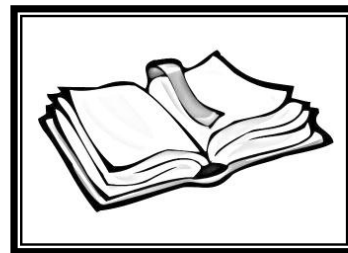


VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE



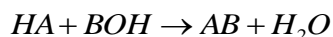
1- Objetivos

- ✓ *Comprender los fundamentos de las volumetrías ácido base*
- ✓ *Conocer los principales agentes valorantes e indicadores ácido- base*
- ✓ *Efectuar los cálculos correspondientes a partir de los datos recabados en el laboratorio*
- ✓ *Analizar los errores frecuentes en las técnicas volumétricas*
- ✓ *Determinar la acidez de muestras de interés agronómico*

2- Introducción

Una volumetría ácido - base es un método volumétrico basado en una reacción de neutralización entre un ácido y una base para dar una sal más agua.

La reacción química involucrada entre el agente valorante y el analito puede esquematizarse como sigue:



En este método, se mide (con una bureta) el volumen de agente valorante (una ácido o una base) necesario para reaccionar estequiométricamente con el analito (una base o ácido) presente en la alícuota de muestra utilizada para el análisis. El volumen gastado de agente valorante contendrá el mismo número de equivalentes o miliequivalentes de analito que se encuentran en la alícuota analizada (la alícuota debe ser medida con exactitud, si se trata de un volumen será con pipeta aforada).

Como ya se ha enunciado en la sección de Introducción a las Técnicas Volumétricas, la reacción de neutralización debe ser:

1. **Única:** No deben existir reacciones secundarias entre el valorante y otros componentes presentes en la muestra distintos del analito.
2. **Completa:** Para lo cual se requiere una elevada constante de equilibrio de la reacción involucrada. Para que esto se cumpla, uno de los reactivos o el agente valorante o el analito deben ser un ácido o una base fuerte.
3. **Rápida:** Esto se debe a que reacciones muy lentas provocan un incremento exagerado del tiempo de análisis.
4. Contar con un método adecuado para detectar el punto de equivalencia

Las aplicaciones en el campo de las ciencias agrarias y forestales de este método son múltiples, por ejemplo, muchos laboratorios utilizan este tipo de técnicas en el control de la acidez de alimentos tales como vinagres, jugos, productos lácteos y aceites. También son utilizadas en el análisis de aguas, fertilizantes amoniacales y detergentes industriales a base de ácido fosfórico.

3- Curvas de valoración ácido - base

Lo más frecuente es que sólo estemos interesados en saber cuanto ácido o base hay en una muestra. Sin embargo, al analizar una curva de valoración podemos deducir no sólo las cantidades de los componentes ácidos y básicos que hay en la mezcla, sino cuáles son los valores de sus constantes de equilibrio y lo que es aún más importante, nos permite seleccionar el indicador adecuado para una valoración determinada.

A medida que se agrega agente valorante se producen variaciones de las concentraciones de las sustancias reaccionantes, la representación gráfica de estas variaciones en función del volumen del agente valorante se llama **curva de valoración**. En una reacción entre un ácido y una base (reacción de neutralización), la variación de concentración que se representa es la concentración de protones. Debido a que estas variaciones son números pequeños se emplea en lugar de la concentración la función:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

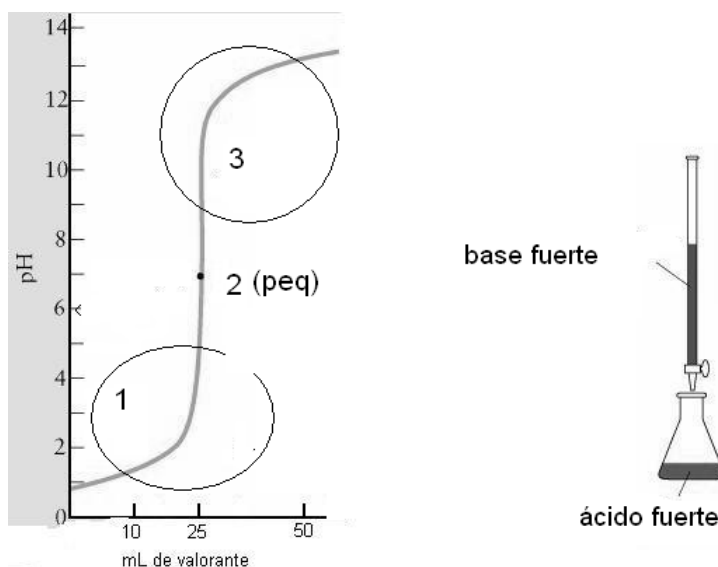
La representación de la curva de valoración se lleva a cabo considerando los diferentes equilibrios que se producen a medida que se agrega agente valorante y nos permitirá:

- **establecer las posibilidades prácticas de la valoración**
- **predecir el grado de definición de punto equivalente**
- **seleccionar el indicador adecuado**

3.1- Caso I: Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

En cada valoración nuestro propósito es construir un gráfico que nos muestre cómo varía el pH a medida que se añade un volumen de agente valorante. Esto nos permite conocer la disminución de la concentración del analito a medida que reacciona con el volumen del agente valorante.

En la valoración de cualquier ácido fuerte con una base fuerte, como puede verse en la siguiente figura, hay tres regiones en la curva de valoración, que representan tres equilibrios diferentes:



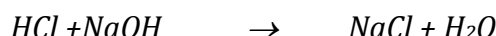
1. Antes del punto de equivalencia, el pH viene determinado por el exceso de ácido (recordar que recién en el punto equivalente el número de equivalentes del analito es igual al número de equivalentes del agente valorante, cuando han reaccionado totalmente)
2. En el punto de equivalencia, el número de equivalentes de OH⁻ agregado es suficiente para reaccionar con todos los equivalentes de ácido presentes. El producto de esa reacción de neutralización es una sal más agua. Como la sal formada proviene de un ácido fuerte y una base fuerte, no sufre hidrólisis, por lo tanto, el pH está determinado por la reacción de disociación del agua.
3. Después del punto equivalente (cualquier exceso de base agregado no tiene con quien reaccionar), el pH está determinado por el exceso de OH⁻.

Ejemplo:

Supongamos que se valora una alícuota de 50,00 mL de HCl 0,0500N con NaOH 0,1000N (HCl en el erlenmeyer y el valorante NaOH en la bureta).

El primer paso consiste en escribir la reacción química entre el agente valorante y el analito. Luego emplear esa reacción para calcular la composición y el pH después de cada adición de valorante.

Reacción de valoración:



Una manera útil de empezar a construir la curva de valoración es calculando el volumen de NaOH necesario para alcanzar el punto de equivalencia (V_{pe}). Recordemos que en este punto el número de equivalentes del HCl es igual al número de equivalentes de NaOH. Esto puede expresarse como:

$$V_{HCl} \times N_{HCl} = V_{NaOH} \times N_{NaOH}, \text{ siendo el } V_{NaOH} = V_{pe}$$

$$\frac{(V \times N)_{HCl}}{N_{NaOH}} = V_{NaOH} = V_{pe}$$

$$\frac{50,00mL \times 0,0500meq/mL}{0,1000meq/mL} = 25,00mL$$

Es conveniente no olvidar que cuando se han añadido 25,00 mL de base, la valoración es completa. Antes de ese punto, hay exceso de ácido en la solución y estamos en la primera sección de la curva de valoración. Por el contrario, cuando agregamos más de 25,00 ml entraremos en la tercera sección de la curva, donde el OH⁻ está en exceso.

Hagamos ahora el cálculo del pH para cada una de las regiones:

a) El pH al inicio (antes del agregado de la base)

$$[H^+] = C_a \text{ (concentración analítica del ácido)} = 0,0500 \text{ N}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1,30$$

b) El pH antes del punto equivalente

Supongamos que hemos añadido, por ejemplo, 10,00 mL de la base (este agregado se encuentra antes del punto de equivalencia).

$$\text{n}^\circ \text{ de meq de ácido inicial} = V_a \times N_a = 50,00\text{mL} \times 0,0500 \text{ meq/mL} = 2,50 \text{ meq}$$

$$\text{n}^\circ \text{ de meq de base añadido} = V_b \times N_b = 10,00\text{mL} \times 0,1000 \text{ meq/mL} = 1,00 \text{ meq}$$

$$\begin{aligned} \text{n}^\circ \text{ de meq de ácido sin reaccionar} &= V_a \times N_a - V_b \times N_b = \text{n}^\circ \text{ de meq}_{\text{ini}} - \text{n}^\circ \text{ de meq}_{\text{reacc}} \\ &= 2,50 \text{ meq} - 1,00 \text{ meq} = 1,50 \text{ meq} \end{aligned}$$

Siendo:

V_a el volumen inicial de ácido (en mL)

N_a la normalidad del ácido (en meq/mL)

V_b el volumen de base agregado hasta ese punto (en mL)

N_b la normalidad de la base (en meq/mL)

	<i>HCl</i>	+	<i>NaOH</i>	→	<i>NaCl</i>	+	<i>H₂O</i>
Inicio	2,50 meq		1,00 meq		-----		-----
final	1,50 meq		0 meq		1,00 meq		1,00 meq

Calculamos la nueva concentración de ácido sin reaccionar (o en exceso) en el volumen total de 60,00 mL, pues recordemos que inicialmente había en el erlenmeyer 50,00 mL de ácido y agregamos 10,00 mL de base.

$$[\text{H}^+] = 1,50 \text{ meq} / 60,00 \text{ mL} = 0,0250 \text{ meq/mL},$$

entonces el pH = 1,60

A medida que agrego un volumen de base inferior al volumen del punto de equivalencia, tendremos exceso de ácido, y éste será el responsable de la concentración de protones en solución.

Una expresión general para calcular la concentración de protones antes del punto de equivalencia será:

$$[\text{H}^+] = \frac{V_a N_a - V_b N_b}{V_t}$$

Aún cuando hayamos agregado 24,90 mL de la base, la concentración de protones puede calcularse empleando la expresión anterior.

$$\frac{50,00\text{mL} \times 0,0500\text{meq/mL} - 24,90\text{mL} \times 0,1000\text{meq/mL}}{74,90\text{mL}} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ meq/mL}$$

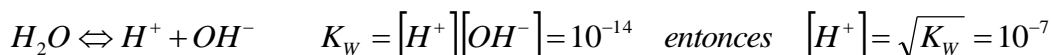
$$\text{pH} = 3,87$$

c) El pH en el punto de equivalencia:

En este punto, el número de equivalentes del ácido será igual al de la base:

$$V_a \times N_a = V_b \times N_b$$

Como la sal formada en la reacción proviene de un ácido fuerte y una base fuerte no sufre hidrólisis, por lo tanto la concentración de H^+ proviene de la disociación del H_2O ,



pH= 7

El pH en el punto de equivalencia es 7,00 sólo si se trata de una reacción entre un ácido (o base) fuerte con una base (o ácido) fuerte.

d) El pH después del punto equivalente

Supongamos que hacemos el cálculo del pH cuando hemos agregado un volumen de base de 25,10 mL (mayor que el volumen del punto equivalente). Recordemos que ya han reaccionado todos los equivalentes de ácido, por lo tanto, cualquier nuevo agregado de base se encontrará en exceso y será la sustancia responsable del pH:

n° de meq de ácido inicial = $V_a \times N_a = 50,00\text{mL} \times 0,0500 \text{ meq/mL} = 2,50 \text{ meq}$

n° de meq de base totales = $V_b \times N_b = 25,10 \text{ ml} \times 0,1000 \text{ meq/mL} = 2,51 \text{ meq}$

n° de meq de base en exceso = $V_b \times N_b - V_a \times N_a = \text{n° de meq totales} - \text{n° de meq reaccionaron}$
 $= 2,51 \text{ meq} - 2,50 \text{ meq} = 0,01 \text{ meq}$

	<i>HCl</i>	+	<i>NaOH</i>	→	<i>NaCl</i>	+	<i>H₂O</i>
<i>Inicio</i>	2,50 meq		2,51 meq		-----		-----
<i>final</i>	0 meq		0,01 meq		2,50 meq		2,50 meq

Como el volumen total es:

$$V_{\text{total}} = 50,00 \text{ ml} + 25,10 \text{ mL} = 75,10 \text{ ml}$$

$$[OH^-] = 0,01\text{meq}/75,10\text{mL} = 1,33 \times 10^{-4}$$

entonces el pOH = 3,88 y el pH= 14-3,88 = 10,12

Como en el caso del cálculo del pH antes del alcanzar el punto equivalente, podemos escribir una expresión general para calcular las concentraciones de OH^- .

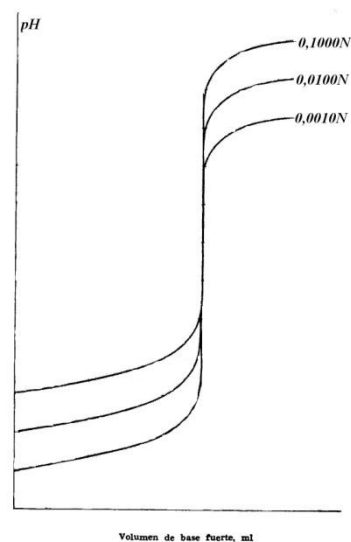
$$[OH^-] = \frac{V_b N_b - V_a N_a}{V_t}$$

En la tabla se muestran los valores calculados que se emplearon para graficar la curva anterior.

$V_{\text{NaOH}} \text{ (ml)}$	pH
0,00	1,30
10,00	1,60
20,00	2,15
24,00	2,87
24,90	3,87
25,00	7,00
25,10	10,12
26,00	11,12
30,00	11,80

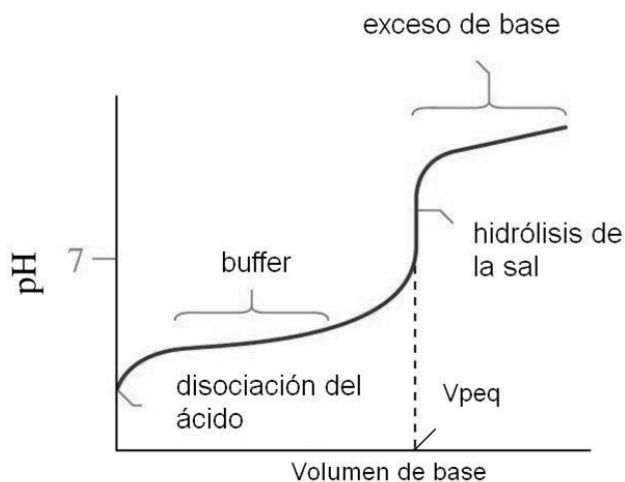
NOTA: ¿Qué ocurre con la forma de la curva a medida que el ácido que valoramos es más diluido?

Como se observa en el gráfico, a medida que la concentración del ácido se hace más diluida, el salto en el punto de inflexión es menos brusco. Es decir la región vertical es más corta (hay menos diferencia entre la región antes del punto equivalente y después del punto equivalente). Sin embargo, el punto equivalente no varía sigue siendo $\text{pH} = 7$.



3.2- Valoración de un ácido débil con una base fuerte

La reacción entre un ácido débil y una base fuerte es completa luego de cada agregado de base, es decir, el ácido débil con la base fuerte reaccionan completamente para dar una sal más agua.



La curva de la figura representa la variación del pH a medida que el ácido débil reacciona con el agregado del agente valorante (base fuerte).

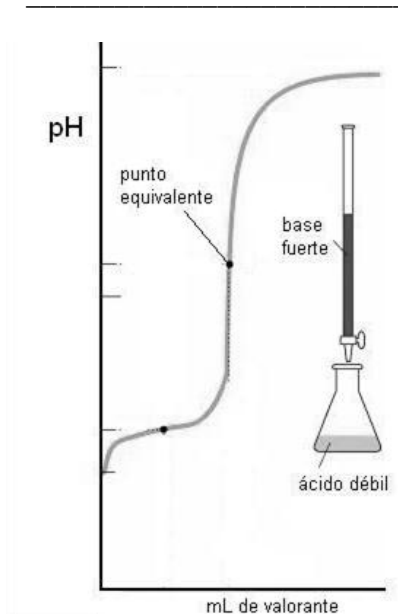
Podemos observar en este gráfico, diferentes regiones que se corresponden con los distintos equilibrios presentes a medida que se aumenta el agregado de la base fuerte:

- 1- Antes de que se añada la base, la solución contiene sólo ácido débil, entonces el pH queda determinado por el equilibrio de **disociación del ácido**.
- 2- A partir de la primera adición de base fuerte, hasta inmediatamente antes del punto de equivalencia, hay una mezcla del ácido débil que no ha reaccionado y la sal que se ha formado con cada agregado de base, esta mezcla constituye **un buffer**.
- 3- En el punto de equivalencia **todo** el ácido débil ha reaccionado con la base dando lugar a su sal. Tenemos una sal que proviene de un ácido débil y una base fuerte, por lo tanto se hidroliza y el pH de la solución queda determinado por la reacción de **hidrólisis de la sal**.
- 4- Después del punto de equivalencia, se añade un exceso de base fuerte, el pH está determinado por éste **exceso de la base fuerte**.

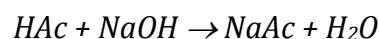
A continuación, analizaremos esta curva en detalle aplicando los distintos equilibrios en los que participan el ácido, la base y el agua.

Ejemplo

Supongamos que valoramos 20,00 mL de ácido acético 0,1000 N ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) con NaOH 0,1000 N. Nuevamente pondremos el ácido débil, sustancia a valorar en el erlenmeyer y el agente valorante en la bureta.



Reacción de valoración:



Calculemos primero el volumen de base necesario para alcanzar el punto equivalente.

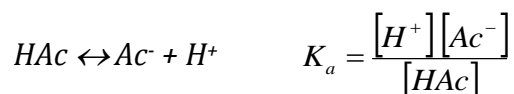
Como en el caso anterior el volumen en el punto equivalente será:

$$V_a \times N_a = V_b \times N_b \quad \text{entonces} \quad V_b = V_{pe} = 20,00 \text{ ml}$$

Los cálculos correspondientes a las distintas regiones de la curva son:

a) El pH antes del agregado de NaOH

Como el ácido acético es un ácido débil se disocia según la reacción:



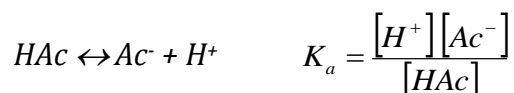
En este punto $[Ac^-] = [H^+]$, entonces

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1000}$$

$$pH = 2,88$$

b) El pH antes del punto de equivalencia

Supongamos que hemos añadido 5,00 mL de base. En este punto, todo el NaOH agregado habrá reaccionado con el HAc, quedando en el erlenmeyer HAc sin reaccionar y la sal formada. Esta solución se comporta como una solución amortiguadora o buffer.



$$[H^+] \neq [Ac^-] \text{ y considerando que } [Ac^-] = C_{sal} \text{ y } [HAc] = C_a$$

Tenemos

$$K_a = \frac{[H^+]}{C_a} \frac{C_{sal}}{C_a} \Rightarrow [H^+] = K_a \frac{C_a}{C_{sal}}$$

Podemos ver en la siguiente ecuación el número de equivalentes iniciales y finales de las distintas especies puestas en juego en la reacción de valoración:

	<i>HAc</i>	+ <i>NaOH</i>	→	<i>NaAc</i>	+ <i>H₂O</i>
Inicio	2,00 meq	0,50 meq		-----	-----
final	1,50 meq	0 meq		0,50 meq	0,50 meq

Para calcular las concentraciones de ácido en exceso y sal formada:

$$C_{sal} = \frac{n^\circ \text{ de equivalentes formados}}{\text{volumen total}}$$

$$C_a = \frac{n^\circ \text{ de equivalentes iniciales} - n^\circ \text{ de equivalentes que reaccionaron}}{\text{volumen total}}$$

$$C_{sal} = \frac{V_b \times N_b}{V_{total}} = \frac{5,00\text{mL} \times 0,1000\text{meq/mL}}{25,00\text{mL}} = 0,0200\text{meq/mL}$$

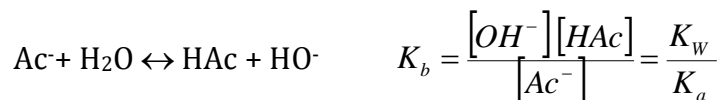
$$C_a = \frac{V_a N_a - V_b N_b}{V_{total}} = \frac{20,00\text{mL} \times 0,1000\text{meq/mL} - 5,00\text{mL} \times 0,1000\text{meq/mL}}{25,00\text{mL}} = 0,0600\text{meq/mL}$$

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_{sal}} = \frac{1,8 \times 10^{-5} \times 0,0600}{0,0200} = 5,40 \times 10^{-5}$$

pH = 4,27

c) El pH en el punto equivalente

En este punto, hemos agregado una cantidad de base que ha reaccionado con todos los equivalentes del ácido, por lo tanto, en el erlenmeyer sólo tenemos la sal formada. Esta sal proviene de un ácido débil, por lo tanto, se hidroliza según la reacción:



$[\text{OH}^-] = [\text{HAc}]$, entonces

	<i>HAc</i>	+ <i>NaOH</i>	→	<i>NaAc</i>	+ <i>H₂O</i>
Inicio	2,00 meq	2,00 meq		-----	-----
final	0 meq	0 meq		2,00 meq	2,00 meq

$$C_{sal} = \frac{n^\circ \text{ de equivalentes formados}}{\text{volumen total}} = \frac{2,00 \text{ meq}}{40,00 \text{ mL}} = 0,0500 \text{ meq/mL}$$

o bien lo podemos calcular mediante la expresión:

$$C_{sal} = \frac{V_b \times N_b}{V_t} = \frac{20,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ meq/mL}}{40,00 \text{ mL}} = 0,0500 \text{ meq/mL}$$

$$[OH^-] = \sqrt{C_{sal} \frac{K_w}{K_a}} = \sqrt{0,0500 \times \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}}} = 5,27 \times 10^{-6} \quad pOH = 5,28 \quad pH = 14 - pOH = 8,73$$

d) El pH cuando agregamos un $V_b > V_{pe}$

Por ejemplo, para un volumen de base igual a 25,00 mL, tendremos:

n° de meq de base en exceso = $V_b \times N_b - V_a \times N_a = n^\circ \text{ de meq totales} - n^\circ \text{ de meq reaccionaron}$

	<i>HAc</i>	+	<i>NaOH</i>	→	<i>NaAc</i>	+	<i>H₂O</i>
<i>Inicio</i>	2,00 meq		2,50 meq		-----		-----
<i>final</i>	0 meq		0,50 meq		2,00 meq		2,00 meq

El pH está gobernado por el exceso de base.

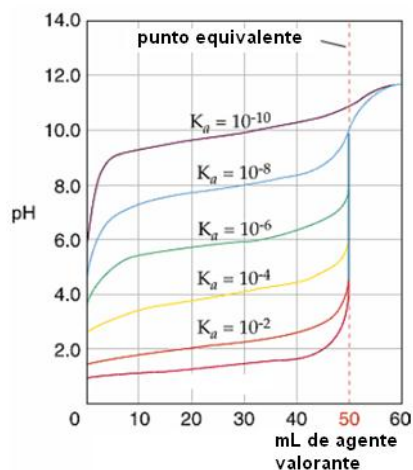
$$[OH^-] = \frac{V_b \times N_b - V_a \times N_a}{V_{total}}$$

Los cálculos correspondientes a la curva de valoración de 20,00 ml de HAc 0,1000N con NaOH 0,1000 N anterior se listan en la siguiente tabla:

V NaOH (ml)	pH
0,00	2,88
5,00	4,26
10,00	4,76
15,00	5,20
18,00	5,69
19,00	8,60
20,00	8,73
21,00	11,38
25,00	12,04



NOTA: a medida que el ácido es más débil (menor constante de equilibrio), el salto en la curva de valoración es más pequeño (disminuyen las unidades de pH entre antes y después del punto equivalente).



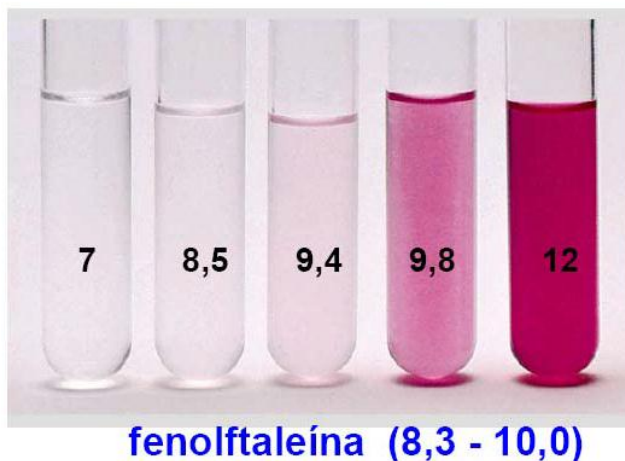
4- Indicadores utilizados en volumetría ácido - base

Existen muchas sustancias cuyo color en solución depende del **pH** de la misma. Muchas de ellas se encuentran en la naturaleza, por ejemplo, en diversos vegetales como las antocianinas del repollo colorado. Estos compuestos, denominados **indicadores ácido - base o de neutralización** son empleados para **indicar el punto final** de las volumetrías ácido - base. Estas sustancias son generalmente compuestos orgánicos que en agua se comportan como ácido o base débil. Las reacciones de disociación de estos compuestos van acompañadas de reordenamientos internos en su estructura que dan como resultado modificaciones en su color.

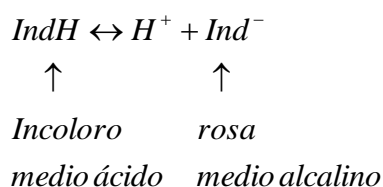
Para que una sustancia pueda ser empleada como indicador ácido - base debe cumplir ciertos requisitos:

- 1) Al menos una de las formas del indicador debe exhibir una coloración intensa, de manera de impartir a la solución valorada una coloración claramente visible, aún a bajas concentraciones del indicador.
- 2) El intervalo de transición (el cambio de un color a otro) debe ser pequeño, con lo cual se logra que la adición de una pequeña cantidad de valorante provoque un cambio abrupto de color. En el caso de un indicador de dos colores, estos deben diferir en forma notable (idealmente los colores deben ser complementarios).
- 3) El indicador debe seleccionarse de tal manera que el pH final que indique esté cercano o preferiblemente idéntico al punto de equivalencia.
- 4) El intervalo de transición debe quedar situado en la parte de mayor pendiente de la curva de valoración.
- 5) Se debe emplear, en todos los casos, la menor cantidad de indicador posible. Esto se debe a que como son ácidos o bases, consumen valorante.

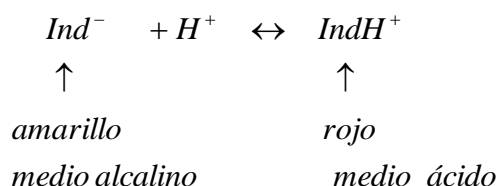
- 6) La cantidad agregada de indicador debe ser constante en todas las muestras analizadas.



Veamos como ejemplo, el del indicador fenolftaleína, que es un ácido débil cuya forma no disociada es incolora, mientras que al ionizarse presenta un color rosa.



Otro indicador ácido - base muy usado, es el anaranjado de metilo, que es una base débil. Su forma molecular (no disociada) es de color amarillo, mientras que la forma ionizada presenta coloración roja.



4.1- Deducción del rango de viraje de un indicador

Como mencionamos anteriormente, los indicadores ácido - base son ácidos o bases débiles, por lo que podemos plantear la ecuación de equilibrio correspondiente a la disociación de estas especies. En el caso de la fenolftaleína:

$$K_{ind} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]} \quad (1)$$

Despejemos ahora la $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{ind} \times [\text{IndH}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Aplicando -log, para tener la expresión de pH:

$$pH = pK_{ind} - \log \frac{[IndH]}{[Ind^-]}$$

El ojo humano permite diferenciar las 2 formas coloreadas del indicador cuando la concentración de una de las formas es por lo menos 10 veces superior a la otra, esto es:

$$\frac{[IndH]}{[Ind^-]} = 10 \quad (\text{Incolora en el caso de la fenoftaleína})$$

o bien

$$\frac{[IndH]}{[Ind^-]} = 0,1 \quad (\text{rosa en el caso de la fenoftaleína})$$

El rango de viraje de un indicador es la zona de pH en la cual se produce un cambio visible del color del indicador. Por ejemplo, para el caso de la fenolftaleína, el rango de viraje es de 8,0-9,6. Esto implica que en soluciones con pH menor que 8 el indicador será incoloro mientras que a pH superiores a 9,6 será rosa.

Por lo tanto se puede deducir de la fórmula (1) que:

$$pH \text{ incoloro} = pK_{ind} - \log 10 = pK_{ind} - 1$$

$$pH \text{ rosa} = pK_{ind} - \log 0,1 = pK_{ind} + 1$$

Entonces:

Rango de viraje = $pK \pm 1$

Algunos indicadores ácido-base

Indicador	Cambio de color al aumentar el pH	Rango de pH
Rojo de metilo	Rojo-Amarillo	4,2-6,2
Tornasol	Rojo-Azul	5,0-8,0
Verde de bromocresol	Amarillo-Azul	3,8-5,4
Azul de bromotimol	Amarillo-Azul	6,0-7,6
Fenolftaleína	Incoloro-Rosa	8,0-9,6
Anaranjado de metilo	Amarillo - Rojo	3,2-4,4



4.2- Selección de indicadores

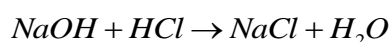
Como regla general se debe seleccionar un indicador cuyo cambio de color se produce en las cercanías del punto de equivalencia.

Pasos a seguir para la selección de un indicador en una volumetría ácido base:

1. Estimar el pH del punto de equivalencia de la valoración que se desea efectuar.
2. Seleccionar un indicador cuyo rango de viraje coincida con el pH calculado anteriormente.
3. El intervalo de transición debe quedar situado en la parte de mayor pendiente de la curva de valoración.

Ejemplo 1: Supongamos que se desea valorar una base fuerte con un ácido fuerte como por ejemplo, NaOH y se valora con HCl.

La reacción de valoración es la siguiente:

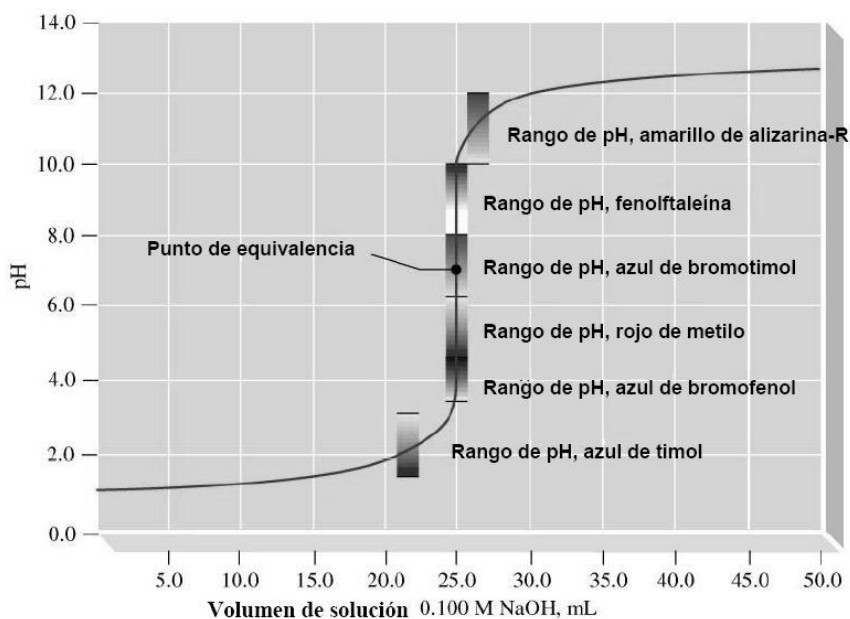


Nos encontraremos en el punto equivalente cuando se haya agregado desde la bureta una cantidad suficiente de HCl para que reaccione completamente con el NaOH presente en la muestra que se encontrará en el erlenmeyer. Por lo tanto, en el punto de equivalencia tendremos una solución de NaCl, que por ser una sal que proviene de ácido y base fuerte no presenta hidrólisis, por lo tanto el pH de la misma será 7 (dado por la reacción de disociación del agua).

Ahora que conocemos que el pH en el punto de equivalencia es 7, nos resta seleccionar el indicador adecuado. En la tabla presentada con anterioridad podemos apreciar que el indicador azul de bromotimol presenta un rango de viraje 6 - 7,6 por lo que resulta adecuado para ser utilizado en esta valoración.

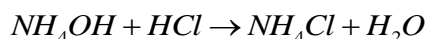
Nota: Cuando se titulan ácidos fuertes con bases fuertes el salto de pH que se produce en las cercanías del punto de equivalencia es tan pronunciado que permite la utilización de un gran número de indicadores sin incurrir en errores apreciables en la determinación analítica, como puede verse en el siguiente gráfico.

Sin embargo, si empleáramos el azul de timol estaríamos cometiendo un error por defecto, ya que este indicador vira antes del punto equivalente. Mientras que si usamos el amarillo de alizarina R, cometeríamos un error por exceso, ya que el viraje se produce después del punto de equivalencia (ver gráfico que se presenta a continuación).

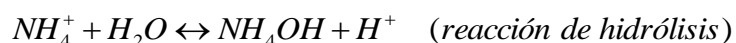


Ejemplo 2: Supongamos que ahora valoramos 10,00 mL de una base débil como por ejemplo, NH_4OH 0,1000N, con un ácido fuerte como el HCl 0,1000N. La constante de disociación de la base es: $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.

La reacción de valoración es la siguiente:



En el punto equivalente ya hemos agregado, desde la bureta, una cantidad suficiente de HCl para que reaccione completamente con el NH_4OH presente en la muestra. Por lo tanto, en el punto de equivalencia tendremos una solución de NH_4Cl , que como vimos en el seminario N°1 por ser una sal que proviene de una base débil presenta hidrólisis.



Esta reacción de hidrólisis nos indica *a priori*, que el pH en el punto de equivalencia será menor que 7 (la reacción produce protones, tendremos una solución ácida). Para conocer el valor exacto del pH de la solución, debemos calcular cuál será la concentración de protones en ese punto. Para ello planteamos la constante de equilibrio correspondiente a la reacción de hidrólisis y despejamos la concentración de protones, como ya se había mostrado en el seminario N°1.

$$K_h = \frac{[NH_4OH] \times [H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} \text{ recordemos que } [NH_4OH] = [H^+] \approx C_s$$

$$C_s = \frac{V_a \times N_a}{V_t} = \frac{10,00 \text{ ml} \times 0,1000 \text{ meq/ml}}{20,00 \text{ ml}} = 0,0500 \text{ meq/ml}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times [NH_4^+]} \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times C_s} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \times 0,0500 \text{ M}} = 5,27 \times 10^{-6} \text{ M}$$

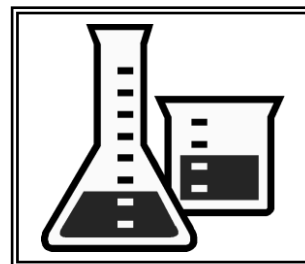
$$pH = 5,27$$

Ahora que conocemos que el valor del pH en el punto de equivalencia, nos resta seleccionar el indicador adecuado. En la tabla podemos encontrar que el indicador verde de bromocresol presenta un rango de viraje 3,8 - 5,4 por lo que resulta adecuado para ser utilizado en esta valoración.

ACTIVIDAD DE LABORATORIO

1- Valoración de ácidos débiles

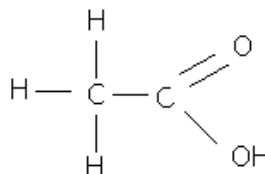
Una vez analizados ciertos aspectos teóricos generales de las volumetrías ácido-base, veamos ahora como pueden aplicarse los nuevos conocimientos para el análisis de muestras de interés en las Ciencias Agrarias.



1.1- Determinación de calidad en vinagres



El vinagre de uso doméstico es una solución de ácido acético. Éste es ácido monocarboxílico débil cuya fórmula es:



Se define como vinagre al producto obtenido a partir de la fermentación acética de diferentes materias primas (vino, alcohol, cereal, sidra, miel, frutas, suero de leche). Según el Código Alimentario Argentino, el vinagre, deberá contener una acidez no menor de 5%. La cantidad de ácido se puede determinar rápidamente por medio de una volumetría ácido - base, valorando la muestra problema con una base fuerte, previamente normalizada y empleando fenolftaleína como indicador del punto final de la valoración. Los vinagres pueden tener color (por ejemplo, los de vino), pero después de una dilución adecuada, el color no impide la observación del punto final. Las pequeñas cantidades de otros ácidos presentes se valoran junto con el ácido acético y la acidez total se expresa en términos de este ácido.

Procedimiento:

1- Preparar una solución diluida de vinagre

Tomar 10,00 mL de vinagre comercial con pipeta aforada, colocarlos en un matraz de 100,00 mL y llevar a volumen con agua destilada. Agitar por inversión para homogenizar la solución. Esta solución de vinagre diluido 1:10 será la muestra problema.

2- Valoración de la solución de vinagre diluido

Tomar de la solución anterior, una alícuota de 10,00 mL (con pipeta aforada) y transferirla a un erlenmeyer, agregar 5 gotas de fenolftaleína y un volumen de agua destilada (por ejemplo, 50,0 mL). Colocar en la bureta la solución de NaOH de concentración conocida, que se usará como agente valorante. Agregar el agente valorante gota a gota y agitando hasta viraje de la fenolftaleína (aparición de color

rosado persistente por 30 segundos). Leer en la bureta el volumen de NaOH gastado en la valoración.

Fórmula de cálculo:

$$\text{Ac acético (\% m/v)} = V_{\text{NaOH}} (\text{mL}) \times N_{\text{NaOH}} (\text{meq/mL}) \times \text{Peso del meq HAc. (g/meq)} \times \frac{100}{A(\text{mL})} \times \frac{1}{D}$$

V_{NaOH} = Volumen de NaOH gastado en la valoración (leído en la bureta).

N_{NaOH} = Normalidad del NaOH.

$$\text{Peso del meq ácido acético} = \frac{PM}{1000} = \frac{60}{1000} = 0,0600 \text{ g/meq}$$

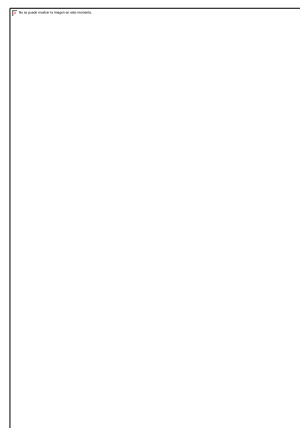
A = Alícuota analizada.

D = Dilución de la muestra (1:10) o sea $\left(\frac{10\text{mL}}{100\text{mL}} = \frac{1}{10}\right)$

1.2- Determinación de acidez para la recepción de leche

El Código Alimentario Argentino define como leche al producto que se obtiene del ordeño en condiciones de higiene, ininterrumpido y completo de animales lecheros sanos bien alimentados y en reposo. El principal carbohidrato presente en leche es la lactosa.

Existen bacterias capaces de fermentar la lactosa produciendo ácido láctico, lo que incrementa la acidez del producto. El incremento excesivo de la acidez provoca una reducción en la estabilidad del producto lo que podría ocasionar problemas durante el ulterior procesamiento industrial. Por lo tanto, la determinación de la acidez en leche fluida es una determinación analítica de rutina.



La acidez de la leche se puede expresar en % m/v o en grados Dornic (°D). Un grado Dornic corresponde a 0,01% m/v de ácido láctico.

Procedimiento:

Medir 10,00 mL de leche con pipeta aforada, trasvasar a un erlenmeyer, agregar 5 gotas de fenolftaleína y 50,0 mL de agua destilada. Colocar en la bureta la solución de NaOH de concentración conocida, que se usará como agente valorante. Agregar el agente valorante gota a gota y agitando hasta viraje de la fenolftaleína (aparición de color rosado persistente por 30 segundos). Leer en la bureta el volumen de NaOH gastado en la valoración.

Fórmula de cálculo:

$$\text{Ac. láctico (\% m/v)} = V_{\text{NaOH}} (\text{mL}) \times N_{\text{NaOH}} (\text{meq/mL}) \times \text{Peso del meq Ac. láctico (g/meq)} \times \frac{100}{A (\text{mL})}$$

V_{NaOH} = Volumen de NaOH gastado en la valoración.

N_{NaOH} = Normalidad del NaOH.

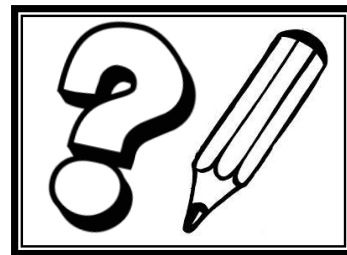
$$\text{Peso del meq ácido láctico} = \frac{PM}{1000} = \frac{90}{1000} = 0,0900 \text{ g/meq}$$

Peso molecular del ácido láctico ($\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_6$) = 90

A = Alícuota analizada.

El Código Alimentario Argentino acepta un rango de 13 a 18 °D o lo que es lo mismo 0,13-0,18 % m/v de ácido láctico.

Cuestionario y problemas



1. ¿Por qué es necesario que al menos uno de los ácidos o bases que participan en la reacción de valoración sean fuertes?
2. Calcular el pH en el punto de equivalencia en la valoración de HCl con NaOH, siendo ambos 0,1000N. Justifique su respuesta. (Rta: pH =7)
3. ¿Qué es un indicador ácido - base y para qué se lo emplea?
4. ¿Por qué el intervalo de viraje de un indicador ácido - base vale dos unidades de pH?
5. En la valoración de un ácido débil con una base fuerte, ¿cómo es el salto de pH en las proximidades del punto de equivalencia, comparativamente con el salto en la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte?
6. ¿Qué volumen de ftalato ácido de potasio 0,1000N se consume para valorar 20,00 mL de una solución NaOH 0,0980N? (Rta: 19,6 mL)
7. La concentración de una solución de ácido acético es de 3,00 g en 700 mL de solución, calcular su pH. (PM HAc = 60, $K_a=1,8 \times 10^{-5}$) (Rta: 2,95)
8. Escribir la ecuación correspondiente a la valoración del ácido acético con NaOH y mencionar un indicador adecuado.
9. En la valoración de 50,00 mL de HAc 0,1000N con NaOH 0,1000N, calcular: el pH en el punto inicial, en el punto medio y en el punto de equivalencia. ($K_a=1,8 \times 10^{-5}$) (Rta: pH: 2,87; 4,74 y 8,72)
10. ¿Cuál es la concentración (en moles por litro y en gramos por litro) de una solución de HAc, si para 20,00 mL de la misma se gastaron 13,00 mL de NaOH 0,1200N? (PM HAc = 60) (Rta: 0,078 M y 4,68 g/L)
11. Se desea conocer la concentración de ácido acético de un vinagre, para ello se miden 10,00 mL de muestra y se llevan a 100,00 mL con agua destilada (en matraz aforado). Se valora una alícuota de 20,00 mL de la solución diluida, con NaOH 0,1000N usando fenolftaleína como indicador, gastándose 18,20 mL. Expresar el resultado en gramos por litro de la muestra original (Rta. 54,6 g/L).
12. ¿Cómo se puede expresar la acidez de la leche?
13. ¿A qué equivale un grado Dornic?

BIBLIOGRAFIA

1. Rubinson, J.; Rubinson, K.: Química Analítica Contemporánea, Prentice-Hall Hispanoamericana 2000
2. Harris, D.C. "Análisis Químico cuantitativo", Iberoamericana, 1992
3. Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J., "Química Analítica", McGraw-Hill, México, 1995
4. Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J., "Fundamentos de Química Analítica", Reverté, 1996.
5. Day JR, R.A y Underwood, A.L., "Química Analítica Cuantitativa" 5ta edición, Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. México, 1989.