

Tema 6. Volumetrías ácido-base

Grupo D. Curso 2016/17

(Estos contenidos se completarán con los apuntes de clase)

Contenidos

Curvas de valoración.

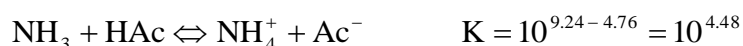
Detección del punto final: indicadores ácido-base.

Error de valoración y selección del indicador.

Aplicaciones

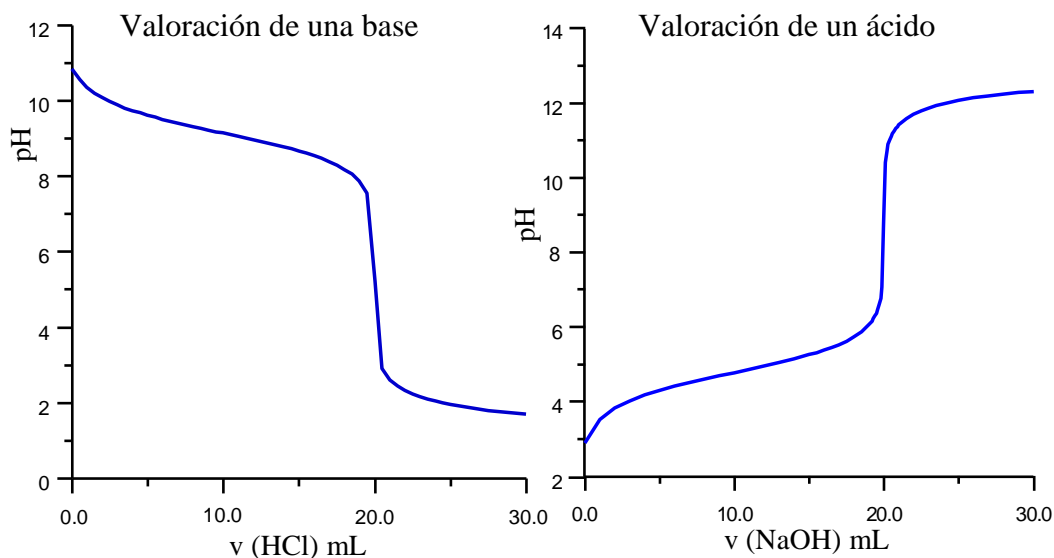
1. Curvas de valoración

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 para que la constante sea elevada. 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. Como hemos visto, en una volumetría ácido-base, se produce una variación gradual del pH de la disolución al añadir volúmenes crecientes de valorante. La curva de valoración es la representación del pH de la disolución valorada frente al volumen de valorante. Sin embargo, esta relación no puede ponerse de forma explícita ($\text{pH} = f(v)$) y con fines prácticos se obtiene la curva como:

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

donde v , es el volumen de valorante añadido.

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

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

De esta forma podremos obtener 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.

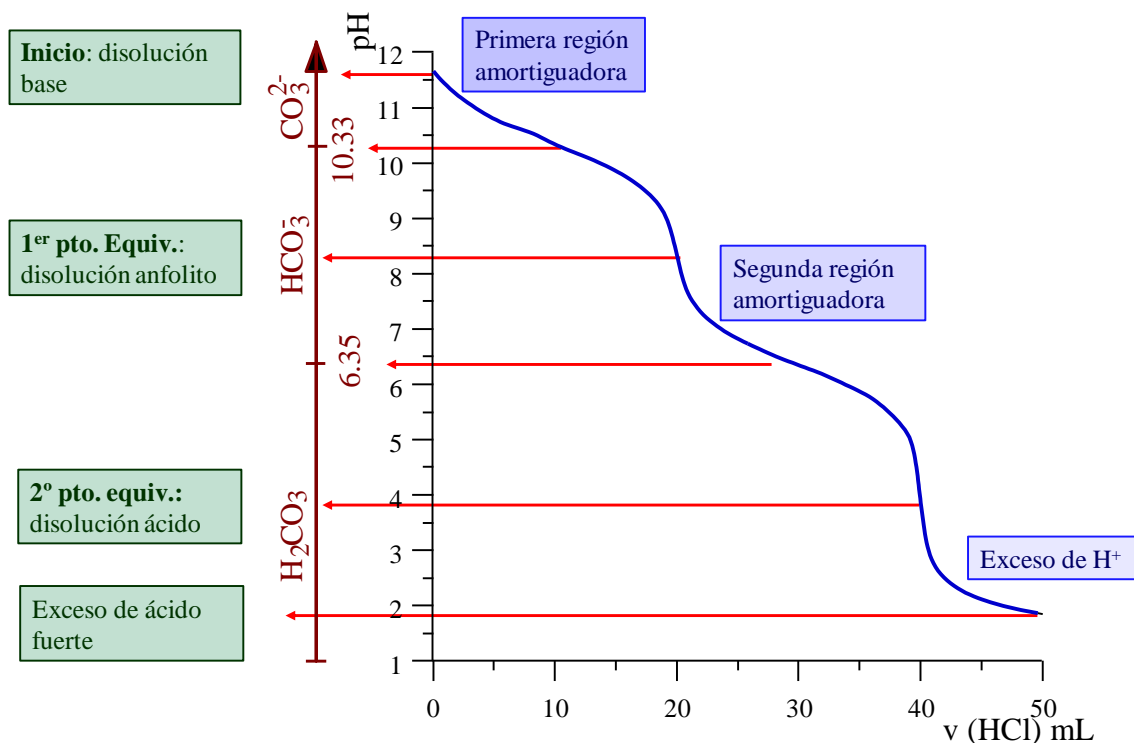
De igual forma es interesante saber **construir la curva de valoración gráficamente**, para ello puede calcularse el pH en los siguientes puntos:

- 1) Punto inicial ($v = 0$)
- 2) Punto de semiequivalencia ($v = v_{\text{eq}}/2$)
- 3) Punto de equivalencia (v_{eq})
- 4) Punto de exceso de valorante (por ejemplo $v = 1.5v_{\text{eq}}$)

En sistemas múltiples en los que hay varios puntos de equivalencia también se tendrán que calcular los puntos intermedios de semiequivalencia. Por ello, para obtener gráficamente la curva de valoración lo primero que necesitamos conocer son los puntos de equivalencia que tienen lugar y calcular el volumen de valorante necesario para alcanzarlos.

Es interesante comprender que a lo largo de la valoración ácido-base el pH varía, aumentando o disminuyendo, recorriendo el diagrama de predominio de la especie

valorada y cambiando las especies predominantes. Por ejemplo, para la valoración del carbonato ($\log K_{1,2} = 10.33, 6.35$) con ácido clorhídrico:



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 pues solamente predomina una especie. 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.

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:

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

Como a lo largo de la valoración se produce una dilución al mezclar las disoluciones, debemos poner las concentraciones totales en función de los volúmenes mezclados de valorado (V_o) y valorante (v). En este caso se valora el ácido, luego:

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

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 que se puede conocer aplicando la simplificación del **reactivo limitante** a la reacción volumétrica.

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:

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

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

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

Calculamos las concentraciones de ácido y base:

$$C_{\text{H}} = C_{\text{H}}^{\circ} \frac{V_{\text{o}}}{V_{\text{o}} + v} = 0.10 \frac{25}{25 + 10.42} = 0.0706 \text{ M}$$

$$C_{\text{OH}} = C_{\text{OH}}^{\circ} \frac{v}{V_{\text{o}} + v} = 0.12 \frac{10.42}{25 + 10.42} = 0.0353 \text{ M}$$

Como la reacción es cuantitativa toda la base reaccionará (es el reactivo limitante) y quedará la concentración de ácido fuerte en exceso:

$$[\text{H}^{+}] = C_{\text{H}} - C_{\text{OH}} = \frac{C_{\text{H}}^{\circ} \times V_{\text{o}} - C_{\text{OH}}^{\circ} \times v}{V_{\text{o}} + v} = \frac{C_{\text{H}}^{\circ} \times V_{\text{o}} \times (1 - v/v_{\text{eq}})}{V_{\text{o}} + v} = 0.0353 \text{ M}$$

Como era de esperar, en este punto se ha neutralizado la mitad del ácido. Finalmente:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^{+}] = -\log(0.0353) = 1.45$$

3) **Punto de equivalencia** (v_{eq}). Punto estequiométrico, no hay exceso de ningún reactivo. Como el producto de la reacción es agua, el $\text{pH} = 7$.

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

$$C_{\text{OH}} + h = \frac{K_{\text{w}}}{h} + C_{\text{H}} \quad \rightarrow \quad h = \frac{K_{\text{w}}}{h} \quad \rightarrow \quad h = \sqrt{K_{\text{w}}} = 10^{-7} \text{ M}$$

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 $v = 1.5v_{eq} = 31.24$ mL)

Calculamos las concentraciones de ácido y base:

$$C_H = 0.10 \frac{25}{25 + 31.24} = 0.0445 \text{ M} \quad C_{OH} = 0.12 \frac{31.24}{25 + 31.24} = 0.0667 \text{ M}$$

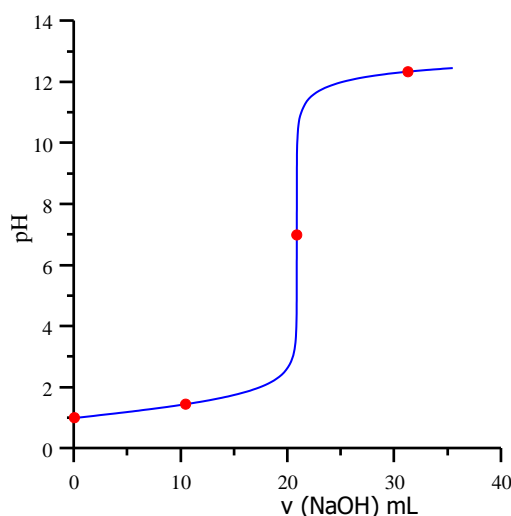
Ahora el reactivo limitante es el ácido y la concentración de base en exceso es:

$$[OH^-] = C_{OH} - C_H = \frac{C_{OH}^o \times v - C_H^o \times V_o}{V_o + v} = \frac{C_{OH}^o \times (v - v_{eq})}{V_o + v} = 0.0222 \text{ M}$$

Que en este caso es el tercio no neutralizado de la base fuerte. Finalmente:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(0.0222) = 1.65 \quad \rightarrow \quad pH = 14 - pOH = 12.35$$

El gráfico obtenido será:



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:

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

Como se ha visto en el Tema 1 (páginas. 35-36), 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:

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

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

de donde:

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

Por lo tanto:

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

y despejando obtendremos la curva de valoración:

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

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

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 (Ver Tema 1, problemas 12 y 13).

Necesitamos el volumen de equivalencia:

$$v_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{HAc}}^{\circ} \times V_0}{C_{\text{OH}}^{\circ}} = \frac{0.05 \times 20}{0.10} = 10.0 \text{ mL}$$

1) **Punto inicial** ($v = 0$): El problema es una disolución de ácido acético 0.05 M:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \log C_{\text{HAc}}}{2} = \frac{4.76 + 1.30}{2} = 3.03$$

Como el $\text{pH} < 6.5$ y $\text{pH} < \text{p}K_a - 1 = 3.76$ consideramos correcto el cálculo.

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

Calculamos las concentraciones de ácido y base:

$$C_{\text{HAc}} = C_{\text{HAc}}^{\circ} \frac{V_0}{V_0 + v} = 0.05 \frac{20}{20 + 5} = 0.04 \text{ M}$$

$$C_{\text{OH}} = C_{\text{OH}}^{\circ} \frac{v}{V_0 + v} = 0.10 \frac{5}{20 + 5} = 0.02 \text{ M}$$

Como la reacción es cuantitativa ($\log K_v = 14 - 4.76 = 9.24$) toda la base reaccionará (es el reactivo limitante) y quedará la concentración de ácido acético en exceso:

$$[\text{HAc}]_0 = C_{\text{HAc}} - C_{\text{OH}} = 0.04 - 0.02 = 0.02 \text{ M}$$

y se habrá formado la base conjugada:

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

donde el subíndice "o" indica que es la concentración inicial después de haber tenido lugar la reacción volumétrica cuantitativa. Antes del punto de equivalencia se forma una disolución amortiguadora, en general:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]_o}{[\text{HAc}]_o} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{OH}}^o \times v}{C_{\text{HAc}}^o \times V_o - C_{\text{OH}}^o \times v} = \text{pK}_a + \log \frac{v}{v_{\text{eq}} - v}$$

En el punto de semiequivalencia se ha neutralizado la mitad del ácido y se ha formado igual concentración de base conjugada, por lo tanto:

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 4.76$$

Como $[\text{HAc}]_o$ y $[\text{Ac}^-]_o \gg [\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ damos por bueno el resultado.

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

$$C_{\text{HAc}} = 0.05 \frac{20}{20 + 10} = 0.0333\text{ M}$$

$$C_{\text{OH}} = 0.10 \frac{10}{20 + 10} = 0.0333\text{ M}$$

Punto de reacción en proporciones estequiométricas. Todo el ácido reacciona con toda la base y no hay exceso de ningún reactivo. Se forma la base conjugada en igual concentración:

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

Tenemos una disolución de base débil:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a + \text{pK}_w + \log[\text{Ac}^-]_o}{2} = \frac{4.76 + 14 - 1.48}{2} = 8.64$$

Como el $\text{pH} > 7.5$ aceptamos la simplificación de no considerar la autoprotólisis del agua y como $\text{pH} > \text{pK}_a + 1 = 5.76$, 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 $v = 1.5v_{\text{eq}} = 15$)

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:

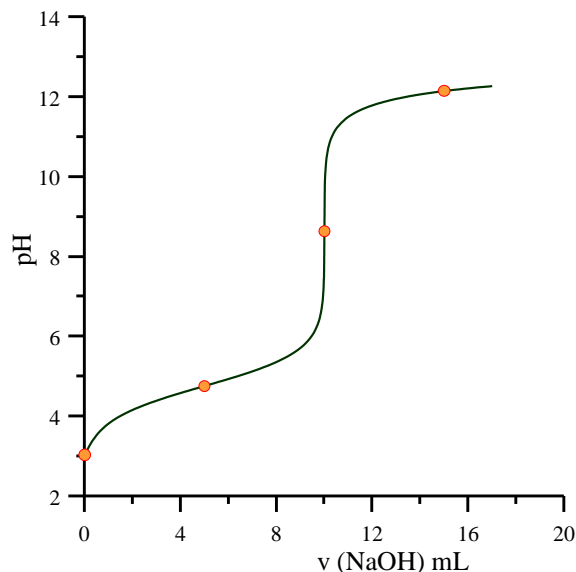
$$[\text{OH}^-] = \frac{0.10 \times 5}{20 + 15} = 0.0143\text{ M} \rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0.0143) = 1.85$$

Luego el pH:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12.15$$

Como el $\text{pH} > 7.5$ aceptamos el resultado.

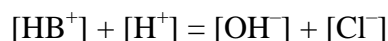
El grafico obtenido es:



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

Se considerará una base neutra, como el amoníaco, pues de esa forma se obtiene la expresión más sencilla de la curva de valoración. Se valora con HCl, y el balance de cargas será:



de donde:

$$\frac{K h}{1 + K h} C_B^o \frac{V_o}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + C_H^o \frac{v}{V_o + v}$$

Finalmente:

$$v = V_o \frac{\frac{K h}{1 + K h} C_B^o + \left(h - \frac{K_w}{h} \right)}{C_H^o - \left(h - \frac{K_w}{h} \right)}$$

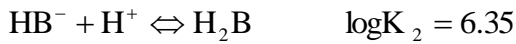
Valoración de sistemas múltiples

Base de un ácido diprótico.

Se estudiará ahora la valoración de una base de un sistema diprótico, como el carbonato ($pK_{a1} = 6.35$ y $pK_{a2} = 10.33$), en concentración inicial C_B^o y volumen V_o , con una disolución de ácido fuerte, como HCl en concentración C_H^o . El carbonato se habrá añadido como carbonato sódico Na_2CO_3 que es un electrolito fuerte al igual que el HCl:



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



El balance de cargas es:

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

de donde (ver Tema 1 páginas 35-36):

$$2C_{\text{B}} + h = \frac{K_w}{h} + C_{\text{H}} + \frac{2 + \beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_{\text{B}}$$

Teniendo en cuenta la dilución y despejando:

$$v = V_o \frac{\left(2 - \frac{2 + \beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2}\right) C_{\text{B}}^o + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)}{C_{\text{H}}^o - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)}$$

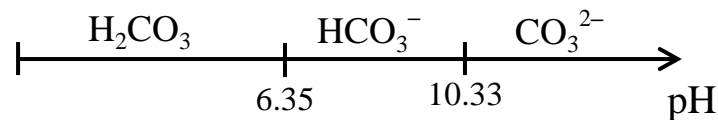
Problema 3: Dibujar la curva de valoración para la valoración de 10 mL de disolución de carbonato sódico 0.10 M con HCl 0.10 M.

El volumen de equivalencia de la primera protonación será:

$$v_{\text{eq1}} = \frac{C_{\text{B}}^o \times V_o}{C_{\text{H}}^o} = \frac{0.10 \times 10}{0.10} = 10.0 \text{ mL}$$

En este caso tendremos seis puntos característicos situados cada medio volumen de equivalencia:

1) **Punto inicial** ($v=0$): El problema es una disolución de carbonato 0.1 M ($\text{pK}_{\text{a}2} = 10.33$). Es interesante tener presente el diagrama de predominio:



Trataremos el carbonato como una base débil

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{\text{a}2} + \text{pK}_{\text{w}} + \log C_{\text{HAc}}}{2} = \frac{10.33 + 14 - 1.0}{2} = 11.67$$

Vemos que el pH está claramente dentro de su zona de predominio y es mayor que 7.5, luego aceptamos el resultado.

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

En este punto se ha valorado la mitad del carbonato y se ha formado la cantidad equivalente de bicarbonato, luego se forma una disolución amortiguadora:

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

Como las concentraciones de ácido y base del tampón son mucho mayores que las de H^+ y OH^- se acepta el resultado.

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

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

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

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

Se ha protonado la mitad del bicarbonato y se ha formado la misma cantidad de ácido carbónico. Se forma una disolución amortiguadora:

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

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

Se ha formado ácido carbónico en la concentración:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_o = 0.10 \frac{10}{10 + 20} = 0.0333 \text{ M}$$

Como el $\text{pK}_{a1} = 6.35$ lo trataremos como ácido débil:

$$\text{pH} = \frac{6.35 - \log(0.0333)}{2} = 3.91$$

Se acepta pues $\text{pH} < 6.5$ y $\text{pH} < 5.35$

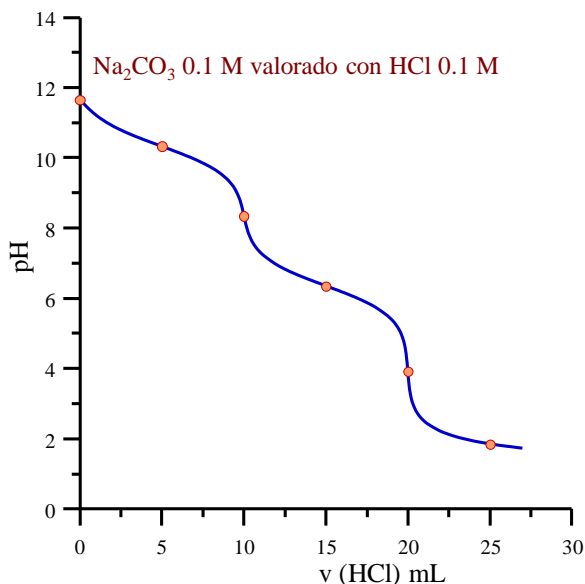
6) **Punto de exceso de valorante** ($v = 5/2v_{eq} = 25 \text{ mL}$)

Se ha añadido un exceso de ácido fuerte igual a un volumen de semiequivalencia:

$$[\text{H}^+] = 0.10 \frac{5}{10 + 25} = 0.0143 \text{ M}$$

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

La curva de valoración es:



El primer salto se encuentra acotado por dos disoluciones amortiguadoras y para que pueda ser útil, como se verá posteriormente, debería cumplirse que:

$$\log K_1 - \log K_2 = pK_{a2} - pK_{a1} > 5$$

En este caso $pK_{a2} - pK_{a1} = 10.33 - 6.35 = 3.98$ y el indicador no tendrá el cambio de color con un volumen de valorante suficientemente pequeño.

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:

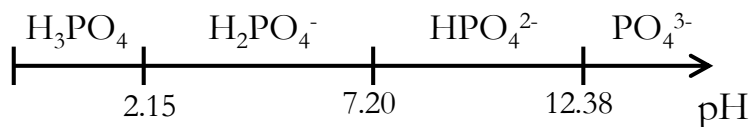
$$C_{OH}^o \frac{v}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{3 + 2\beta_1 h + \beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} C_{H_3A}^o \frac{V_o}{V_o + v}$$

operando y despejando:

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

Recordemos que β es la constante acumulada de protonación de cada especie y que en este caso: $\beta_1 = K_1 = 1/K_{a3}$, $\beta_2 = K_1 K_2 = 1/(K_{a3} K_{a2})$ y $\beta_3 = K_1 K_2 K_3 = 1/(K_{a3} K_{a2} K_{a1})$.

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.

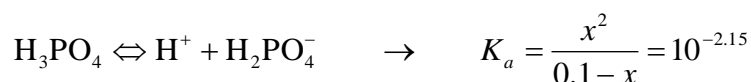


El volumen del primer punto de equivalencia es $v_{eq}=10.0$ mL.

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 monoprotónico:

$$pH = \frac{2.15 + 1.0}{2} = 1.58$$

El ácido se comportará como monoprotónico pues predomina el H_3PO_4 , pero no es débil pues $pH > 1.15$, luego lo trataremos como moderadamente fuerte:



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

También puede resolverse a partir del balance de cargas considerando la primera disociación:

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

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

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

$$[\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 = 0.0333 \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 2.15$$

Como la concentración de protones es cercana a la concentración del tampón, un resultado más exacto puede obtenerse de la constante de acidez:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \quad \rightarrow \quad K_a = \frac{x(0.0333 + x)}{0.0333 - x} = 10^{-2.15} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 2.29$$

También puede resolverse con el balance de cargas:

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

Estamos en medio ácido luego despreciamos el OH^- :

$$h + C_A = \frac{C_{\text{HA}} + C_A}{1 + K} \quad \rightarrow \quad h + 0.0333 = \frac{0.0666}{1 + K} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 2.29$$

3) **Punto de equivalencia** ($v = v_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$). Disolución de especie intermedia:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 = 0.05 \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = \frac{2.15 + 7.20}{2} = 4.68$$

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

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

$$[\text{HPO}_4^{2-}]_0 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 = 0.02 \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 7.20$$

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

Se ha formado la especie intermedia hidrógeno fosfato:

$$[\text{HPO}_4^{2-}]_0 = 0.0333 \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = \frac{7.20 + 12.38}{2} = 9.79$$

6) **Tercer punto de semiequivalencia** ($v = 5/2v_{eq} = 25$ mL)

Disolución amortiguadora:

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

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 (estamos en medio básico):

$$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \quad \rightarrow \quad K_b = \frac{([\text{HPO}_4^{2-}]_o + x)x}{[\text{PO}_4^{3-}]_o - x} = \frac{0.0143x + x^2}{0.0143 - x} = 10^{-1.62}$$

$$x^2 + 0.0383x - 3.43 \times 10^{-4} = 0 \quad \rightarrow \quad x = 0.00749 = [\text{OH}^-]$$

$$\text{Luego } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.13 = 11.87$$

También podría haberse resuelto el balance de cargas:

$$0.0143 = \frac{K_w}{h} + \frac{0.0286}{1 + 10^{12.38}h} \quad \rightarrow \quad 10^{10.54}h^2 + 0.0383h - 10^{-14} = 0 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 11.87$$

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

Todo el ácido se ha transformado en fosfato:

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

Como está justo en la frontera, la base es fuerte:

$$K_b = \frac{x^2}{0.025 - x} = 10^{-1.62} \quad \rightarrow \quad \text{pOH} = 1.82 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 12.18$$

Si resolvemos el balance de cargas, consideramos la base monoprótica para simplificar:

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

Eliminando los h , pues estamos en medio básico y $[\text{Na}^+] = [\text{A}^-]_o = 0.025$ M:

$$0.025 = \frac{K_w}{h} + \frac{0.025}{1 + 10^{12.38}h} \quad \rightarrow \quad KCh^2 - KK_w h - K_w = 0 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 12.18$$

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

El exceso de base será:

$$[\text{OH}^-] = 0.10 \frac{5}{10 + 35} = 0.0111 \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 14 + \log(0.0111) = 12.05$$

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

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

y en la constante de basicidad:

$$K_b = \frac{x([\text{OH}^-]_o + x)}{[\text{PO}_4^{3-}]_o - x} = \frac{0.0111x + x^2}{0.0222 - x} = 10^{-1.62}$$

de donde $x = 0.0114$ M y como:

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

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

También puede utilizarse el balance de cargas considerando una base monoprótica para simplificar:

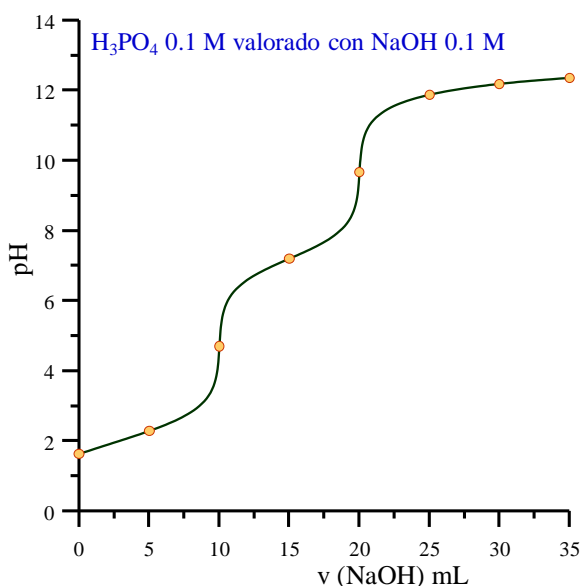
$$[\text{Na}^+] + h = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Ahora: $[\text{Na}^+] = [\text{A}^-]_o + [\text{OH}^-]_o = 0.0222 + 0.0111 = 0.0333$ M. Despreciando h :

$$0.0333 = \frac{K_w}{h} + \frac{0.0222}{1 + 10^{12.38} h} \quad \rightarrow \quad 10^{10.90} h^2 - 0.0129 h - K_w = 0 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 12.35$$

La curva de valoración será:

Vemos que los resultados obtenidos utilizando el método rápido también permiten una estimación aproximada de la curva de valoración.



Valoración de mezclas

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:

$$C_{\text{OH}}^o \frac{v}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{C_{\text{HA}}^o}{1 + K_A} \frac{V_o}{h(V_o + v)} + \frac{C_{\text{HB}}^o}{1 + K_B} \frac{V_o}{h(V_o + v)}$$

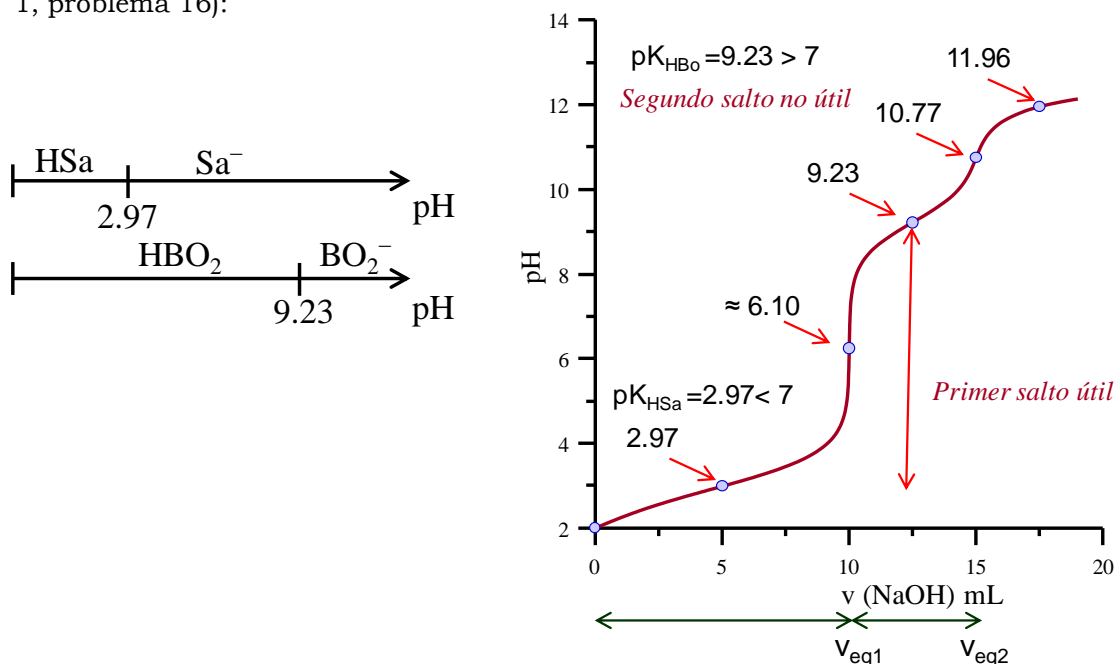
operando y despejando:

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

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 base débil (Sa^-) y el pH está alrededor de la media de los pK_{as} , (Tema 1, problema 16):



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 $pK_a = 9.23 > 7$.

Ejercicio 1: Dibuja las curvas de valoración que a continuación se indican. Justifica los equilibrios que tienen lugar y el volumen o volúmenes de equivalencia:

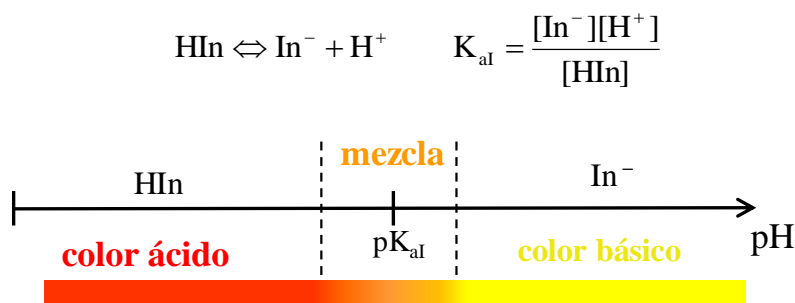
- Valoración de 20 mL de amoníaco 0.06 M con HCl 0.04 M. ($pK_a(\text{NH}_4^+) = 9.24$)
- Valoración de 10 mL de una disolución 0.2 M de un ácido diprótico ($pK_{a1-2} = 4.0, 10.0$) con sosa 0.1 M

Ejercicio 2: Escribe el balance de cargas en función de la concentración de iones H^+ para las siguientes valoraciones:

- Valoración de 20 mL de amoníaco 0.06 M con HCl 0.04 M
- Valoración de 10 mL de una disolución 0.2 M de un ácido diprótico ($pK_{a1-2} = 4.0, 10.0$) con sosa 0.1 M
- Valoración de 25 mL de una mezcla de carbonato sódico 0.1 M y bicarbonato sódico 0.06 M con HCl 0.1 M.

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. Conviene distinguir entre:

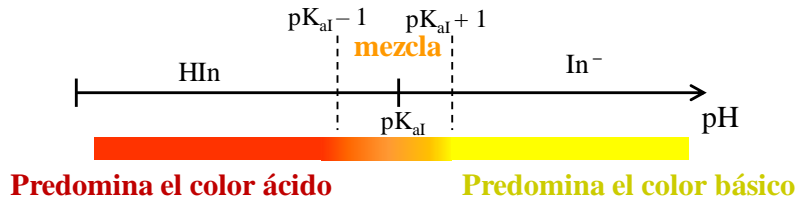
- Indicadores bicolor: en los que ambas especies poseen un color apreciable
- Indicadores monocolor: en los que sólo una de las especies ácido-base posee color y el viraje depende de la concentración de indicador.

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

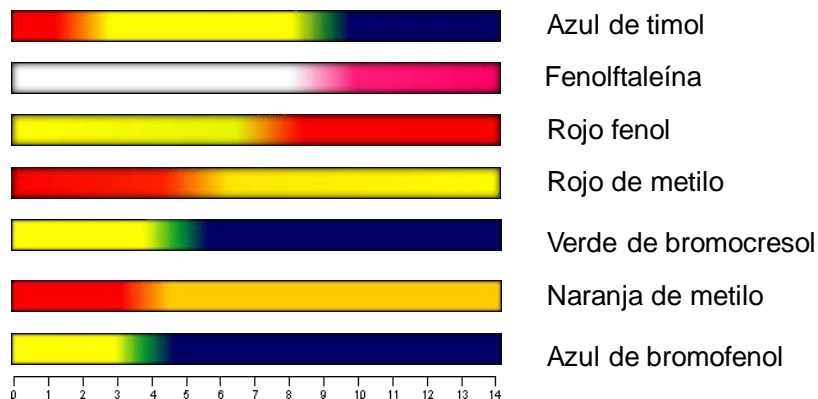
Extremo básico $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10$ $\frac{K_{\text{al}}}{[\text{H}^+]} = 10$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{al}} + 1$



Por lo tanto, 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:

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

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:

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

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, para obtener errores de valoración pequeños, el salto de las curvas de valoración debe constar de 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 (en ese punto la concentración del ácido y la de la base añadida son iguales pues la estequiometría es 1:1). 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 $C_H^0 > 0.0002 \text{ M}$.

En la valoración de una **base débil**, antes del punto de equivalencia se tiene un sistema amortiguador, si aplicamos la ecuación simplificada:

$$\text{pH}_{-1\%} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}^-]_o}{[\text{HB}]_o} = \text{pK}_a + \log \frac{0.01C_{\text{eq}}}{0.99C_{\text{eq}}} \cong \text{pK}_a - 2$$

$$\text{pH}_{+1\%} = -\log(0.01C_{\text{eq}}) = 2 + \text{pC}_{\text{eq}}$$

$$\text{y el salto será: } \text{Salto} = \text{pH}_{-1\%} - \text{pH}_{+1\%} = \text{pK}_a - 2 - 2 - \text{pC}_{\text{eq}} > 2$$

$$\text{Finalmente: } \log K_v = \log K = \text{pK}_a > 6 + \text{pC}_{\text{eq}}$$

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

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

$$\log K_v = 14 - \text{pK}_a > 6 + \text{pC}_{\text{eq}}$$

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

Esto quiere decir que si $\text{pK}_a = 7$ se podrá valorar una disolución de ácido de concentración mínima en el punto de equivalencia de 0.1 M . Si $\text{pK}_a < 7$ 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:

$$\text{pH}_{-1\%} = \text{pK}_{\text{aHA}} + \log \frac{0.99C_{\text{HAeq}}}{0.01C_{\text{HAeq}}} \cong \text{pK}_{\text{aHA}} + 2$$

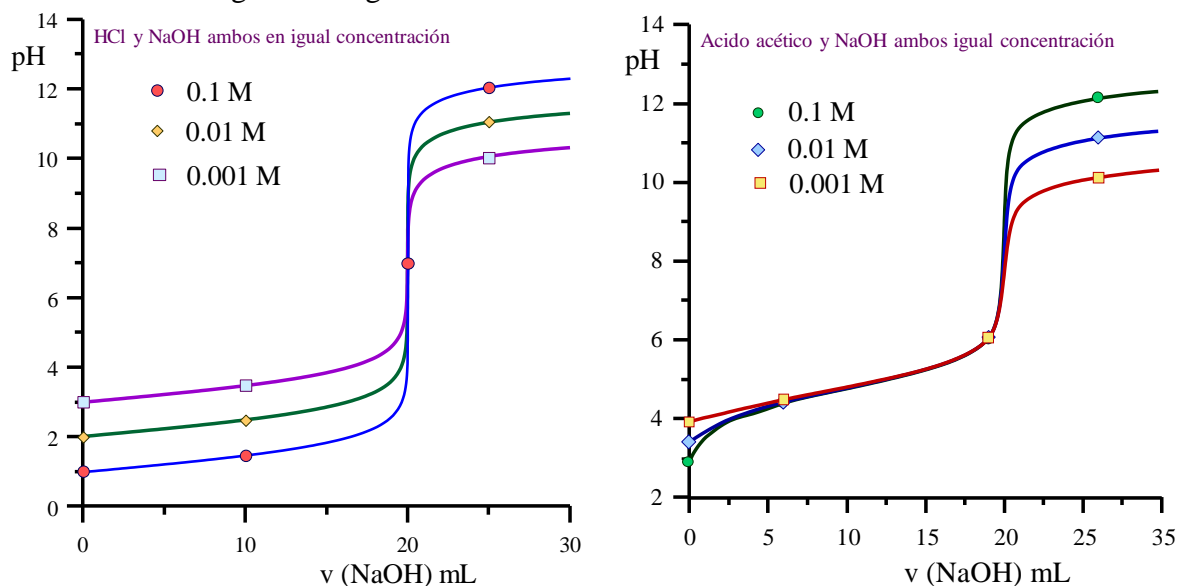
$$\text{pH}_{+1\%} = \text{pK}_{\text{aHB}} + \log \frac{0.01C_{\text{HBeq}}}{0.99C_{\text{HBeq}}} \cong \text{pK}_{\text{aHB}} - 2$$

$$\text{y el salto será: } \text{Salto} = \text{pH}_{+1\%} - \text{pH}_{-1\%} = \text{pK}_{\text{aHB}} - 2 - \text{pK}_{\text{aHA}} - 2 > 2$$

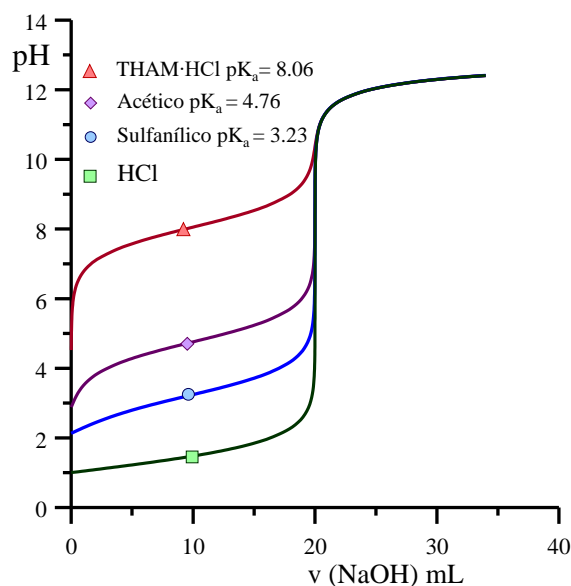
$$\text{luego: } \text{pK}_{\text{aHB}} - \text{pK}_{\text{aHA}} > 6$$

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:

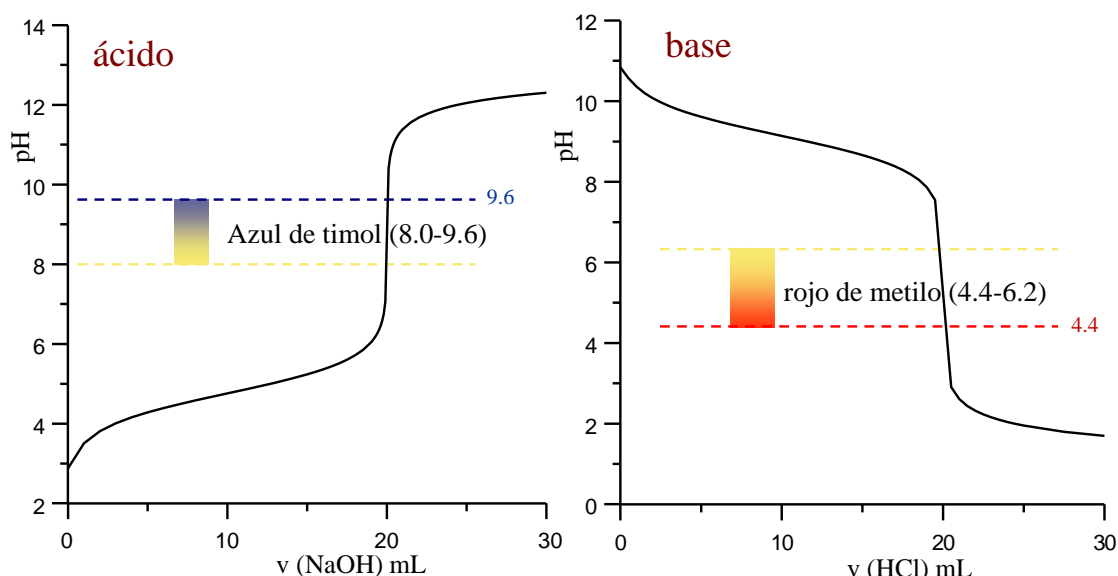
- En la **valoración de ácidos y bases fuertes** en concentración > 0.01 M, el salto abarca varias unidades de pH alrededor de $pH = 7$, por lo que se podrá elegir indicadores que viren en zona ácida o básica, $4 < pH < 10$.
- En la **valoración de un ácido débil**, el salto será más corto y el pH del 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 6: 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

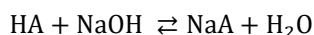
(a) Se valora un ácido con una base, en el punto final el pH será básico pues predomina la base conjugada del ácido, en este caso el acetato con un $pH \approx 8.7$, por ello el mejor indicador es el que vira en la zona básica, el azul de timol y el pH en el punto final será $pH_{pf} = 9.6$, el extremo 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 7: 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:

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

Como hemos visto en la página 6:

$$C_{\text{OH}}^0 \frac{v}{V_0 + v} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{C_{\text{HA}}^0}{1 + Kh} \frac{V_0}{V_0 + v}$$

operando y despejando:

$$v = V_0 \frac{\frac{C_{\text{HA}}^0}{1 + Kh} - \left(h - \frac{K_w}{h}\right)}{C_{\text{OH}}^0 + \left(h - \frac{K_w}{h}\right)}$$

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 $\text{pH}_{\text{pf}} = 10$, sustituyendo en la curva de valoración:

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

Finalmente, el error relativo será:

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

Ejercicio 3: Calcula el error de valoración en cada caso:

- a) Valoración de 20 mL de HCl 0.10 M en presencia de ion amonio 0.07 M ($\text{pK}_a = 9.24$), utilizando como valorante NaOH 0.05 M y naranja de metilo (intervalo de viraje: 3.1 - 4.4) o rojo fenol (6.4 - 8.0) como indicadores.
- b) Valoración de 20 mL de borato sódico 0.1 M con HCl 0.2 M utilizando el indicador más adecuado entre fenolftaleína (8.0 - 10.0) y rojo de metilo (4.4 - 6.2).

4. Aplicaciones.

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

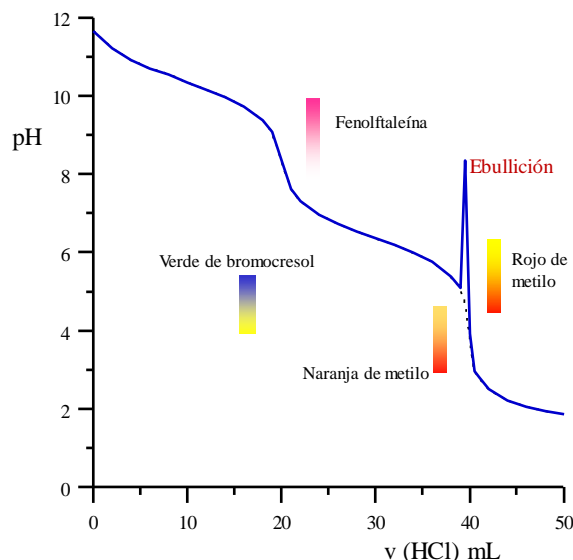
Los ácidos y bases utilizados como valorantes deberían reunir una serie de requisitos:

- 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

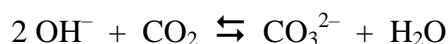
El **ácido clorhídrico** es el ácido más frecuentemente usado como valorante puesto que su anión no es oxidante, no es volátil a las concentraciones usuales ($< 1 \text{ M}$), la mayor parte de las sales del cloruro son solubles y su precio es bajo.

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 mercurio (HgO).

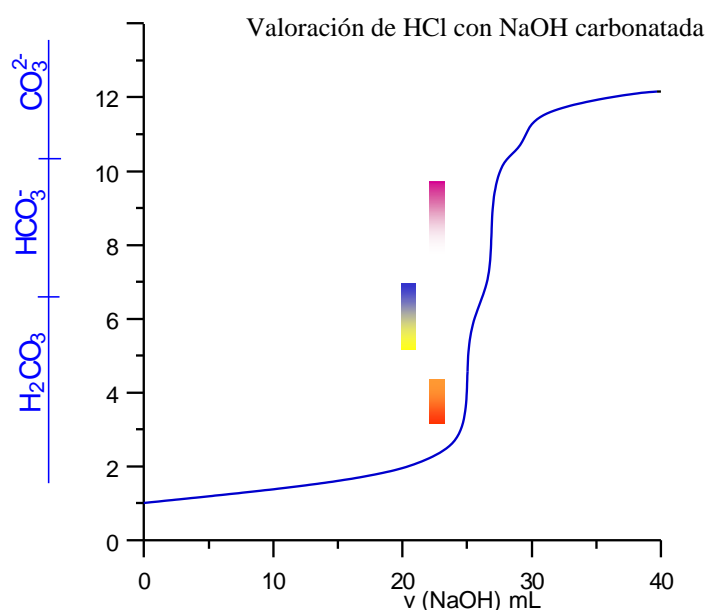
En la valoración del carbonato sódico se observan dos puntos finales a pH 8.3 y 3.9 respectivamente. El segundo punto es el que se utiliza en la estandarización ya que presenta un salto mayor, además si se hierve se expulsa el CO_2 aumentando el pH y mejorando el punto final.



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 $\text{pH} > 6$.

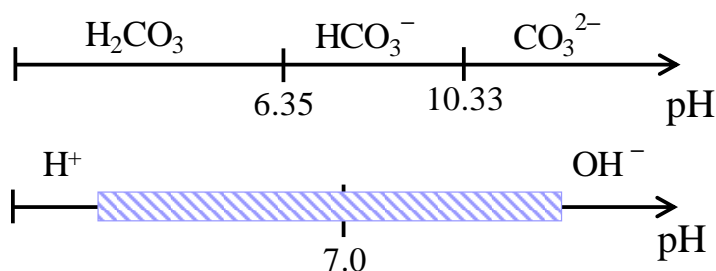


Otros patrones primarios ácidos son el ácido benzoico, el ácido oxálico, el $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ y el ácido sulfámico.

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 0.1M, en medio no acuoso (2-propanol y tolueno).
 - En vino se valora hasta 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 pH=8.3, alcalinidad a la fenolftaleína) o hasta el viraje del rojo de metilo (o pH=4.3, alcalinidad total).
- **Determinación de mezclas compatibles:**
 - Determinación hidróxido/carbonato/bicarbonato.
 - Determinación de ácido fosfórico y fosfatos

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

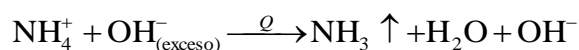
fuerte expulsa al ácido carbónico como CO₂. Sin embargo, sí es compatible la mezcla ácido fosfórico/ácido fuerte.

□ **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 N₂ que se pierden en forma gaseosa.

En la segunda etapa se realiza la separación del amonio formado mediante **destilación** del NH₃, 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:

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

- 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 amoníaco y se determina.

Ejercicio 4: Explica el funcionamiento de los indicadores ácido-base y los criterios de selección de los mismos. Indica algún ejemplo de su utilización.

Ejercicio 5: Explica detalladamente cómo llevarías a cabo la determinación de una mezcla de ácido maleico y de hidrogeno maleato sódico ($pK_{a1-2} = 1.9, 6.3$) empleando un método volumétrico.

Ejercicio 6: Un analista desea conocer con exactitud la concentración de una disolución que es una mezcla compatible de NaOH, Na₂CO₃ o NaHCO₃ 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.

Ejercicio 7: Describe brevemente las etapas de que consta el método Kjeldahl empleado en la determinación de nitrógeno orgánico.

Ejercicio 8: Una muestra de embutido de 4.3271 g se trata adecuadamente aplicando el método Kjeldahl. El amoníaco obtenido se recoge sobre 25 mL de una disolución patrón de H₂SO₄ de concentración 0.1172 M. El exceso de H₂SO₄ 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.

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.

Soluciones a los ejercicios adicionales

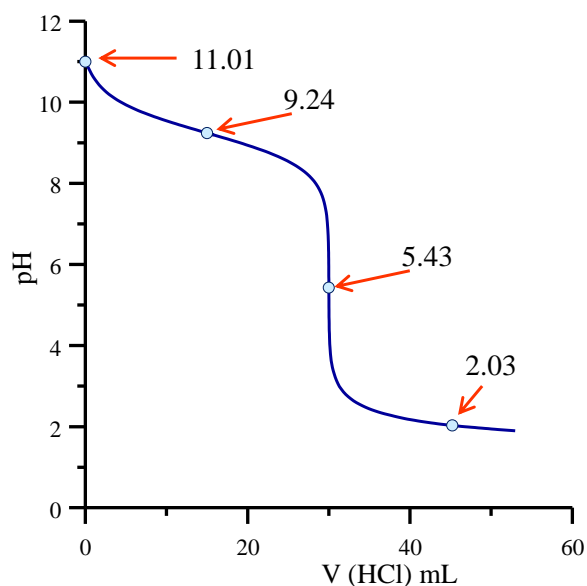
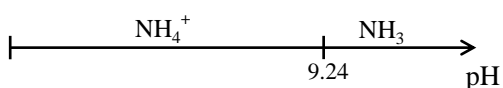
Ejercicio 1: a) Valoración de 20 mL de amoníaco 0.06 M con HCl 0.04 M ($pK_a(\text{NH}_4^+) = 9.24$)



Reacción volumétrica:



$$v_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{NH}_3}^o \times V_o}{C_{\text{H}}^o} = \frac{0.06 \times 20}{0.04} = 30 \text{ mL}$$



punto inicial: $v = 0$ mL; base débil $[\text{NH}_3]_o = 0.06$ M

$$\text{pH} = \frac{9.24 + 14 + \log(0.06)}{2} = 11.01$$

punto de semiequivalencia: $v = 15$ mL

$$C_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_3}^o \frac{V_o}{V_o + v} = 0.06 \frac{20}{20 + 15} = 0.0342 \text{ M}$$

$$C_{\text{H}} = C_{\text{H}}^o \frac{v}{V_o + v} = 0.04 \frac{15}{20 + 15} = 0.0171 \text{ M}$$

Antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es el valorante (HCl): $x = C_{\text{H}}$

$$[\text{NH}_3]_o = C_{\text{NH}_3} - C_{\text{H}} = 0.0171 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+]_o = C_{\text{H}} = 0.0171 \text{ M}$$

Disolución amortiguadora $[\text{NH}_3]_o = [\text{NH}_4^+]_o = 0.0171 \text{ M}$ $\text{pH} = pK_a = 9.24$

punto de equivalencia: $v = 30$ mL. En el punto de equivalencia valorado y valorante están en proporciones estequiométricas y reaccionan completamente para formar la especie conjugada, en este caso, el ácido débil:

$$C_{\text{NH}_3} = 0.06 \frac{20}{20 + 30} = 0.024 \text{ M}$$

$$C_{\text{H}} = 0.04 \frac{30}{20 + 30} = 0.024 \text{ M}$$

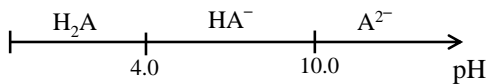
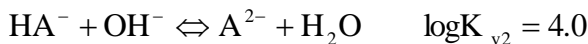
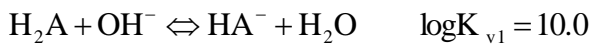
$$[\text{NH}_4^+]_o = C_{\text{H}} = 0.024 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{9.24 - \log(0.024)}{2} = 5.43$$

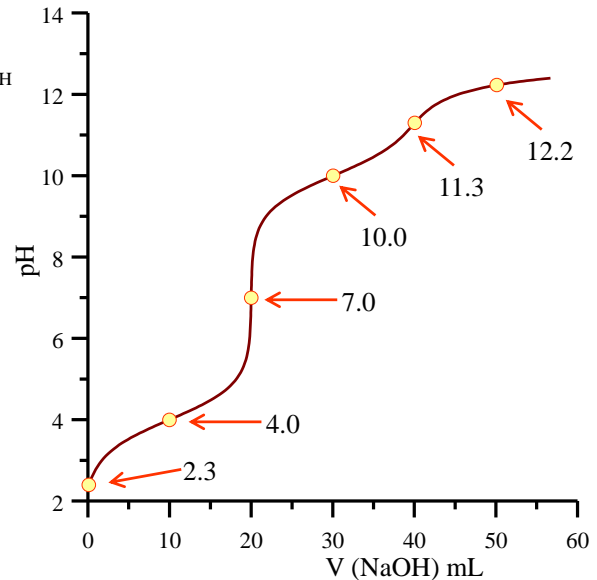
punto en exceso: $v = 45$ mL. Después del punto de equivalencia el reactivo limitante es el valorado y el valorante está en exceso. En este ejemplo, se añaden 15 mL en exceso de ácido fuerte:

$$[H^+]_o = 0.04 \frac{15}{20 + 45} = 0.00923 \text{ M} \quad \text{pH} = 2.03$$

b) Valoración de 10 mL de una disolución 0.2 M de un ácido diprótico ($pK_{a1-2} = 4.0, 10.0$) con sosa 0.1 M.



$$v_{eq1} = \frac{C_{H_2A}^o \times V_o}{C_{OH}} = \frac{0.2 \times 10}{0.1} = 20 \text{ mL}$$



punto inicial: $v = 0$ mL; se supone ácido débil

$$\text{pH} = \frac{4.0 - \log(0.2)}{2} = 2.3 \quad \text{se acepta, estamos claramente en la zona de predominio de } H_2A.$$

primer punto de semiequivalencia: $v = 10$ mL. Disolución amortiguadora $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 4.0$

primer punto de equivalencia: $v = 20$ mL. Se ha completado la primera reacción volumétrica, todo el ácido se ha neutralizado pasando a formar la especie intermedia HA^- :

$$\text{pH} = \frac{4.0 + 10.0}{2} = 7.0$$

segundo punto de semiequivalencia: $v = 30$ mL. Disolución amortiguadora $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 10.0$

segundo punto de equivalencia: $v = 40$ mL. Se ha completado la segunda reacción volumétrica, todo el HA^- se ha neutralizado formando A^{2-} :

$$[A^{2-}]_o = 0.2 \frac{10}{10 + 40} = 0.04 \text{ M}$$

$$\text{Se supone base débil} \quad \text{pH} = \frac{10 + 14 + \log(0.04)}{2} = 11.3$$

punto en exceso de valorante: $v = 50$ mL. En este punto se añaden 10 mL en exceso de base fuerte:

$$[OH^-]_o = 0.1 \frac{10}{10 + 50} = 0.00167 \text{ M} \quad \text{pH} = 12.2$$

Ejercicio 2: Escribe el balance de cargas en función de la concentración de iones H^+ para las siguientes valoraciones:

a) Valoración de 20 mL de amoníaco 0.06 M con HCl 0.04 M. ($pK_a(NH_4^+) = 9.24$)

$$[NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

Como se ha visto en el Tema 1 (páginas. 35-36 y ejercicio 6), 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:

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

En este caso HA es NH_4^+ y $C = C_{NH_3}$, sustituyendo en el balance de cargas:

$$\frac{Kh}{1 + Kh} C_{NH_3}^o \frac{V_o}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + C_H^o \frac{v}{V_o + v}$$

$$\frac{10^{9.24} h}{1 + 10^{9.24} h} \times 0.06 \times \frac{20}{20 + v} + h = \frac{10^{-14}}{h} + 0.04 \times \frac{v}{20 + v}$$

b) Valoración de 10 mL de una disolución 0.2 M de un ácido diprótico ($pK_{as1-2} = 4.0, 10.0$) con sosa 0.1 M

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

$$C_{OH}^o \frac{v}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{2 + \beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_{H_2A}^o \frac{V_o}{V_o + v}$$

$$0.1 \times \frac{v}{10 + v} + h = \frac{10^{-14}}{h} + \frac{2 + 10^{10} h}{1 + 10^{10} h + 10^{14} h^2} \times 0.2 \times \frac{10}{10 + v}$$

c) Valoración de 25 mL de una mezcla de carbonato sódico 0.1 M y bicarbonato sódico 0.06 M con HCl 0.1 M. (para el ácido carbónico $pK_{a1-2} = 6.35, 10.33$)

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [Cl^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

como:

$$[Na^+] = 2 \times C_{Na_2CO_3} + C_{NaHCO_3}$$

$$C_{CO_3} = C_{Na_2CO_3} + C_{NaHCO_3}$$

$$2 \times C_{Na_2CO_3} + C_{NaHCO_3} + h = \frac{K_w}{h} + C_H + \frac{2 + \beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} (C_{Na_2CO_3} + C_{NaHCO_3})$$

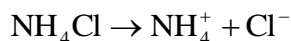
$$0.26 \times \frac{25}{25 + v} + h = \frac{10^{-14}}{h} + 0.1 \times \frac{v}{25 + v} + \frac{2 + 10^{10.33} h}{1 + 10^{10.33} h + 10^{16.68} h^2} \times 0.16 \times \frac{25}{25 + v}$$

Ejercicio 3: Calcula el error de valoración en cada caso:

a) Valoración de 20 mL de HCl 0.10 M en presencia de ion amonio 0.07 M, utilizando como valorante NaOH 0.05 M y naranja de metilo (3.1 - 4.4) o rojo fenol (6.4 - 8.0) como indicadores.

$$v_{eq} = \frac{0.1 \times 20}{0.05} = 40 \text{ mL}$$

En primer lugar hay que considerar el contraíón del amonio. Si suponemos que es también el cloruro:



Y el HCl:



Por lo tanto: $[\text{Cl}^-] = C_H + C_{\text{NH}_4}$

El balance de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$C_{\text{OH}}^o \frac{v}{V_o + v} + \frac{K h}{1 + K h} C_{\text{NH}_4}^o \frac{V_o}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + (C_H^o + C_{\text{NH}_4}^o) \frac{V_o}{V_o + v}$$

$$0.05 \times \frac{v}{20 + v} + \frac{10^{9.24 - \text{pH}}}{1 + 10^{9.24 - \text{pH}}} \times 0.07 \times \frac{20}{20 + v} + 10^{-\text{pH}} = 10^{-14 + \text{pH}} + 0.17 \times \frac{20}{20 + v}$$

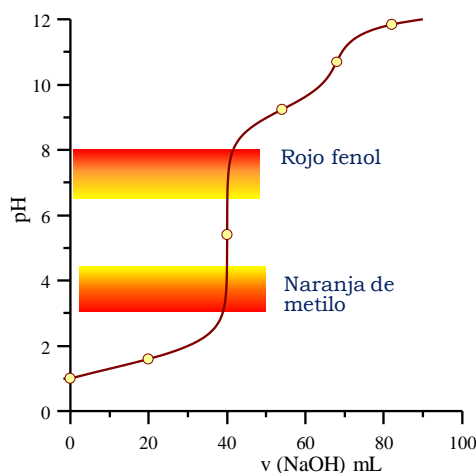
Como se valora un ácido con una base $\text{pH}_{\text{final}} = 4.4$ para el naranja de metilo y $\text{pH}_{\text{final}} = 8.0$ para el rojo fenol. Sustituyendo y despejando el volumen final:

Naranja de metilo:

$$\text{pH}_{\text{pf}} = 4.4 \quad v_{\text{pf}} = 39.95 \text{ mL} \quad \text{Er}(\%) = -0.125 \%$$

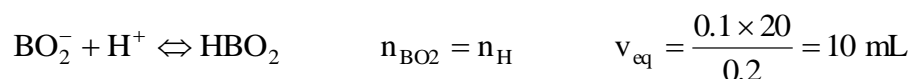
Rojo fenol:

$$\text{pH}_{\text{pf}} = 8.0 \quad v_{\text{pf}} = 41.52 \text{ mL} \quad \text{Er}(\%) = 3.80 \%$$



b) Valoración de 20 mL de borato sódico 0.1 M con HCl 0.2 M utilizando el indicador más adecuado entre fenolftaleína (8.0 - 10.0) y rojo de metilo (4.4 - 6.2).

($\text{pK}_a(\text{ac. bórico}) = 9.23$). Para simplificar el tratamiento formal supondremos el metaborato sódico NaBO_2 .



Para obtener el volumen final:



$$C_{\text{BO}_2}^o \frac{V_o}{V_o + v} + h = \frac{K_w}{h} + C_{\text{H}}^o \frac{v}{V_o + v} + \frac{1}{1 + Kh} C_{\text{BO}_2}^o \frac{V_o}{V_o + v}$$

$$0.1 \times \frac{20}{20 + v} + 10^{-\text{pH}} = 10^{-14 + \text{pH}} + 0.2 \times \frac{v}{20 + v} + \frac{1}{1 + 10^{9.23 - \text{pH}}} \times 0.1 \times \frac{20}{20 + v}$$

Como se valora una base con un ácido $\text{pH}_{\text{final}} = 8.0$ para la fenolftaleína y $\text{pH}_{\text{final}} = 4.4$ para el rojo de metilo. Sustituyendo y despejando:

Fenolftaleína	$v_{\text{pf}} = 9.44 \text{ mL}$	$\text{Er}(\%) = -5.56 \%$
Rojo de metilo	$v_{\text{pf}} = 10.006 \text{ mL}$	$\text{Er}(\%) = 0.06 \%$

La curva de valoración es similar a la del ejercicio 1 a), puede verse que con la fenolftaleína el viraje no sería instantáneo sino gradual pues tendría lugar en la zona amortiguada.

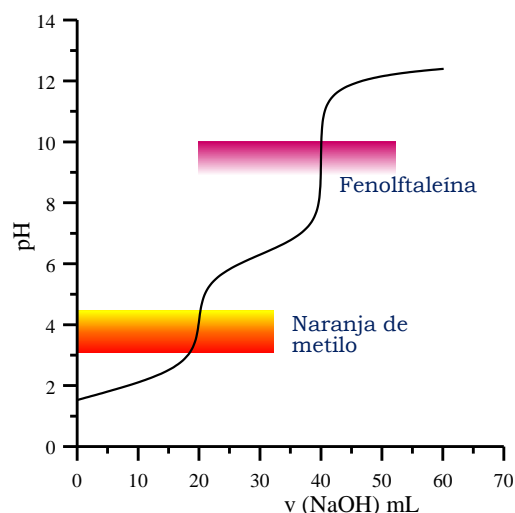
Ejercicio 4: Explica el funcionamiento de los indicadores ácido-base y los criterios de selección de los mismos. Indica algún ejemplo de su utilización.

Ver páginas 17 – 18 y 22 - 23. Página 26 para aplicaciones.

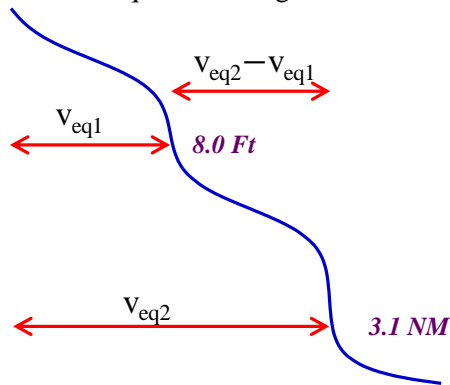
Ejercicio 5: Explica detalladamente cómo llevarías a cabo la determinación de una mezcla de ácido maleico y de hidrogenomaleato sódico ($\text{pK}_{\text{a}1-2} = 1.9, 6.3$) empleando un método volumétrico.

Valoración con NaOH. Como $\text{pK}_{\text{a}2} - \text{pK}_{\text{a}1} = 4.4$, el primer punto de equivalencia es útil si se valora con cuidado o utilizando un pH-metro, como en el caso del carbonato. El segundo punto será adecuado pues $\text{pK}_{\text{a}2} < 7$. Para una concentración de 0.1 M el pH del primer punto de equivalencia (HA^-) está sobre 4.1 y el del segundo (A^{2-}) sobre 9.4, por ello, se puede utilizar naranja de metilo ($\text{pH}_{\text{final}} 4.4$) y fenolftaleína ($\text{pH}_{\text{final}} 10$).

En el primer punto de equivalencia se neutraliza un protón del ácido maleico y en el segundo los dos protones del maleico y el del hidrógenomaleato. Su resolución sería similar a la del ejercicio 6.



Ejercicio 6: Un analista desea conocer con exactitud la concentración de una disolución que es una mezcla compatible de NaOH, Na₂CO₃ o NaHCO₃ 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.



Solo OH⁻ $v_{eq2} - v_{eq1} = 0$

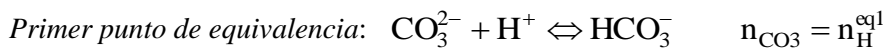
Mezcla OH⁻ / CO₃²⁻ $v_{eq2} - v_{eq1} < v_{eq1}$

Solo CO₃²⁻ $v_{eq2} - v_{eq1} = v_{eq1}$

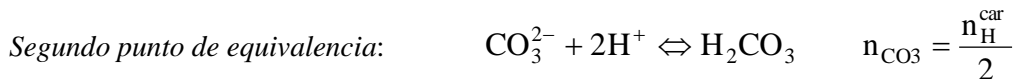
Mezcla CO₃²⁻ / HCO₃⁻ $v_{eq2} - v_{eq1} > v_{eq1}$

Solo HCO₃⁻ $v_{eq1} = 0$

En este caso $v_{eq2} - v_{eq1} = 24.6 - 8.9 = 15.7 > v_{eq1} = 8.9$, luego es una mezcla de carbonato y bicarbonato.



luego $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{H}} \times v_{eq1}}{V_o} = \frac{0.06 \times 8.9}{25} = 0.02136 \text{ M}$



luego $n_{\text{H}}^{\text{eq2}} = n_{\text{H}}^{\text{car}} + n_{\text{H}}^{\text{bic}} = 2n_{\text{CO}_3} + n_{\text{HCO}_3} = 2n_{\text{H}}^{\text{eq1}} + n_{\text{HCO}_3}$

$C_{\text{H}} \times v_{eq2} = 2 \times C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times V_o + C_{\text{NaHCO}_3} \times V_o$

$C_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0.06 \times 24.6 - 2 \times 0.02136 \times 25}{25} = 0.01632 \text{ M}$

O bien de forma más directa:

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

pH en los puntos de equivalencia. El balance de cargas es similar al del problema 2 c)

$[\text{Na}^+]_o \times \frac{25}{25 + v} + h = \frac{10^{-14}}{h} + 0.06 \times \frac{v}{25 + v} + \frac{2 + 10^{10.33} h}{1 + 10^{10.33} h + 10^{16.68} h^2} \times C_{\text{CO}_3}^o \times \frac{25}{25 + v}$

En este caso $[\text{Na}^+]_0 = 0.05904 \text{ M}$ y $C^\circ_{\text{CO}_3} = 0.03768 \text{ M}$.

En el primer punto de equivalencia ($v = v_{\text{eq}1} = 8.9 \text{ mL}$) todo el carbonato se habrá protonado formando una disolución de bicarbonato y el pH esperado es 8.34 que coincide con el pH exacto obtenido resolviendo el balance de cargas.

En el segundo punto de equivalencia ($v = v_{\text{eq}2} = 24.6 \text{ mL}$) se forma una disolución de ácido carbónico de concentración 0.0190 M por lo tanto:

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

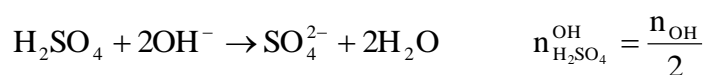
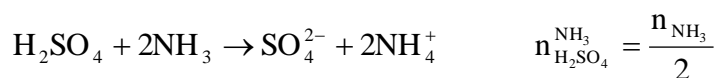
Que también coincide con la resolución exacta del balance de cargas.

Ejercicio 7: Describe brevemente las etapas de que consta el método Kjeldahl empleado en la determinación de nitrógeno orgánico.

Ver página 27

Ejercicio 8: Una muestra de embutido de 4.3271 g se trata adecuadamente aplicando el método Kjeldahl. El amoníaco 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 fenoltaleína 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 amoníaco 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 amoníaco:

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

$$n_{\text{N}} = n_{\text{NH}_3} = 5.081 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$g_{\text{N}} = 5.081 \times 10^{-3} \times 14.01 = 0.07118 \text{ g}$$

$$g_{\text{proteína}} = 0.07118 \times 6.25 = 0.4449 \text{ g}$$

$$\% \text{proteína} = \frac{g_{\text{proteína}}}{g_{\text{muestra}}} \times 100 = \frac{0.4449}{4.3271} \times 100 = 10.28 \%$$