

Tema 6. Volumetrías ácido-base

Grupo B. Curso 2024/25

Contenidos

Curvas de valoración.

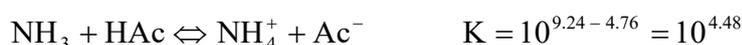
Detección del punto final: indicadores ácido-base.

Error de valoración y selección del indicador.

Aplicaciones

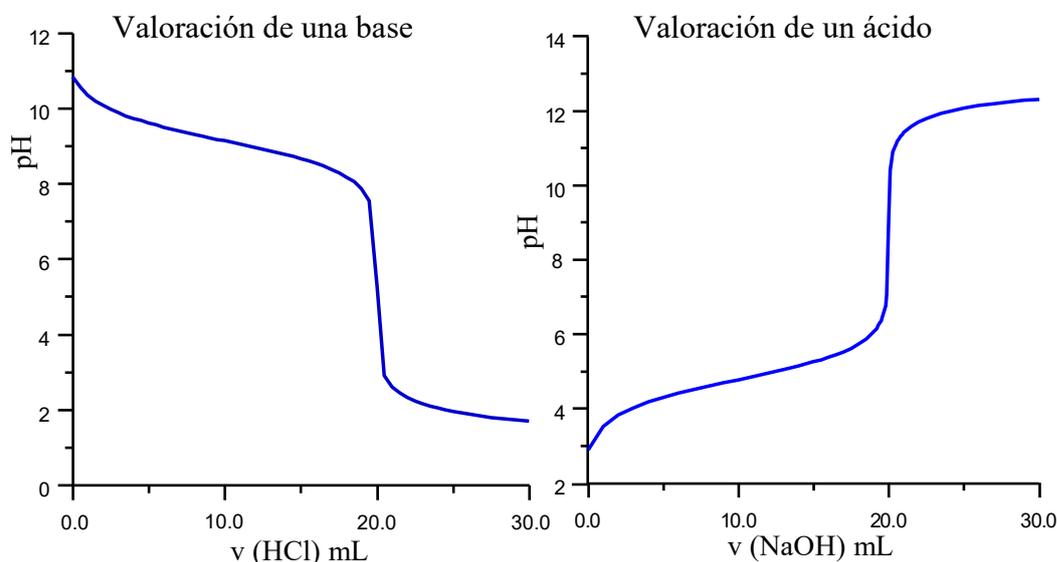
1. Curvas de valoración

La reacción volumétrica en las valoraciones ácido-base es una reacción de transferencia de protones. Para favorecer la cuantitatividad de la reacción se deben utilizar valorantes fuertes. Si comparamos un ácido fuerte (H^+) y un ácido débil (HAc) como valorantes del amoníaco:

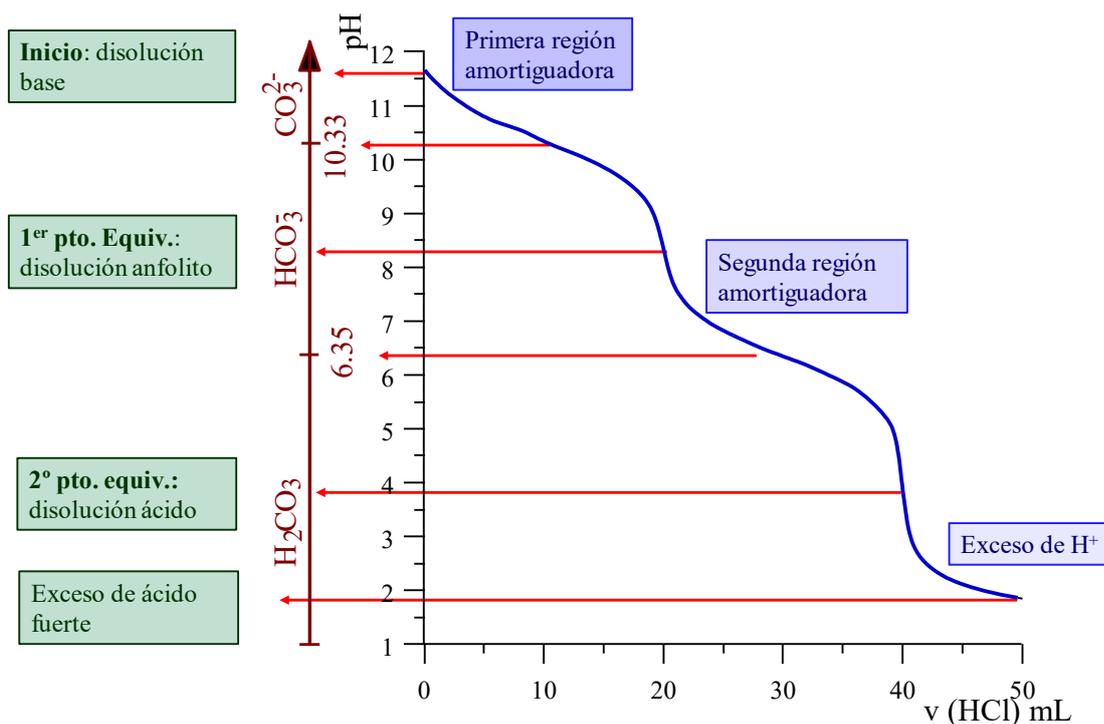


El ácido débil no proporciona una constante suficientemente cuantitativa.

Puede distinguirse entre acidimetrías cuando el valorante es un ácido fuerte (como el HCl) y se valoran sustancias básicas y alcalimetrías, cuando el valorante es una base fuerte (como el NaOH) y se valoran sustancias ácidas. Esta distinción cobra importancia al estudiar las curvas de valoración, pues durante la valoración se modifica el pH de básico a ácido en las acidimetrías y de ácido a básico en las alcalimetrías:



El estudio de las curvas de valoración nos permite comprender el funcionamiento de los métodos volumétricos. En una valoración ácido-base al añadir volúmenes crecientes de valorante se produce una variación gradual del pH de la disolución conforme cambian las especies predominantes. Esto puede estudiarse como un desplazamiento continuo por el diagrama de predominio de la especie valorada. Por ejemplo, en la valoración del carbonato ($\log K_{1-2} = 10.33, 6.35$) con ácido clorhídrico:



En la valoración de carbonato 0.1 M con HCl 0.1 M, inicialmente tenemos una disolución de carbonato y el pH es básico ($\text{pH} = 11.7$); al añadir valorante (HCl) parte del carbonato se protona y se forma HCO_3^- dando lugar a una región amortiguadora de pH alrededor de $\log K_1 = 10.33$; en el primer punto de equivalencia cuando todo el carbonato se ha protonado se ha formado íntegramente el bicarbonato y el pH será el intermedio de su zona de predominio ($\text{pH} = 8.3$); al añadir más valorante se inicia la protonación del bicarbonato dando lugar a la segunda región amortiguada por el sistema bicarbonato/ácido carbónico con pH alrededor de 6.35; cuando se ha protonado estequiométricamente el bicarbonato se forma el ácido carbónico en el segundo punto de equivalencia y el pH estará sobre 3.8; finalmente el exceso de ácido fuerte reduce el pH por debajo de 2. Puede verse como la curva de valoración logarítmica presenta zonas más planas en las regiones amortiguadas donde el pH varía menos al añadir el valorante y saltos en los puntos de equivalencia donde no existe esa amortiguación.

Para obtener matemáticamente la **ecuación de la curva de valoración** exacta, procederemos de la siguiente forma:

- Descripción del sistema: concentraciones iniciales de valorante y valorado y volumen inicial de disolución valorada. Equilibrios que tienen lugar.
- Especies en el equilibrio durante la valoración
- Plantear el balance de cargas y ponerlo en función de la concentración de protones ($h = 10^{-\text{pH}}$)
- Sustituir las concentraciones de valorante y valorados en función de las concentraciones iniciales y del volumen de valorante añadido.
- Despejar el volumen en función de $h = 10^{-\text{pH}}$, para obtener una ecuación de la forma:

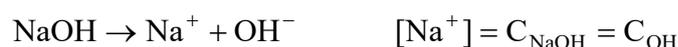
$$v = f(\text{pH})$$

donde v , es el volumen de valorante añadido. En general no es posible obtener una expresión explícita de la forma $\text{pH} = f(v)$.

Con esta ecuación se podrá calcular el volumen de valorante que debe añadirse para conseguir un pH determinado en la disolución valorada, lo que permitirá obtener el volumen final a partir del pH final marcado por el indicador. A continuación veremos algunos ejemplos.

Valoración de un ácido fuerte

Si se considera la valoración de un ácido fuerte (tal como HCl) con una base fuerte (tal como NaOH), como ambas especies son electrolitos fuertes estarán totalmente disociadas:



La reacción volumétrica que tiene lugar durante la valoración es:



y el balance de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

de donde:

$$C_{\text{OH}} + h = \frac{K_w}{h} + C_{\text{H}}$$

A lo largo de la valoración se produce una dilución continua al añadir un volumen de valorante (v) al volumen inicial de valorado (V_o). En este caso se valora el ácido, por lo que las concentraciones diluidas serán:

$$C_{\text{H}}^o \times V_o = C_{\text{H}} \times (V_o + v) \quad C_{\text{H}} = C_{\text{H}}^o \frac{V_o}{V_o + v}$$

y para el valorante:

$$C_{\text{OH}}^o \times v = C_{\text{OH}} \times (V_o + v) \quad C_{\text{OH}} = C_{\text{OH}}^o \frac{v}{V_o + v}$$

Sustituyendo tendremos:

$$C_{\text{OH}}^o \frac{v}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + C_{\text{H}}^o \frac{V_o}{V_o + v}$$

y despejando obtendremos la curva de valoración:

$$v = V_o \frac{C_{\text{H}}^o - \left(h - \frac{K_w}{h} \right)}{C_{\text{OH}}^o + \left(h - \frac{K_w}{h} \right)}$$

Para construir gráficamente la curva de valoración **se resuelve el balance de cargas en función del pH** en los puntos singulares y luego se traza la curva considerando las regiones amortiguadas y el salto en forma de "S" en los puntos de equivalencia. Si no se requiere una

gran exactitud también pueden **aplicarse las ecuaciones simplificadas** de acuerdo al **sistema predominante** en cada punto. Para ello, primero se aplica el **reactivo limitante** a la reacción volumétrica y se resuelve el equilibrio ácido-base resultante.

Problema 1: Dibujar la curva de valoración para la valoración de 25 mL de disolución de HCl 0.10 M con NaOH 0.12 M.

En este ejemplo puede obtenerse directamente una ecuación de segundo grado a partir del balance de cargas, aunque también es adecuado asumir la simplificación de ácido fuerte antes del punto de equivalencia y de base fuerte después. Necesitamos el volumen de equivalencia. Dado que los electrolitos fuertes están disociados como vimos antes, la reacción volumétrica es:



$$n_{\text{H}} = n_{\text{OH}} \rightarrow C_{\text{H}}^{\circ} \times V_0 = C_{\text{OH}}^{\circ} \times v_{\text{eq}} \rightarrow v_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{H}}^{\circ} \times V_0}{C_{\text{OH}}^{\circ}} = \frac{0.10 \times 25}{0.12} = 20.83 \text{ mL}$$

1) **Punto inicial** ($v = 0$): ácido fuerte $[\text{H}^+] = C_{\text{H}}^{\circ} = 0.10 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0.1) = 1.0$

2) **Punto de semiequivalencia:** $v = v_{\text{eq}}/2 = 20.83/2 = 10.42 \text{ mL}$

Calculamos las concentraciones de ácido y base resultantes después de la dilución:

$$C_{\text{H}} = \frac{0.10 \times 25}{25 + 10.42} = 0.0706 \text{ M} \quad C_{\text{OH}} = \frac{0.12 \times 10.42}{25 + 10.42} = 0.0353 \text{ M}$$

La reacción es cuantitativa y antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es el valorante, en este caso la base ($x=C_{\text{OH}}$), por lo tanto:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}} - C_{\text{OH}} = 0.0706 - 0.0353 = 0.0353 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log(0.0353) = 1.45$$

Hay que tener cuidado con el redondeo pues en este punto debe neutralizarse la mitad del ácido.

3) **Punto de equivalencia** ($v=v_{\text{eq}}$). La dilución:

$$C_{\text{H}} = \frac{0.10 \times 25}{25 + 20.83} = 0.0545 \text{ M} \quad C_{\text{OH}} = \frac{0.12 \times 10.42}{25 + 20.83} = 0.0545 \text{ M}$$

Punto estequiométrico ($x=C_{\text{H}}=C_{\text{OH}}$) no hay exceso de ningún reactivo y el producto de la reacción es agua por lo que el $\text{pH} = 7$. En una valoración entre ácido y base fuertes el equilibrio principal es el del agua, por lo tanto, en el punto estequiométrico:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = x \rightarrow K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = x^2 = 10^{-14} \rightarrow x = 10^{-7} \rightarrow \text{pH} = 7.0$$

En este caso, el cálculo del pH alrededor del punto de equivalencia puede verse afectado por el redondeo de las concentraciones.

4) **Punto de exceso de valorante** (por ejemplo $v = 1.5v_{\text{eq}} = 31.24 \text{ mL}$)

Calculamos las concentraciones de ácido y base:

$$C_{\text{H}} = \frac{0.10 \times 25}{25 + 31.24} = 0.0445 \text{ M}$$

$$C_{\text{OH}} = \frac{0.12 \times 31.24}{25 + 31.24} = 0.0667 \text{ M}$$

Después del punto de equivalencia el reactivo limitante es el valorado, en este caso el ácido, y la concentración de base en exceso es:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{OH}} - C_{\text{H}} = 0.0667 - 0.0445 = 0.0222 \text{ M}$$

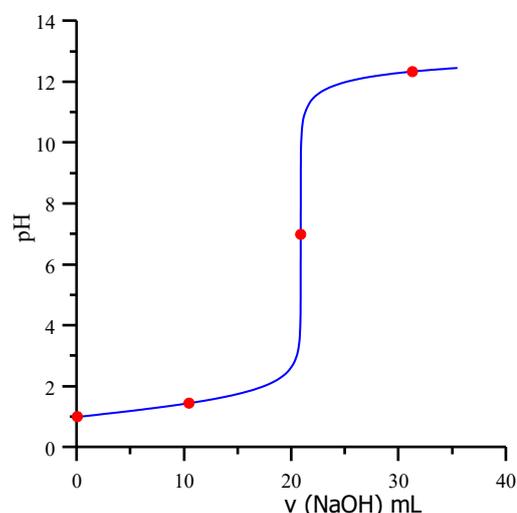
$$\text{pOH} = -\log(0.0222) = 1.65$$

$$\text{pH} = 14 - 1.65 = 12.35$$

O bien:

$$\text{pH} = 14 + \log(0.0222) = 12.35$$

La curva de valoración se muestra en la figura.



Valoración de un ácido débil

Si se considera la valoración de un ácido débil (HA), con una base fuerte (tal como NaOH). El NaOH es un electrolito fuerte:



Y la reacción volumétrica que tiene lugar será:



Además, en disolución acuosa siempre tiene lugar la autoprotólisis del agua:



El balance de cargas será:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Como ya se ha estudiado, para obtener las concentraciones en el equilibrio de las especies del sistema ácido-base en función de h , se utilizan las constantes y el balance de masas. Para un ácido monoprótico:

$$K = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} \rightarrow [\text{HA}] = K[\text{A}^-][\text{H}^+] = K[\text{A}^-]h$$

$$C = [\text{A}^-] + [\text{HA}] = [\text{A}^-] + K[\text{A}^-]h$$

de donde:

$$[\text{A}^-] = \frac{1}{1 + Kh} C \quad \longrightarrow \quad [\text{HA}] = \frac{Kh}{1 + Kh} C$$

Por lo tanto:

$$C_{\text{OH}}^{\circ} \frac{v}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{1}{1 + Kh} C_{\text{HA}}^{\circ} \frac{V_o}{V_o + v}$$

y despejando obtendremos la curva de valoración:

$$v = V_o \frac{\frac{C_{\text{HA}}^{\circ}}{1 + Kh} - \left(h - \frac{K_w}{h} \right)}{C_{\text{OH}}^{\circ} + \left(h - \frac{K_w}{h} \right)}$$

Recordemos que K es la constante de protonación ($K=1/K_a$).

Problema 2: Dibujar la curva de la valoración de 20 mL de disolución de ácido acético 0.05 M ($\text{p}K_a = 4.76$) con NaOH 0.10 M.

La reacción volumétrica:



El volumen de equivalencia:

$$n_{\text{HAc}} = n_{\text{OH}} \rightarrow C_{\text{HAc}}^{\circ} \times V_o = C_{\text{OH}}^{\circ} \times v_{\text{eq}} \rightarrow v_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{HAc}}^{\circ} \times V_o}{C_{\text{OH}}^{\circ}} = \frac{0.05 \times 20}{0.10} = 10.0 \text{ mL}$$

1) **Punto inicial** ($v = 0$): Tenemos una disolución de ácido débil 0.05 M (problema 16, Tema 0):

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \log C_{\text{HAc}}^{\circ}}{2} = \frac{3.74 - \log 0.05}{2} = 3.03$$

Como el $\text{pH} < 6.0$ y $\text{pH} < \text{p}K_a - 1 = 3.76$ consideramos correcto el cálculo.

2) **Punto de semiequivalencia:** $v = v_{eq}/2 = 5$ mL. Calculamos las concentraciones de ácido y base:

$$C_{HAc} = \frac{0.05 \times 20}{20 + 5} = 0.04 \text{ M} \quad C_{OH} = \frac{0.10 \times 5}{20 + 5} = 0.02 \text{ M}$$

Aplicamos el reactivo limitante, antes del punto de equivalencia es el valorante ($x=C_{OH}$). Se formará acetato y quedará ácido acético en exceso:

$$[HAc]_o = C_{HAc} - C_{OH} = 0.04 - 0.02 = 0.02 \text{ M}$$

$$[Ac^-]_o = C_{OH} = 0.02 \text{ M}$$

donde el subíndice "o" se ha puesto para recalcar que es la concentración inicial después de haber tenido lugar la reacción volumétrica cuantitativa. Ahora tenemos que resolver el sistema ácido base formado. Vemos que se ha formado una disolución amortiguadora (problema 20, Tema 0):

$$pH = pK_a + \log \frac{[Ac^-]_o}{[HAc]_o} = pK_a + \log \frac{0.02}{0.02} = pK_a = 4.76$$

Como $[HAc]_o$ y $[Ac^-]_o \gg [H^+]$ y $[OH^-]$ se da por bueno el resultado. Es importante recordar que en el punto de semiequivalencia se ha neutralizado la mitad del ácido y se ha formado igual concentración de base conjugada, por lo tanto el $pH=pK_a$

3) **Punto de equivalencia** ($v = v_{eq} = 10$ mL).

$$C_{HAc} = \frac{0.05 \times 20}{20 + 10} = 0.0333 \text{ M} \quad C_{OH} = \frac{0.10 \times 10}{20 + 10} = 0.0333 \text{ M}$$

Punto de reacción en proporciones estequiométricas. Todo el ácido reacciona con toda la base y no hay exceso de ningún reactivo ($x=C_{HAc}=C_{OH}$). Se forma la base conjugada en igual concentración:

$$[Ac^-]_o = x = 0.0333 \text{ M}$$

Por lo tanto, ahora hemos de resolver un problema de base débil (problema 18, tema 0):

$$pH = \frac{14 + pK_a + \log[Ac^-]_o}{2} = \frac{14 + 4.76 + \log 0.0333}{2} = 8.64$$

Como el $pH > 8.0$ aceptamos la simplificación de no considerar la autoprotólisis del agua y como $pH > pK_a + 1 = 5.76$, nos encontramos claramente en la zona de predominio de la base conjugada y podemos considerarla débil. Aceptamos el resultado.

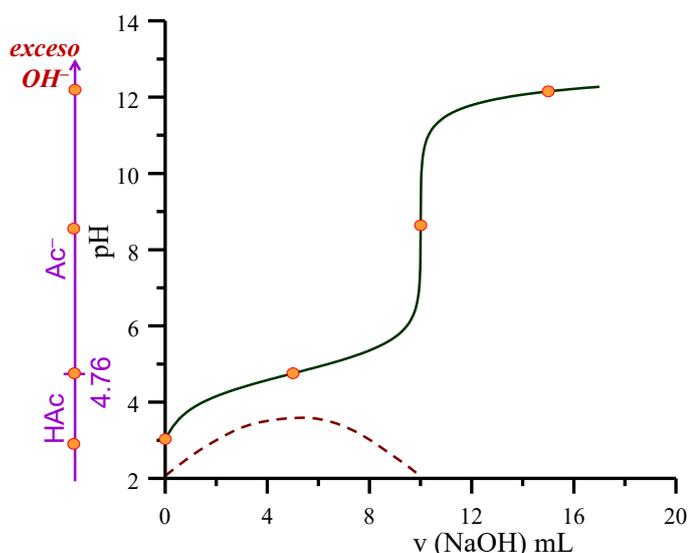
4) **Punto de exceso de valorante** (por ejemplo $v = 1.5v_{eq} = 15$). Podemos hacer la dilución y restar las concentraciones como en el problema anterior, o considerar que en este punto se han añadido 5 mL de base fuerte en exceso, y por lo tanto tenemos una disolución de base fuerte de concentración:

$$[OH^-] = \frac{0.10 \times 5}{20 + 15} = 0.0143$$

$$pOH = 1.8414 \rightarrow pH = 12.16$$

Como el $pH > 8.05$ aceptamos el resultado.

En la figura se muestra la correspondencia en los pH de los puntos singulares y el diagrama de predominio. También se indica la zona amortiguada mediante una línea discontinua.



Como veremos, para que se produzca un salto útil en el punto de equivalencia, al valorar un ácido débil de concentración adecuada, el $pK_a < 7$, y para valorar una base débil $pK_a > 7$.

Valoración de una base débil

Si se considera la valoración de un volumen V_0 una base débil B, por ejemplo NH_3 , de concentración C_B^0 , con un ácido fuerte como HCl. El HCl es un electrolito fuerte:



Y la reacción volumétrica que tiene lugar será:



Además consideramos la autoprotólisis del agua:



El balance de cargas será:

$$[\text{HB}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Considerando como antes el balance de masas de la base tendremos, la hidrólisis del agua y la dilución:

$$\frac{Kh}{1 + Kh} C_B^0 \frac{V_0}{V_0 + v} + h = \frac{K_w}{h} + C_H^0 \frac{v}{V_0 + v}$$

Finalmente:

$$v = V_0 \frac{\frac{Kh}{1 + Kh} C_B^0 + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)}{C_H^0 - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)}$$

Valoración de la base de un ácido diprótico

Se estudiará ahora la valoración de una base de un sistema diprótico, como el carbonato ($\text{p}K_{a1} = 6.35$ y $\text{p}K_{a2} = 10.33$), en concentración inicial C_B^0 y volumen V_0 , con una disolución de ácido fuerte, como HCl en concentración C_H^0 . La base se habrá añadido como sal sodica por ejemplo (en el caso del carbonato Na_2CO_3). Los electrolitos fuertes se disocian:



Las reacciones que tienen lugar al valorar la base son las siguientes:



El balance de cargas es:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{HB}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Recordemos que (ver Tema 0 páginas 20-22):

$$[\text{B}^{2-}] = \frac{1}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_B \quad \text{y} \quad [\text{HB}^-] = \frac{\beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_B$$

Sustituyendo:

$$2C_B + h = \frac{K_w}{h} + \frac{2 + \beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_B + C_H$$

Teniendo en cuenta la dilución:

$$2C_B^0 \frac{V_0}{V_0 + v} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{2 + \beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_B^0 \frac{V_0}{V_0 + v} + C_H^0 \frac{v}{V_0 + v}$$

Despejando:

$$v = V_0 \frac{\left(2 - \frac{2 + \beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2}\right) C_B^0 + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)}{C_H^0 - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)}$$

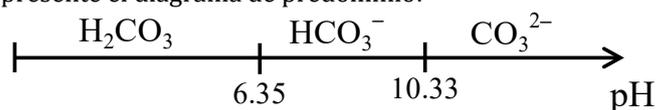
Problema 3: Dibujar la curva de valoración para la valoración de 10 mL de disolución de carbonato sódico 0.10 M con HCl 0.10 M.

El volumen de equivalencia de la primera protonación será:

$$v_{\text{eq1}} = \frac{C_B^0 \times V_0}{C_H^0} = \frac{0.10 \times 10}{0.10} = 10.0 \text{ mL}$$

En este caso tendremos seis puntos característicos situados cada medio volumen de equivalencia: 0, 5, 10, 15, 20 y 25 mL

1) **Punto inicial** ($v=0$): El problema es una disolución de carbonato 0.1 M ($\text{pK}_{a2}=10.33$). Es interesante tener presente el diagrama de predominio:



Trataremos el carbonato como una base débil:

$$\text{pH} = \frac{14 + \text{pK}_a + \log[\text{CO}_3^{2-}]_0}{2} = \frac{14 + 10.33 + \log 0.1}{2} = 11.67$$

Vemos que el pH está claramente dentro de su zona de predominio y es mayor de 8.0, luego aceptamos el resultado.

2) **Punto de semiequivalencia:** $v = v_{\text{eq}}/2 = 5 \text{ mL}$

Desde que iniciamos la adición de la base hasta el primer punto de equivalencia tiene lugar la reacción:



Reactivo limitante el valorante y se forma una disolución amortiguadora carbonato/bicarbonato. En punto de semiequivalencia se ha valorado la mitad del carbonato y se ha formado la cantidad equivalente de bicarbonato:

$$[\text{CO}_3^{2-}]_0 = [\text{HCO}_3^-]_0 = 0.0333 \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = \text{pK}_{a2} = 10.33$$

Las de H^+ y OH^- son pequeñas en relación a las del sistema amortiguador y se acepta el resultado.

3) **Punto de equivalencia** ($v = v_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$). En este punto se ha protonado completamente el carbonato formándose bicarbonato que es una especie intermedia anfótera (problema 23 Tema 0), luego:

$$[\text{HCO}_3^-]_0 = 0.05 \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = \frac{6.35 + 10.33}{2} = 8.34$$

Como la concentración de bicarbonato es significativamente mayor que la de H^+ y OH^- consideramos correcto el resultado

4) **Segundo punto de semiequivalencia:** $v = 3/2 v_{\text{eq}} = 15 \text{ mL}$

Desde el primer punto de equivalencia al segundo tiene lugar la reacción:



Para obtener las concentraciones puede partirse del último punto de equivalencia, donde el valorado se encuentra todo como bicarbonato y el ácido añadido hasta el punto de equivalencia se ha consumido completamente, por lo que las concentraciones iniciales serán:

$$C_{\text{HCO}_3} = \frac{C_{\text{CO}_3}^0 \times V_0}{V_0 + v} \quad C_{\text{H}} = \frac{C_{\text{H}}^0 \times (v - v_{\text{eq}})}{V_0 + v}$$

En el punto de semiequivalencia obtendríamos: $C_{\text{HCO}_3} = 0.04 \text{ M}$ y $C_{\text{H}} = 0.02 \text{ M}$. Al aplicar el reactivo limitante se observa que se habrá protonado la mitad del bicarbonato y formado la misma cantidad de ácido carbónico. El pH de este tampón será:

$$[\text{HCO}_3^-]_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3]_0 = 0.02 \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = \text{pK}_{a1} = 6.35$$

5) **Segundo punto de equivalencia** ($v = 2v_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$)

Todo el carbonato se ha protonado y se ha formado ácido carbónico con una concentración:

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{CO}_3}^0 \times V_0}{V_0 + v} = \frac{0.10 \times 10}{10 + 20} = 0.0333 \text{ M}$$

Su $\text{pK}_{a1} = 6.35$ por lo que consideraremos que es un ácido débil:

$$\text{pH} = \frac{6.35 - \log(0.0333)}{2} = 3.99$$

Se acepta pues $\text{pH} < 6.0$ y $\text{pH} < 5.35$

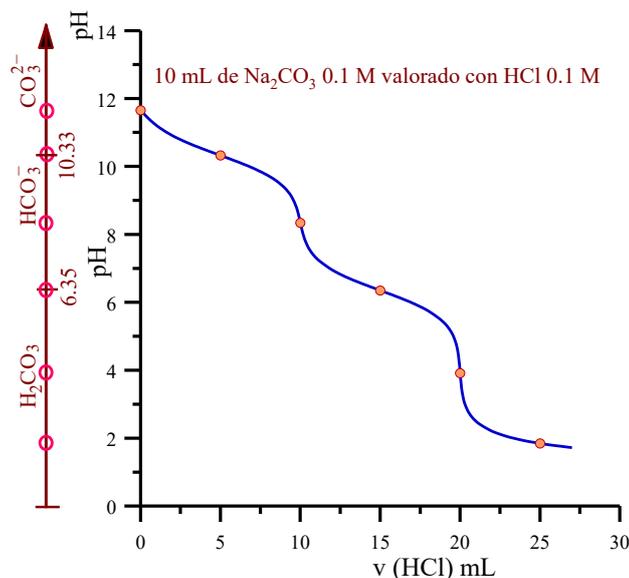
6) **Punto de exceso de valorante:** ($v = 5/2v_{\text{eq}} = 25 \text{ mL}$)

Se ha añadido un exceso de **ácido fuerte** igual a un volumen de semiequivalencia, 5 mL:

$$[\text{H}^+] = \frac{0.1 \times 5}{10 + 25} = 0.0143 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0.0143) = 1.85$$

La curva de valoración se muestra en la figura.



El primer salto se encuentra entre dos disoluciones amortiguadoras y para que pueda utilizarse con un indicador químico debe cumplirse que:

$$\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} > 5$$

En este caso $\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} = 10.33 - 6.35 = 3.98$ y el salto no sería suficiente para que el indicador vire de forma rápida, sin embargo, sí suele utilizarse por su utilidad analítica en la determinación de mezclas carbonato/bicarbonato.

Valoración de un ácido poliprótico

Veamos la valoración de un ácido poliprótico como el fosfórico ($pK_{a1} = 2.15$ $pK_{a2} = 7.20$ y $pK_{a3} = 12.38$), en concentración inicial $C_{H_3A}^o$ y volumen V_o , con una disolución de base fuerte, como NaOH en concentración C_{OH}^o . El balance de cargas será:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + 3[A^{3-}] + 2[HA^{2-}] + [H_2A^-]$$

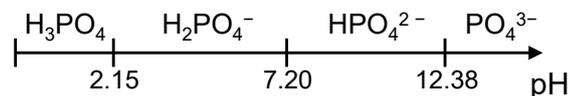
de donde:

$$C_{OH}^o \frac{v}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{3 + 2\beta_1 h + \beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} C_{H_3A}^o \frac{V_o}{V_o + v}$$

operando y despejando:

$$v = V_o \frac{\frac{3 + 2\beta_1 h + \beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} C_{H_3A}^o - \left(h - \frac{K_w}{h} \right)}{C_{OH}^o + \left(h - \frac{K_w}{h} \right)}$$

Problema 4: Dibujar la curva de valoración para la valoración de 10 mL de disolución de ácido fosfórico 0.1 M con NaOH 0.10 M.



El volumen del primer punto de equivalencia es $v_{eq} = 10.0$ mL.

1) **Punto inicial** ($v = 0$): Tenemos una disolución de ácido fosfórico 0.1 M ($pK_a = 2.15$), si lo consideramos como un ácido débil monoprótico:

$$pH = \frac{2.15 - \log(0.10)}{2} = 1.58$$

El ácido se comportará como monoprótico pues predomina el H_3PO_4 , pero no es débil pues $pH > 1.15$, luego lo trataremos como moderadamente fuerte (problema 16 Tema 0):

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \quad K_{a1} = 10^{-2.15} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

$$x^2 + 10^{-2.15} x - 0.1 \times 10^{-2.15} = 0 \quad \rightarrow \quad x = h = 0.0233 \text{ M} \quad \rightarrow \quad pH = 1.63$$

También puede resolverse a partir del balance de cargas considerando solo la primera disociación y eliminando el OH^- :

$$h = \frac{1}{1 + Kh} C_{HA} \quad \rightarrow \quad 10^{2.15} h^2 + h - 0.1 = 0 \quad \rightarrow \quad pH = 1.63$$

2) **Punto de semiequivalencia:** ($v = v_{eq}/2 = 5$ mL)

En este punto se ha valorado la mitad del ácido fosfórico y se ha formado una disolución amortiguadora:

$$[H_3PO_4]_o = [H_2PO_4^-]_o = 0.0333 \text{ M} \quad \rightarrow \quad pH = pK_{a1} = 2.15$$

Como la concentración de protones es cercana a la concentración del tampón, un resultado más exacto puede obtenerse de la constante de acidez pues el pH es ácido (problema 21 Tema 0):

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \quad K_{a1} = 10^{-2.15} = \frac{x(0.0333 + x)}{0.0333 - x} \quad \rightarrow \quad pH = 2.29$$

También puede resolverse con el balance de cargas:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-]$$

Estamos en medio ácido luego despreciamos el OH^- :

$$0.0333 + h = \frac{0.0666}{1 + Kh} \rightarrow \text{pH} = 2.29$$

3) **Punto de equivalencia** ($v = v_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$). Se neutraliza completamente el primer proton formandos dihidrogeno fosfato, una especie intermedia luego:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_o = 0.05 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = \frac{2.15 + 7.20}{2} = 4.68$$

Como la concentración de especie intermedia es significativamente mayor que la de H^+ y OH^- , consideramos correcto el resultado

4) **Segundo punto de semiequivalencia**: ($v = 3/2v_{\text{eq}} = 15 \text{ mL}$). Se forma una disolución amortiguadora $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_o = [\text{HPO}_4^{2-}]_o = 0.02 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a2} = 7.20$$

5) **Segundo punto de equivalencia** ($v = 2v_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$). En este punto se ha formado la especie intermedia hidrógenofosfato:

$$[\text{HPO}_4^{2-}]_o = 0.0333 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = \frac{7.20 + 12.38}{2} = 9.79$$

6) **Tercer punto de semiequivalencia** ($v = 5/2v_{\text{eq}} = 25 \text{ mL}$). Disolución amortiguadora:

$$[\text{HPO}_4^{2-}]_o = [\text{PO}_4^{3-}]_o = 0.0143 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a3} = 12.38$$

En este caso la concentración de OH^- es mayor que la de las especies del tampón, por lo que debemos resolver el equilibrio de basicidad pues estamos en medio básico (problema 19 Tema 0):

$$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^- + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{(0.0143 + x)x}{0.0143 - x} = 10^{14-12.38} = 10^{-1.62}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 0.00479 \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 2.13 \rightarrow \text{pH} = 14 - 2.13 = 11.87$$

También podría haberse resuelto el balance de cargas, sin considerar $[\text{H}^+]$:

$$0.0143 = \frac{10^{-14}}{h} + \frac{0.0286}{1 + 10^{12.38}h} \rightarrow \text{pH} = 11.87$$

7) **Tercer punto de equivalencia** ($v = 3v_{\text{eq}} = 30$)

Todo el ácido fosfórico se ha transformado en fosfato:

$$[\text{PO}_4^{3-}]_o = 0.0250 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = \frac{14 + 12.38 - 1.60}{2} = 12.39$$

Como $\text{pH} < 12.38 + 1$, la base es fuerte, resolvemos K_b :

$$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{x^2}{0.025 - x} = 10^{-1.62} \rightarrow \text{pOH} = 1.82 \rightarrow \text{pH} = 12.18$$

Si resolvemos el balance de cargas:

$$0.025 = \frac{10^{-14}}{h} + \frac{0.025}{1 + 10^{12.38}h} \rightarrow \text{pH} = 12.18$$

4) **Exceso de valorante** ($v = 7/2v_{\text{eq}} = 35 \text{ mL}$)

El exceso de base será:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \times 5}{10 + 35} = 0.0111 \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 1.95 \rightarrow \text{pH} = 12.05$$

Se obtiene un pH inferior al anterior, lo que no tiene sentido. No se puede despreciar el fosfato y debemos resolver el equilibrio. Tenemos una mezcla de fosfato y OH^- :

$$[\text{PO}_4^{3-}]_o = 0.0222 \text{ M} \quad [\text{OH}^-]_o = 0.0111 \text{ M}$$

y resolviendo el equilibrio de basicidad:

$$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$$

$$K_b = \frac{x(0.0111 + x)}{0.0222 - x} = 10^{-1.62}$$

$$x = 0.0114$$

Como:

$$[\text{OH}^-] = 0.0111 + x$$

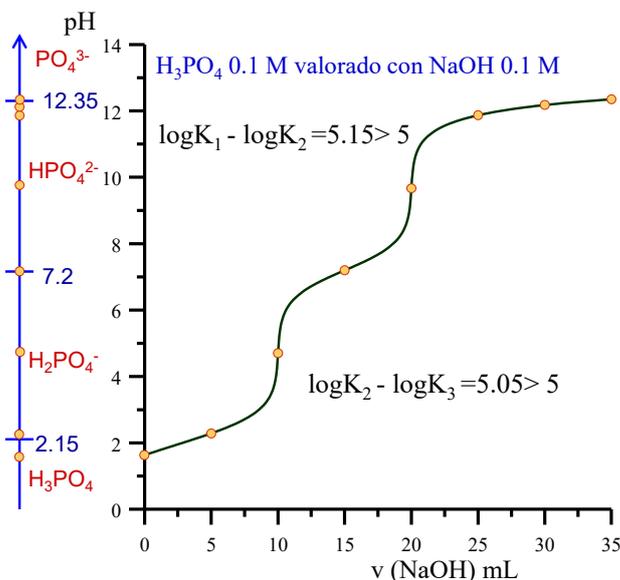
$$[\text{OH}^-] = 0.0111 + 0.0114 = 0.0225 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 1.65 \quad \text{pH} = 12.35$$

Vemos que el fosfato contribuye significativamente a la concentración final de OH^- . El mismo resultado puede obtenerse mediante el balance de cargas:

$$0.0333 = \frac{10^{-14}}{h} + \frac{0.0222}{1 + 10^{12.38}h} \rightarrow \text{pH} = 12.35$$

La figura muestra la curva de valoración. Vemos que incluso los resultados obtenidos mediante el método más aproximado dan una estimación adecuada de la forma de la curva. Y podemos relacionar fácilmente los resultados con los puntos del diagrama de predominio:



Valoración de la mezcla de dos ácidos

Supongamos una disolución que contiene los ácidos monopróticos HA y HB. En la valoración con una base fuerte como NaOH , el balance de cargas será:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{B}^-]$$

de donde:

$$C_{\text{OH}}^{\circ} \frac{v}{V_0 + v} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{C_{\text{HA}}^{\circ}}{1 + K_A h} \frac{V_0}{V_0 + v} + \frac{C_{\text{HB}}^{\circ}}{1 + K_B h} \frac{V_0}{V_0 + v}$$

operando y despejando:

$$v = V_0 \frac{\frac{C_{\text{HA}}^{\circ}}{1 + K_A h} + \frac{C_{\text{HB}}^{\circ}}{1 + K_B h} - \left(h - \frac{K_w}{h} \right)}{C_{\text{OH}}^{\circ} + \left(h - \frac{K_w}{h} \right)}$$

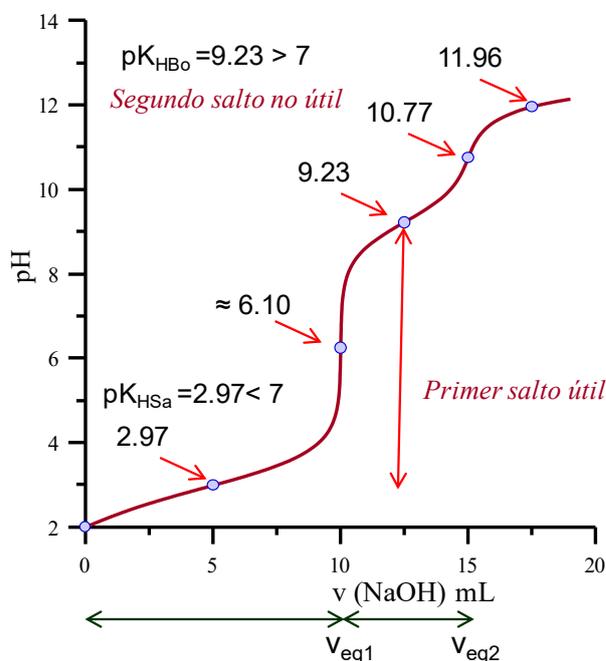
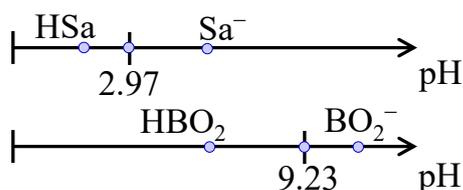
Al trazar la curva debe tenerse en cuenta que habrá dos volúmenes de equivalencia, uno para cada ácido.

Problema 5: Dibujar la curva de valoración de 10 mL de una mezcla que es 0.10 M en ácido salicílico ($pK_a = 2.97$) y 0.05 M en ácido bórico ($pK_a = 9.23$) si utilizamos NaOH 0.10 M como valorante.

El ácido salicílico es el más fuerte y se valorará primero con un volumen de equivalencia de $v_{eq1}=10$ mL. El ácido bórico es un ácido débil y se valorará en segundo lugar necesitando 5 mL para su neutralización, por lo que $v_{eq2} = 10 + 5 = 15$ mL.

A continuación se muestran los diagramas de predominio de ambos ácidos y la curva de valoración. En el primer punto de equivalencia se tiene una mezcla de (HBO_2) y la base débil (Sa^-) y el pH está alrededor de la media de los pK_{as} , (Tema 0, problema 25):

$$pH \cong \frac{2.97 + 9.23}{2} = 6.10$$



El primer salto está acotado por las disoluciones amortiguadoras de los dos ácidos por lo que está definido por la diferencia de las constantes:

$$pK_{aBórico} - pK_{aSalicílico} = 9.23 - 2.97 = 6.26 > 5$$

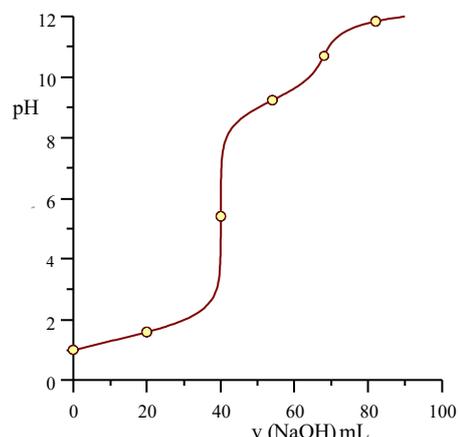
Este salto es adecuado para utilizarlo en la determinación del ácido salicílico pues para poder valorar el ácido más fuerte la diferencia entre los pK_{as} debe ser superior a 5 y el pK_a del ácido fuerte < 7 . Sin embargo, el ácido bórico no podrá ser determinado utilizando indicadores químicos pues $pK_a = 9.23 > 7$.

Problema 6: Determina a cuál de las siguientes valoraciones corresponde la figura que se muestra:

- (a) 20 mL de ácido maleico ($pK_{a1}=1.9$, $pK_{a2}= 6.2$) 0.1 M con NaOH 0.05 M
- (b) 20 mL de HCl 0.1 M y 0.07 M de amonio ($pK_a=9.24$) con NaOH 0.05 M.

En la figura se observan dos saltos con los siguientes puntos singulares

- $v=20$ mL $pH \approx 1.7-1.9$ $v \approx 55$ mL $pH \approx 9.2$
- $v=40$ mL $pH \approx 5.4$ $v \approx 70$ mL $pH \approx 10.4$



Por lo tanto debe ser la opción (b) pues el segundo punto de equivalencia no es el doble que el primero lo que ocurre en los ácidos dipróticos. Veamos los puntos singulares de cada sistema sobre sus diagramas de predominio:

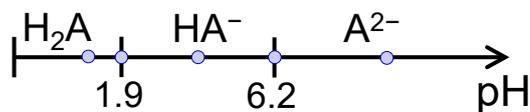
(a) ácido maleico: $v_{eq1}=40$ mL $v_{eq2}=40+40=80$ mL

$v_{eq1}/2=20$ mL $pH \approx 1.9$

$v_{eq1}=40$ mL $pH \approx 4.05$

$(v_{eq1}+v_{eq2})/2=60$ mL $pH \approx 6.2$

$v_{eq2}=80$ mL $pH=(14+6.2+\log(0.02))/2=9.25$



(b) HCl 0.1 M + NH_4^+ 0.07 M $v_{eq1}=40$ mL, $v_{eq2}=40+28=68$ mL

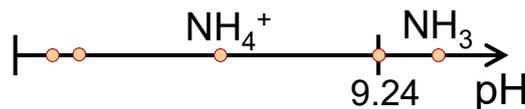
$v=0$ HCl $pH=1.0$

$v_{eq1}/2=20$ mL HCl $pH \approx -\log(0.025)=1.6$

$v_{eq1}=40$ mL NH_4^+ $pH=(9.24-\log(0.023))/2=5.44$

$(v_{eq1}+v_{eq2})/2=54$ mL NH_4^+/NH_3 $pH=9.24$

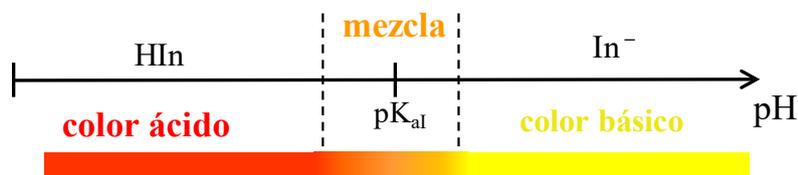
$v_{eq2}=40+28=68$ mL NH_3 $pH=(14+9.24+\log(0.016))/2=10.7$



Por lo tanto la curva de valoración corresponde al caso (b) como demuestran los volúmenes en los puntos de equivalencia y el pH de la segunda semiequivalencia donde se forman los sistemas amortiguadores de pH 6.2 en (a) y 9.24 en (b).

2. Detección del punto final: indicadores ácido-base.

Los indicadores químicos utilizados en las valoraciones ácido-base son colorantes orgánicos con comportamiento ácido-base, cuyas especies ácida y básica poseen colores distintos fácilmente distinguibles entre sí:



De forma que una variación brusca en el pH puede ponerse de manifiesto por el cambio de color de la disolución. Existe una amplia gama de indicadores con valores de pK_a que cubren toda la escala de acidez.

Para estudiar el intervalo de viraje conviene distinguir entre:

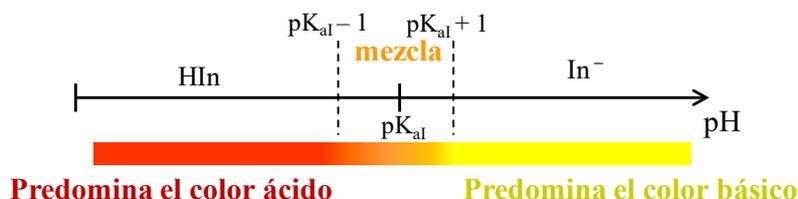
- Indicadores bicolor: en los que ambas especies poseen un color apreciable
- Indicadores monocolor: en los que sólo una de las especies ácido-base posee color y el viraje depende de la concentración de indicador.

De forma general, para un **indicador bicolor** con dos colores de igual intensidad, se acepta que un color predomina sobre el otro si la concentración de la especie que lo produce es igual o superior a 10 veces la concentración de la otra especie coloreada. Por ello, se conoce como **intervalo de viraje** a la zona de pH en la cual ningún color predomina claramente pues el cociente de las concentraciones está entre 0.1 y 10:

$$\frac{1}{10} \leq \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq 10$$

Extremo ácido $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10}$ $\frac{K_{\text{al}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{10}$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{al}} - 1$

Extremo básico $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10$ $\frac{K_{\text{al}}}{[\text{H}^+]} = 10$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{al}} + 1$

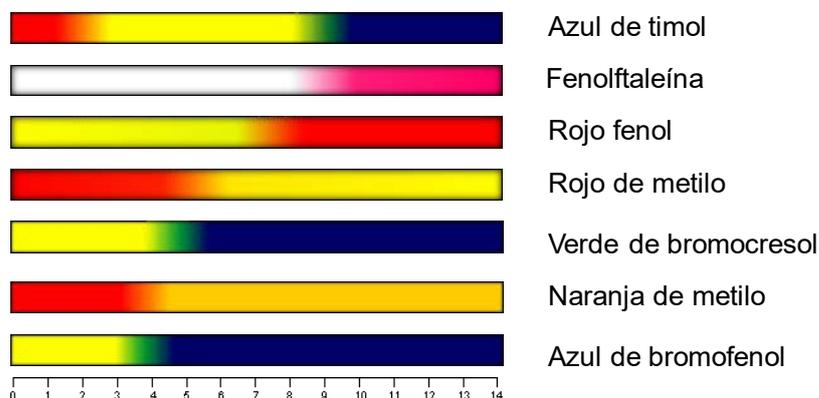


Por lo tanto, en los saltos de las valoraciones se requiere un cambio brusco de al menos dos unidades de pH para que el indicador cambie de color de forma instantánea con una gota de valorante:

$$\text{pH} \equiv \text{p}K_{\text{al}} \pm 1 =$$

Algunos ejemplos de indicadores ácido base son:

Nombre comercial	Intervalo	Color ácido-básico
Naranja de metilo	3.1 - 4.4	Rojo-amarillonaranja
Verde de bromocresol	4.0 - 5.6	Amarillo-azul
Rojo de metilo	4.4 - 6.2	Rojo-amarillo
Rojo fenol	6.4 - 8.0	Amarillo-rojo
Fenolftaleína	8.0 - 10.0	Incoloro-violeta
Genérico bicolor	$\text{p}K_{\text{al}} \pm 1$	----



3. Error de valoración. Selección del indicador.

Idealmente, el indicador elegido debería virar en el punto de equivalencia, sin embargo, en la práctica, el punto final y el punto de equivalencia no coinciden exactamente y se produce un error asociado al indicador. Cuando se valora el analito con una disolución patrón:

$$E_r (\%) = \frac{V_{pf} - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100$$

donde v_{eq} es el volumen de valorante en el punto de equivalencia y v_{pf} el volumen de valorante en el punto final, instante de la valoración en el que se produce el viraje. Para calcular el error de valoración se procede como sigue:

- Determinar el volumen en el punto de equivalencia.
- Determinar el pH de viraje del indicador elegido en el punto final según se valore un ácido ($pH_{pf} = pK_{aI} + 1$) o una base ($pH_{pf} = pK_{aI} - 1$)
- Determinar volumen del punto final a partir de la curva de valoración $v = f(pH)$.
- Calcular el error de valoración.

Extensión de los saltos

Dado que un indicador necesita dos unidades de pH para completar el cambio de color, si se quieren errores de valoración pequeños, el salto de las curvas de valoración debe contar con dos o más unidades de pH dentro de la zona de errores entre -1% y $+1\%$. Esta zona se encuentra entre un pH antes del punto de equivalencia donde falta por valorar el 1% de la concentración de analito y un pH después donde se ha añadido un exceso de 1% de valorante. Para la **valoración de un ácido fuerte con una base fuerte**, el pH de esos dos puntos será:

$$-1\% \quad \text{queda un 1\% de ácido fuerte: } pH_{-1\%} = -\log(0.01C_{eq}) = 2 + pC_{eq}$$

$$+1\% \quad \text{exceso de base fuerte: } pH_{+1\%} = 14 - pOH = 14 + \log(0.01C_{eq}) = 12 - pC_{eq}$$

$$\text{Y el salto será: } Salto = pH_{+1\%} - pH_{-1\%} = 10 - 2 \times pC_{eq} > 2$$

$$\text{Finalmente: } pC_{eq} < 4$$

donde C_{eq} es la concentración total de ácido en el punto de equivalencia. Por ejemplo, si esta concentración es de 0.1 M, el salto sería de aproximadamente 8 unidades. Por otra parte, para obtener un salto mayor de 2 unidades de pH, considerando que las concentraciones iniciales son iguales y que la dilución por tanto es de 1/2, tendremos que $C_H^0 > 0.0002 \text{ M}$.

Calculemos el salto en la valoración de una **base débil** con un ácido fuerte:



Antes del punto de equivalencia se tiene un sistema amortiguador, si aplicamos la ecuación simplificada, cuando queda un 1% de base sin valorar:

$$pH_{-1\%} = pK_a + \log \frac{[B^-]_o}{[HB]_o} = pK_a + \log \frac{0.01C_{eq}}{0.99C_{eq}} \cong pK_a - 2$$

Y cuando se ha añadido y 1% de exceso de ácido:

$$pH_{+1\%} = -\log(0.01C_{eq}) = 2 + pC_{eq}$$

$$\text{y el salto será: } Salto = pH_{-1\%} - pH_{+1\%} = pK_a - 2 - 2 - pC_{eq} > 2$$

$$\text{Finalmente: } \log K_v = \log K = pK_a > 6 + pC_{eq}$$

En este caso, la reacción volumétrica es la protonación de la base. Si consideramos que $C_{\text{HCl}}^{\circ} = C_{\text{B}}^{\circ} = 0.2 \text{ M}$ tendremos que $C_{\text{eq}} = 0.1 \text{ M}$ y $\log K_v = \log K = pK_a > 7$

En la valoración de un **ácido débil**, como la reacción volumétrica es la neutralización del ácido (la inversa de la de basicidad):

$$\log K_v = 14 - pK_a > 6 + pC_{\text{eq}}$$

Por lo tanto, para $C_{\text{eq}} = 0.1 \text{ M}$, $\log K_v > 7$ y $pK_a < 7$.

Esto quiere decir que si $pK_a = 7$ se podrá valorar una disolución de ácido de concentración mínima en el punto de equivalencia de 0.1 M. Si $pK_a < 7$ la concentración podrá ser menor, pero siempre con el límite de 10^{-4} M que es la concentración mínima para un ácido fuerte (los ácidos débiles aumentan su grado de disociación al disminuir la concentración y tienden a comportarse como ácidos fuertes).

Si valoramos **dos ácidos débiles** en el primer salto, se pasa de la disolución amortiguadora del ácido más fuerte (HA) a la del más débil (HB). Si suponemos que ambos ácidos tienen igual concentración:

$$pH_{-1\%} = pK_{a\text{HA}} + \log \frac{0.99C_{\text{HAeq}}}{0.01C_{\text{HAeq}}} \cong pK_{a\text{HA}} + 2$$

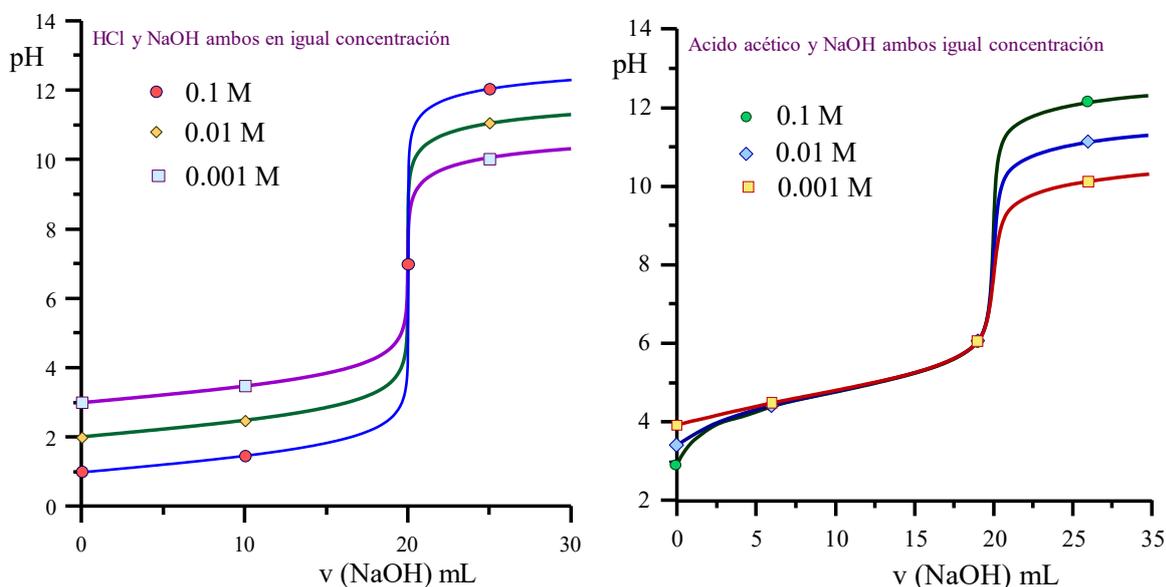
$$pH_{+1\%} = pK_{a\text{HB}} + \log \frac{0.01C_{\text{HBeq}}}{0.99C_{\text{HBeq}}} \cong pK_{a\text{HB}} - 2$$

y el salto será: $Salto = pH_{+1\%} - pH_{-1\%} = pK_{a\text{HB}} - 2 - pK_{a\text{HA}} - 2 > 2$

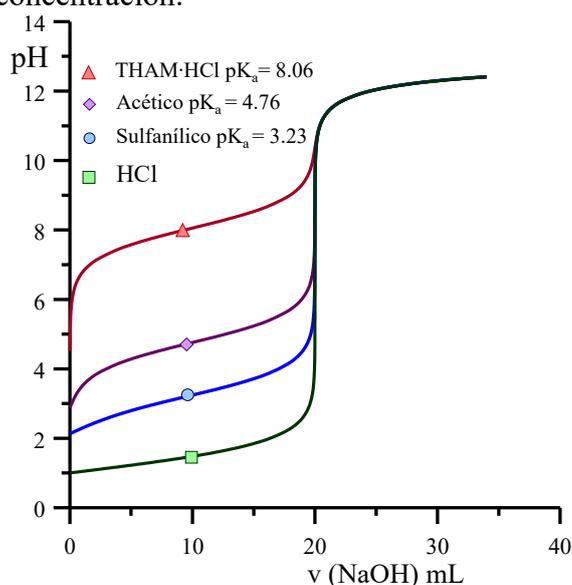
luego: $pK_{a\text{HB}} - pK_{a\text{HA}} > 6$

Sin embargo, es común aceptar diferencias >5 , aunque ello suponga asumir un intervalo de errores algo mayor del 1%, por la dificultad de encontrar sistemas múltiples con curvas de valoración adecuadas. Para sistemas polipróticos, se obtiene una ecuación similar para los saltos que tienen lugar entre dos sistemas amortiguadores.

El efecto de la concentración en la valoración de un ácido fuerte y un ácido débil se muestra en las siguientes figuras:



En la figura siguiente se muestra el efecto del pK_a en la valoración de distintos ácidos 0.1 M con NaOH de igual concentración:



Puede verse que el salto es más pronunciado cuanto más pequeño es el pK_a , esto es cuanto más fuerte es el ácido dado que el punto de semiequivalencia está marcado por el pK_a . Si se utilizase una base débil como valorante, el punto en exceso estaría marcado por el pK_a de la base (se formaría el tampón característico del valorante) y el salto se acortaría aún más. Por ello, las valoraciones ácido-base utilizan valorantes fuertes.

Resumiendo, la extensión de los saltos de las curvas de valoración depende de la concentración y de la constante de la reacción volumétrica.

Selección del indicador

Para elegir el indicador más apropiado, debe considerarse:

- si se valora un ácido o una base
- la fuerza del sistema ácido-base
- el pH de viraje del indicador

Cuando se **valora un ácido** el indicador se hallará inicialmente en su forma ácida y el punto final estará señalado por la aparición súbita del color de la forma básica (cuando $[In^-] = 10 \times [HIn]$). Como durante la valoración el pH aumenta, el pH final se producirá en el extremo básico del indicador (genéricamente en $pH = pK_{aI} + 1$).

Cuando se **valora una base** el indicador se hallará inicialmente en su forma básica, de manera que el punto final se verá señalado por la aparición súbita del color de la forma ácida (cuando $[HIn] = 10 \times [In^-]$). Durante la valoración el pH disminuye y el pH final será el extremo ácido del indicador (de forma genérica $pH = pK_{aI} - 1$).

Para que el cambio de color sea instantáneo, el pH de viraje del indicador seleccionado debe incluirse en la **zona del salto** de la curva de valoración, y preferiblemente hallarse **cercano al punto de equivalencia**. Por ello, para seleccionar el indicador debemos recordar que:

- En la **valoración de ácidos y bases fuertes** en concentración > 0.01 M, el salto abarca varias unidades de pH alrededor de $\text{pH} = 7$, por lo que se podrá elegir indicadores que viren en zona ácida o básica, $4 < \text{pH} < 10$.
- En la **valoración de un ácido débil**, el salto será más corto y el pH del punto de equivalencia será básico (puesto que corresponde a una disolución de su base conjugada), por lo que deberá utilizarse un indicador que vire en la zona básica.
- En la **valoración de una base débil**, el pH del punto de equivalencia será ácido (puesto que corresponde a una disolución de su ácido conjugado), por lo que deberá utilizarse un indicador que vire en la zona ácida.

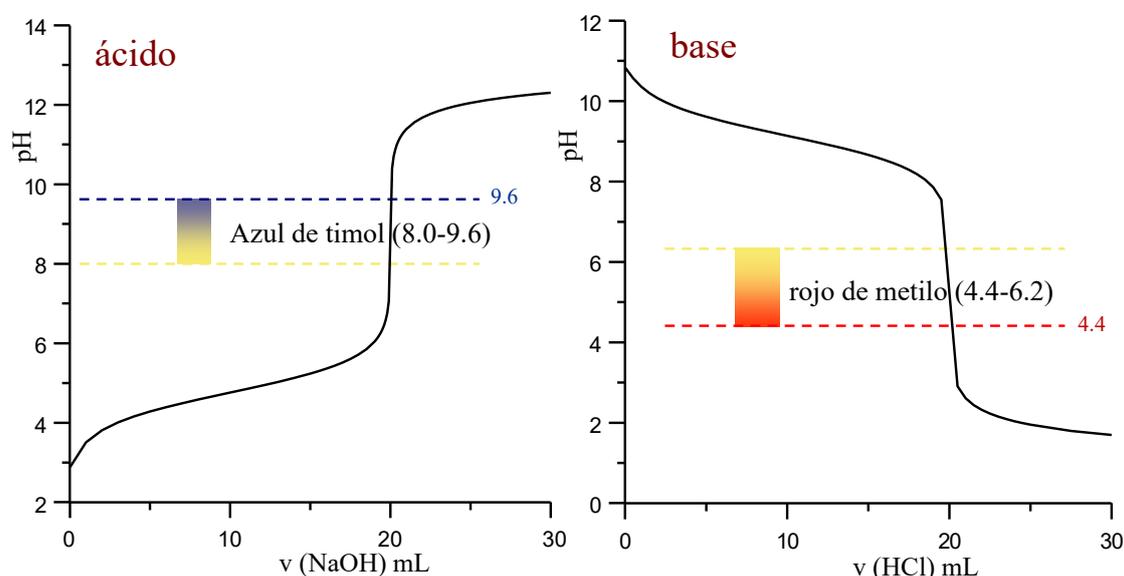
Problema 7: Selecciona el indicador más adecuado entre azul de timol (8.0-9.6) y rojo de metilo (4.4-6.2) y determina el pH en el punto final en la valoraciones siguientes:

(a) Valoración de 20 mL de ácido acético 0.1 M con NaOH 0.1 M

(b) Valoración de 20 mL de borato sódico 0.1 M con HCl 0.1 M

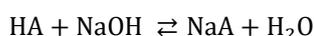
(a) Se valora un ácido con una base, en el punto final el pH será básico pues predomina la base conjugada del ácido, en este caso el acetato con un $\text{pH} \approx 8.7$, por ello el mejor indicador es el que vira en la zona básica, el azul de timol y el pH en el punto final será $\text{pH}_{\text{pf}} = 9.6$, el extremo básico del intervalo de viraje, pues durante la valoración el pH aumenta.

(b) Se valora una base con un ácido, en el punto de equivalencia el pH será ácido pues se ha formado el ácido bórico y el $\text{pH} \approx 5.3$, por ello el indicador más adecuado es el rojo de metilo y el pH en el punto final será $\text{pH}_{\text{pf}} = 4.4$, el extremo ácido intervalo de viraje, pues durante la valoración el pH disminuye.



Problema 8: Se valoran 50 mL de ácido fórmico 0.1 M ($\text{pK}_a = 3.75$) con NaOH 0.2 M. Calcula el error del indicador cometido utilizando fenolftaleína cuyo intervalo de viraje es (8.0 - 10.0)

La reacción de valoración será:



El volumen de equivalencia es:

$$v_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{HA}}^0 \times V_0}{C_{\text{OH}}^0} = \frac{0.1 \times 50}{0.2} = 25 \text{ mL}$$

Para calcular el error de valoración necesitamos conocer el volumen en el punto final para cada indicador. Para ello construiremos la curva de valoración a partir del balance de cargas. Como a lo largo de la valoración tendremos las especies cargadas: H^+ , OH^- , Na^+ y A^- , el balance de cargas es:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Como hemos visto en la página 6:

$$C_{OH}^0 \frac{v}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{C_{HA}^0}{1 + Kh} \frac{V_o}{V_o + v}$$

operando y despejando:

$$v = V_o \frac{\frac{C_{HA}^0}{1 + Kh} - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)}{C_{OH}^0 + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)}$$

Como se valora un ácido con una base fuerte, el pH aumenta durante la valoración y por lo tanto el pH en el punto final será el extremo superior del intervalo de viraje. Para la fenolftaleína $pH_{pf} = 10$, sustituyendo en la curva de valoración:

$$v_{pf} = 50 \times \frac{\frac{0.1}{1 + 10^{3.75-10}} - (10^{-10} - 10^{-4})}{0.2 + (10^{-10} - 10^{-4})} = 25.038 \text{ mL}$$

Finalmente, el error relativo será:

$$E_r(\%) = \frac{v_{pf} - v_{eq}}{v_{eq}} \times 100 = \frac{25.038 - 25}{25} \times 100 = 0.15 \%$$

4. Aplicaciones.

Disoluciones patrón de ácidos y bases: preparación, conservación y normalización

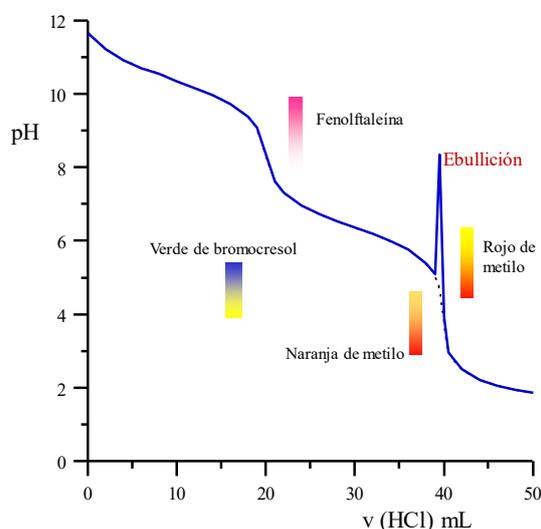
Los ácidos y bases utilizados como valorantes deberían reunir una serie de requisitos:

- Ser fuertes para producir saltos más acusados en el punto de equivalencia.
- Ser estables y no volátiles para evitar estandarizaciones frecuentes.
- Ser solubles para permitir obtener disoluciones de alta concentración, hasta 1M.
- No dar sales insolubles que dificulten la apreciación del viraje del indicador

El **ácido clorhídrico** es el ácido más frecuentemente usado como valorante puesto que su anión no es oxidante, no es volátil a las concentraciones usuales ($< 1 \text{ M}$), la mayor parte de las sales del cloruro son solubles y su precio es bajo.

Los **patrones primarios** más usuales utilizados en la normalización de las disoluciones de ácido fuerte son: carbonato sódico anhidro (Na_2CO_3), tris-(hidroximetil)aminometano (Tris o THAM), tetraborato sódico decahidratado o bórax y el óxido mercuríco (HgO).

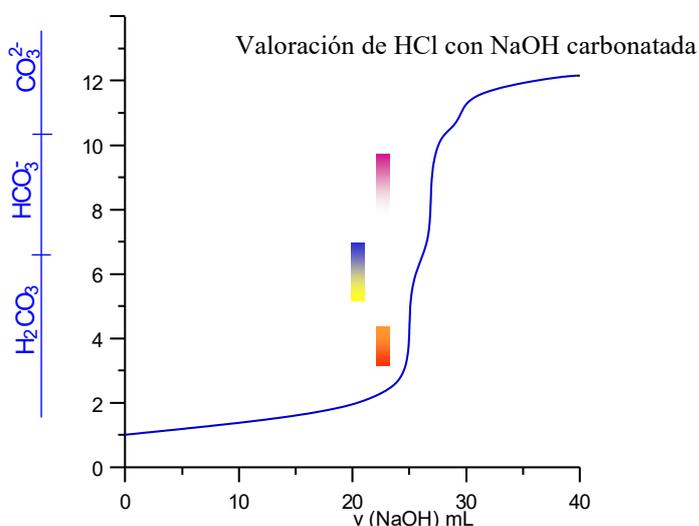
En la valoración del carbonato sódico se observan dos puntos finales a pH 8.3 y 3.9 respectivamente. El segundo punto es el que se utiliza en la estandarización ya que presenta un salto mayor, además si se hierve se expulsa el CO_2 aumentando el pH y mejorando el punto final.



El **hidróxido sódico** es la base más frecuentemente utilizada en medio acuoso, el KOH no presenta ventajas y es más caro, sin embargo es más soluble en medio alcohólico como etanol. Existe un problema de conservación de las disoluciones de álcalis, debido a que atacan los recipientes de vidrio y absorben gases ácidos de la atmósfera, especialmente CO_2 , que origina CO_3^{2-} en el medio fuertemente alcalino, proceso que se denomina **carbonatación**:



El patrón primario más usual en la normalización de las **disoluciones de base fuerte** es el hidrógenoftalato potásico, que es un ácido débil por lo que la disolución de NaOH debe estar exenta de carbonato para conseguir un error de valoración aceptable. En la figura se muestra el efecto de la carbonatación de la disolución de NaOH sobre la curva de valoración de HCl. La formación de las disoluciones amortiguadas del sistema carbónico producirán virajes poco nítidos a partir de $\text{pH} > 6$.



Otros patrones primarios ácidos son el ácido benzoico, el ácido oxálico, el $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ y el ácido sulfámico.

Algunas **aplicaciones** de las volumetrías de neutralización son:

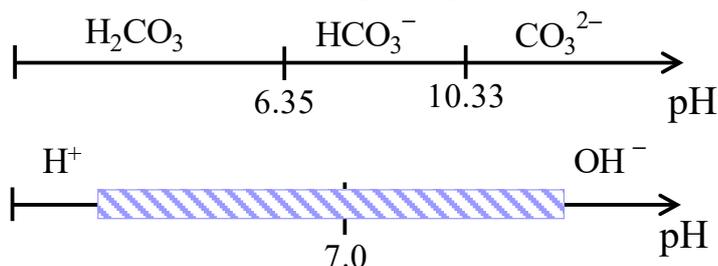
- **Determinación de la acidez.** Se realiza una valoración de la muestra con una disolución patrón de NaOH (o KOH) utilizando fenolftaleína como indicador. En **aguas** la acidez es una medida de la contaminación pues aumenta la solubilidad de los metales y suele producirse por causas no naturales. Además se mide para controlar el tratamiento de aguas residuales. En **alimentos** permite medir su calidad:
 - En un vinagre se expresa como los gramos de ácido acético por 100 mL de vinagre.
 - En leche se suele expresar como los gramos de ácido láctico en 100 mL
 - En un aceite se da como porcentaje de ácido oleico y se valora con disolución etanólica de KOH, en medio no acuoso (2-propanol y tolueno).
 - En vino se valora hasta $\text{pH}=7$ con un pH-metro o con Azul de Bromotimol (vino blanco). Se expresa como gramos de ácido tartárico por litro de vino.
- **Determinación de la alcalinidad de aguas.** Es la capacidad del agua para neutralizar ácidos. Se debe principalmente a la presencia de bicarbonatos, carbonatos e

hidróxidos. Se valora con una disolución patrón de ácido fuerte hasta el viraje de la fenolftaleína (o $\text{pH}=8.3$, alcalinidad a la fenolftaleína) o hasta el viraje del rojo de metilo (o $\text{pH}=4.3$, alcalinidad total).

□ **Determinación de mezclas compatibles:**

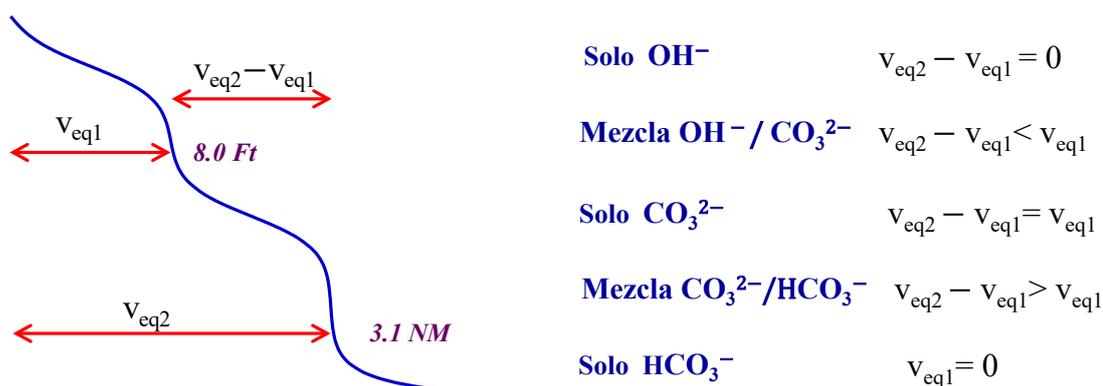
- Determinación de ácido fosfórico y fosfatos
- Determinación hidróxido/carbonato/bicarbonato.

Las especies compatibles son aquellas que pueden coexistir a un pH de equilibrio. En un mismo sistema serán las especies adyacentes. Si son de sistemas diferentes deben tener zonas de pH de predominio comunes.



Así, en el sistema carbonato/ácido carbónico son compatibles las mezclas $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$; $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ y $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$. En este sistema el ácido fuerte expulsa al ácido carbónico como CO_2 . Sin embargo, sí es compatible la mezcla ácido fosfórico/ácido fuerte.

Problema 9: Un analista desea conocer con exactitud la concentración de una disolución que es una mezcla compatible de NaOH , Na_2CO_3 o NaHCO_3 de forma aislada o mezclados. Para ello, toma dos alícuotas de 25 mL y las valora con disolución patrón de HCl 0.06 M. En la valoración de la primera alícuota se consume 8.9 mL del patrón de HCl utilizando fenolftaleína como indicador, mientras que para la segunda alícuota consume 24.6 mL empleando naranja de metilo como indicador. Deduce y justifica cuál será la composición de la disolución. Escribe las reacciones que tienen lugar en cada valoración y estima el pH en los puntos de equivalencia.

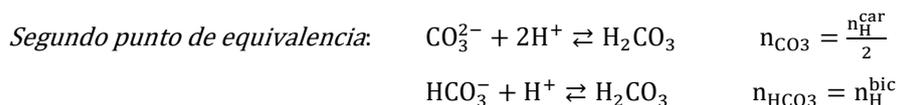


En este caso $V_{\text{eq}2} - V_{\text{eq}1} = 24.6 - 8.9 = 15.7 > V_{\text{eq}1} = 8.9$, luego es una mezcla de carbonato y bicarbonato.

Primer punto de equivalencia: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ $n_{\text{CO}_3} = n_{\text{H}}^{\text{eq}1}$

Luego: $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times V_0 = C_{\text{H}} \times V_{\text{eq}1}$

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{H}} \times V_{\text{eq}1}}{V_0} = \frac{0.06 \times 8.9}{25} = 0.02136 \text{ M}$$



donde $n_{\text{H}}^{\text{car}}$ son los moles de ácido que toma el carbonato en el segundo punto de equivalencia y $n_{\text{H}}^{\text{bic}}$, los que toma el bicarbonato. Finalmente, el ácido total será:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}}^{\text{eq2}} &= n_{\text{H}}^{\text{car}} + n_{\text{H}}^{\text{bic}} = 2n_{\text{CO}_3} + n_{\text{HCO}_3} \\ C_{\text{H}} \times v_{\text{eq2}} &= 2 C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times V_0 + C_{\text{NaHCO}_3} \times V_0 \end{aligned}$$

Despejando:

$$C_{\text{NaHCO}_3} = \frac{C_{\text{H}} \times v_{\text{eq2}} - 2 C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times V_0}{V_0} = \frac{0.06 \times 24.6 - 2 \times 0.02136 \times 25}{25} = 0.01632 \text{ M}$$

Si consideramos la igualdad del primer punto de equivalencia, también puede utilizarse la expresión:

$$C_{\text{NaHCO}_3} = \frac{C_{\text{H}} \times (v_{\text{eq2}} - 2 \times v_{\text{eq1}})}{V_0} = \frac{0.06 \times (24.6 - 2 \times 8.9)}{25} = 0.01632 \text{ M}$$

En el primer punto de equivalencia ($v = v_{\text{eq1}} = 8.9 \text{ mL}$) todo el carbonato se habrá protonado formando una disolución de bicarbonato y el pH esperado es $(6.35 + 10.33)/2 = 8.34$

En el segundo punto de equivalencia ($v = v_{\text{eq2}} = 24.6 \text{ mL}$) se forma una disolución de ácido carbónico de concentración 0.0190 M por lo tanto:

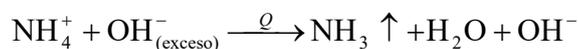
$$\text{pH} = \frac{6.35 - \log(0.0190)}{2} = 4.04 \text{ M}$$

□ Determinación de compuestos nitrogenados:

○ Nitrógeno orgánico (Método de Kjeldahl)

Consta de tres etapas, en la primera se realiza la transformación cuantitativa del nitrógeno orgánico en amonio, mediante la **digestión** con ácido sulfúrico concentrado a ebullición. También se adiciona sulfato potásico para incrementar el punto de ebullición y un catalizador metálico (antiguamente se utilizaba HgO , en la actualidad se ha sustituido por selenio, óxido de titanio o sulfato de cobre). Si en la muestra hay grupos nitro o azo, deben reducirse utilizando ácido salicílico y tiosulfato para evitar que se transformen en óxidos de nitrógeno y N_2 que se pierden en forma gaseosa.

En la segunda etapa se realiza la separación del amonio formado mediante **destilación** del NH_3 , añadiendo exceso de NaOH :



El amoniaco se recoge en ácido y se procede a la etapa de **valoración**. Si se recoge en HCl se valora el exceso de ácido por retroceso. Este método exige dos patrones HCl y NaOH . También puede realizarse una valoración indirecta recogiendo el amoniaco en ácido bórico y valorando el borato formado con un patrón ácido (HCl). En este caso solo se requiere un patrón. El ácido bórico únicamente debe estar en exceso.

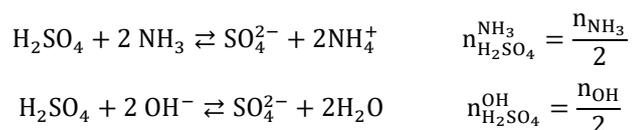
Como las proteínas de cada alimento tienen un porcentaje de nitrógeno aproximadamente constante, se usa un factor de conversión para transformar el porcentaje de nitrógeno en porcentaje de proteína:

$$\% \text{proteína} = \% \text{N} \times F$$

- Nitrógeno amoniacal. Se aplican las dos últimas etapas del método Kjeldahl. En el *método directo*, se destila el amoniaco y se recoge en un ácido que se valora. También puede aplicarse un *método indirecto*, si la muestra es simple, valorando el exceso de OH^- , después de destilar el amoniaco. Este procedimiento no puede emplearse en presencia de metales que precipiten hidróxidos o especies ácidas que los neutralicen el exceso de base fuerte.
- Nitritos y nitratos. El nitrógeno inorgánico no amoniacal debe reducirse primero a ion amonio. La reducción se lleva a cabo en un matraz Kjeldahl utilizando gránulos de aleación Devarda (50%Cu, 45%Al, 5%Zn) como catalizador en medio fuertemente básico. Una vez completada la reacción se destila el amoniaco y se determina.

Problema 10: Una muestra de embutido de 4.3271 g se trata adecuadamente aplicando el método Kjeldahl. El amoniaco obtenido se recoge sobre 25 mL de una disolución patrón de H_2SO_4 de concentración 0.1172 M. El exceso de H_2SO_4 requiere para su neutralización 7.6 mL de una disolución normalizada de NaOH de concentración 0.1025 M, utilizando fenolftaleína como indicador. Calcula el porcentaje de N en la muestra. Si se conoce que el factor que permite transformar los gramos de N en gramos de proteína es igual a 6.25, calcula el porcentaje de proteína del embutido.

Es una valoración por retroceso, de forma cuantitativa las reacciones que tienen lugar son:



Por lo tanto el sulfúrico inicial total será la suma del consumido por el amoniaco y el consumido por la base fuerte:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{tot}} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{OH}} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{2} + \frac{n_{\text{OH}}}{2}$$

Finalmente, los moles de amoniaco:

$$n_{\text{NH}_3} = 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{tot}} - n_{\text{OH}} = 2 \times 0.1172 \times 25 \times 10^{-3} - 0.1025 \times 7.6 \times 10^{-3} = 5.08 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n_{\text{N}} = n_{\text{NH}_3} = 5.08 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$g_{\text{N}} = 5.08 \times 10^{-3} \times 14.01 = 0.07117 \text{ g}$$

$$g_{\text{proteína}} = g_{\text{N}} \times F = 0.07117 \times 6.25 = 0.4448 \text{ g}$$

$$\% \text{proteína} = \frac{g_{\text{proteína}}}{g_{\text{muestra}}} \times 100 = \frac{0.4448}{4.3271} \times 100 = 10.28 \%$$

Referencias

E.B. Sandell, T.S. West. *Recommended nomenclature for titrimetric analysis*. IUPAC. Ver también IUPAC Godl Book: titration.

C. Mongay, V. Cerdà. *Introducción a la Química Analítica*. Palma: Universitat de les Illes Balears, 2004.

I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, S. Bruckenstein. *Análisis Químico Cuantitativo*. 6ª edición. Buenos Aires: Nigar, 1985.