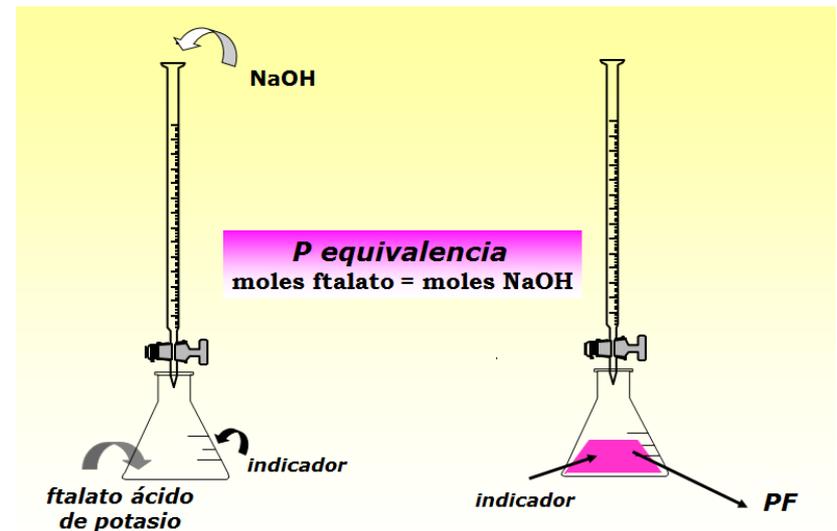
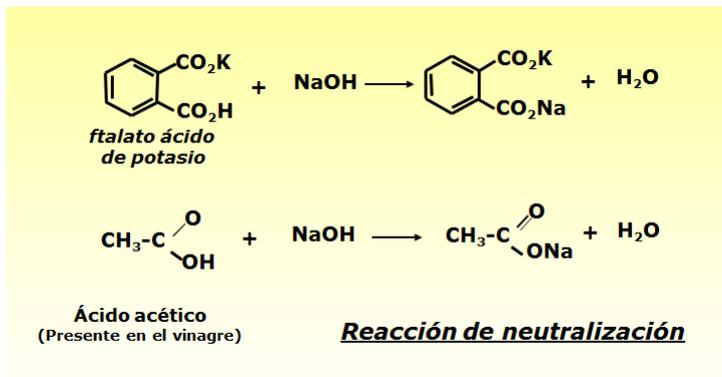


VALORACIONES ÁCIDO-BASE

- Introducción a las valoraciones ácido-base
- Curvas de valoración de ácidos y bases monopróticos:
 - Ácidos fuertes y bases fuertes
 - Ácidos y bases débiles
 - Mezclas de ácidos y mezclas de bases
- Curvas de valoración de ácidos y bases polipróticos
- Factores que afectan a las curvas de valoración
- Indicadores ácido-base
- Aplicaciones: Estandarización de ácidos y de bases. Análisis de:
 - mezclas de carbonatos
 - mezclas de hidróxidos y carbonatos
 - mezclas de fosfatos
 - mezclas de ácido clorhídrico y fosfatosDeterminación de compuestos nitrogenados (método de Kjeldahl)

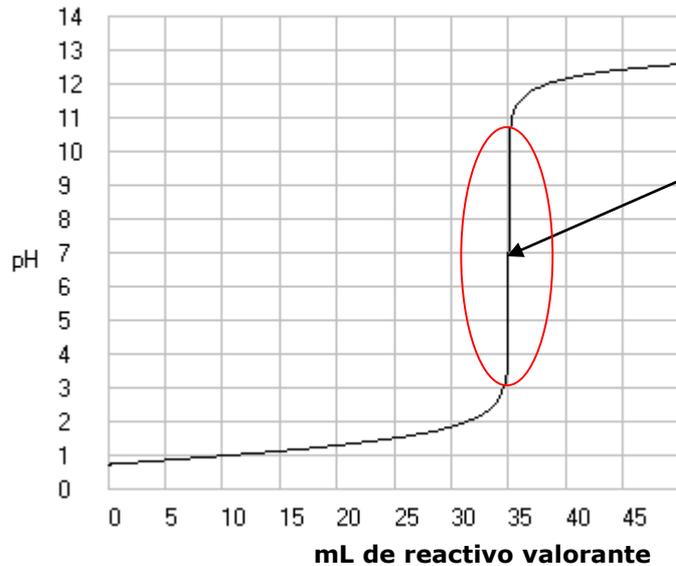
VALORACIONES ÁCIDO-BASE

- Basadas en una reacción de transferencia de protones entre sustancias con propiedades ácido-base
- Procedimiento rápido y útil para el análisis cuantitativo de sustancias con propiedades ácidas o básicas.

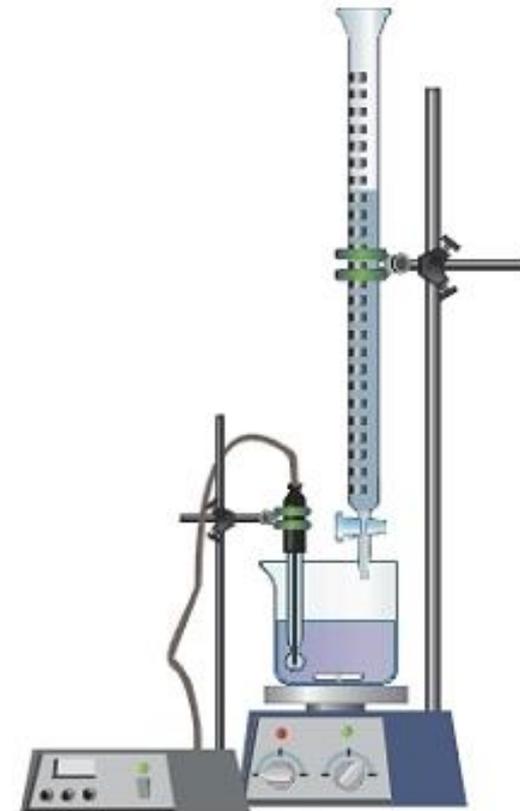


CURVAS DE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Representación gráfica de la variación del pH en función del reactivo valorante añadido. Permite seleccionar el indicador más adecuado en cada caso



Punto final



CURVAS DE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

El trazado general de una curva de valoración ácido-base comprende el cálculo del pH en tres zonas o momentos de la valoración:

- a) **Punto inicial** (antes de añadir la disolución de valorante)
- b) **Antes** del PUNTO DE EQUIVALENCIA en donde existirá un exceso de la sustancia a valorar
- c) **En** el PUNTO DE EQUIVALENCIA. En este caso, el pH se calculará según el tipo de sal que se forme en la reacción de neutralización
- c) **Después** del PUNTO DE EQUIVALENCIA en donde existirá un exceso del reactivo valorante

CURVAS DE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Valoración de ácidos y bases monoproticos

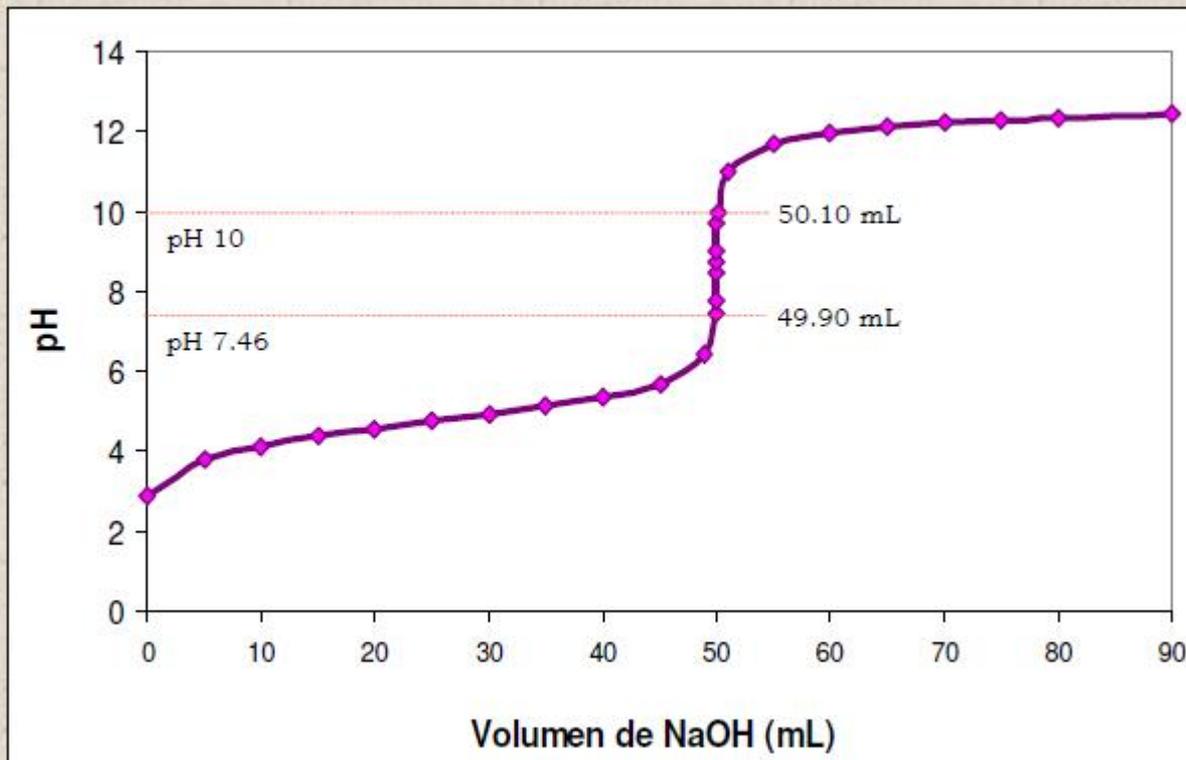
- Ácido fuerte con base fuerte
- Base fuerte con ácido fuerte
- Ácido débil con base fuerte
- Base débil con ácido fuerte
- Valoración de mezclas de ácidos
- Valoración de mezclas de bases

Valoración de sistemas A-B poliproticos

- Carbonato de sodio con ácido clorhídrico.
- Ácido fosfórico con hidróxido sódico

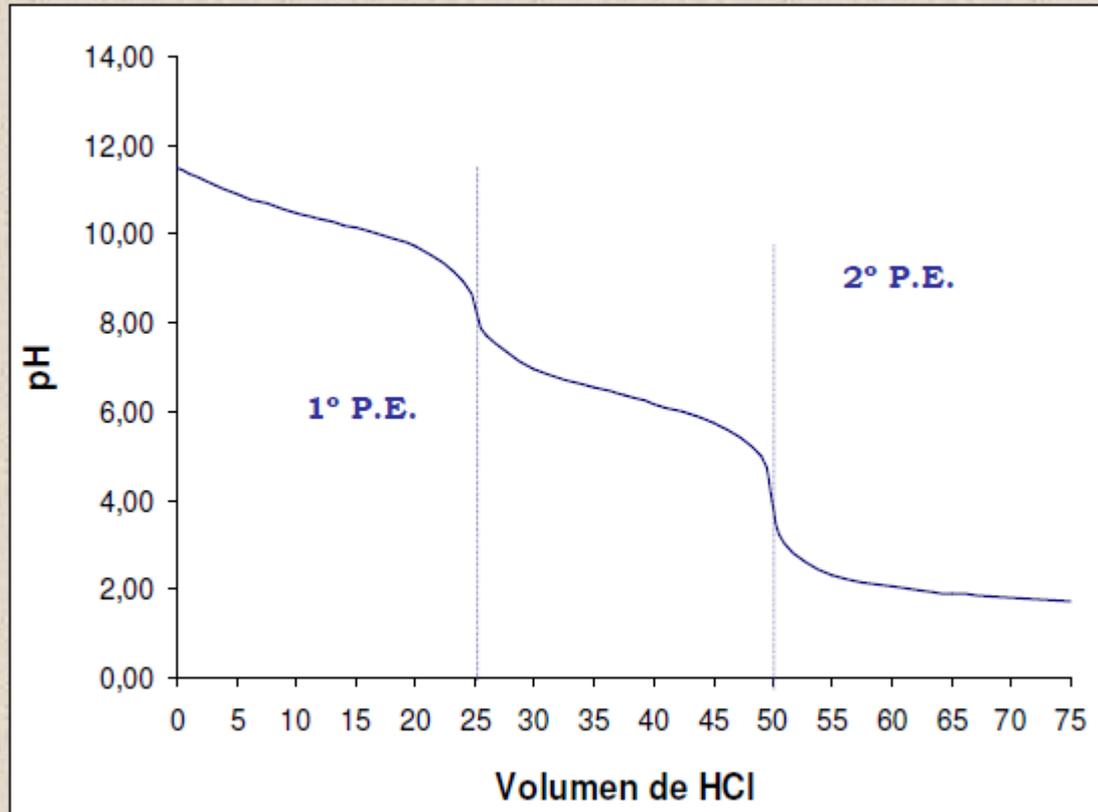
CURVAS DE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Valoración de 50 mL de Acético 0.1 M con NaOH 0.1 M



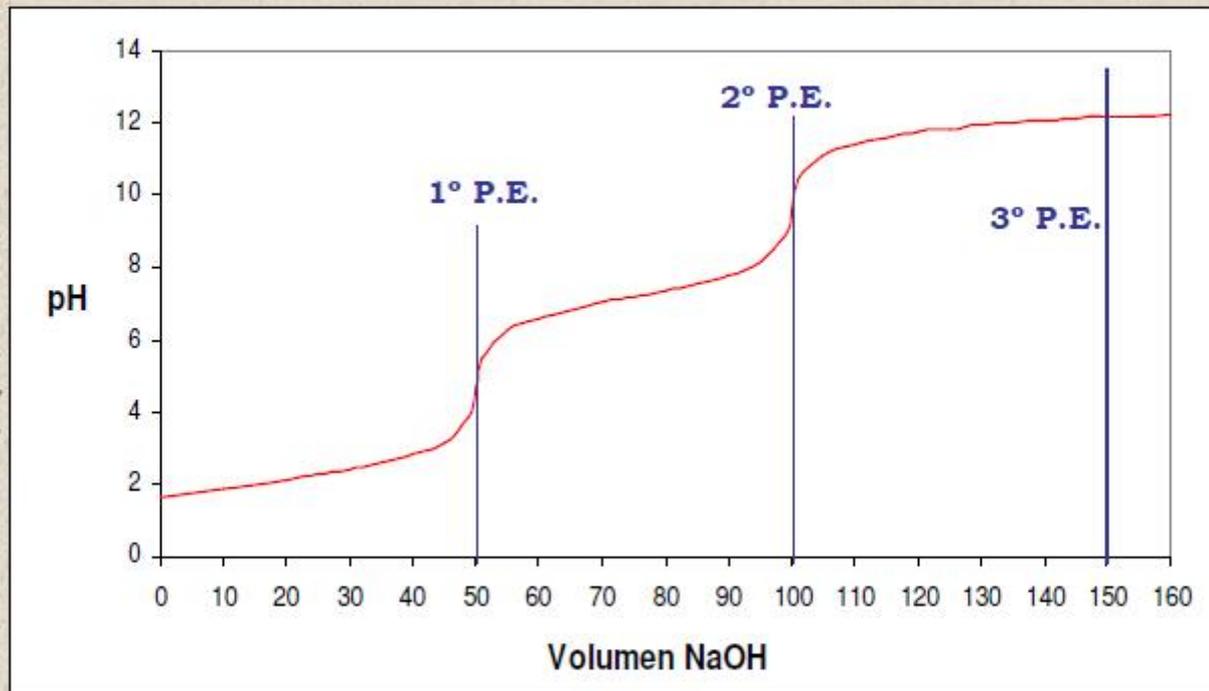
CURVAS DE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Valoración de Na_2CO_3 0.05 M con HCl 0.1 M



CURVAS DE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Valoración de 50 mL de H_3PO_4 0.1 M con NaOH 0.1 M



CURVAS DE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE**FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA FORMA DE LA CURVA DE VALORACIÓN**

Para que una reacción química sea adecuada para poder utilizarla en una valoración, la reacción debe ser completa en el punto de equivalencia. El grado en el que se completa la reacción, determina el salto de pH de la curva de valoración.

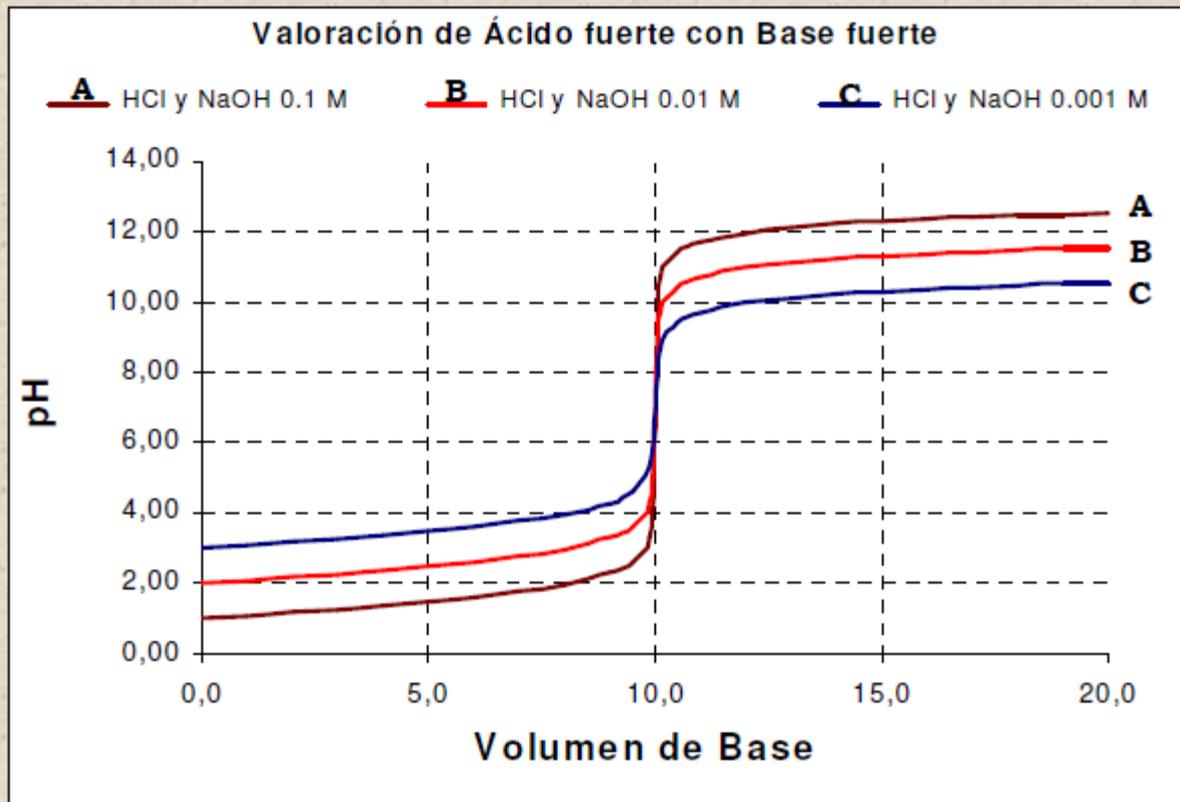
La forma de las curvas de valoración puede verse afectada por:

- La concentración del analito
- El valor de la constante de acidez

FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA FORMA DE LA CURVA DE VALORACIÓN

Efecto de la concentración en la valoración de HCl con NaOH

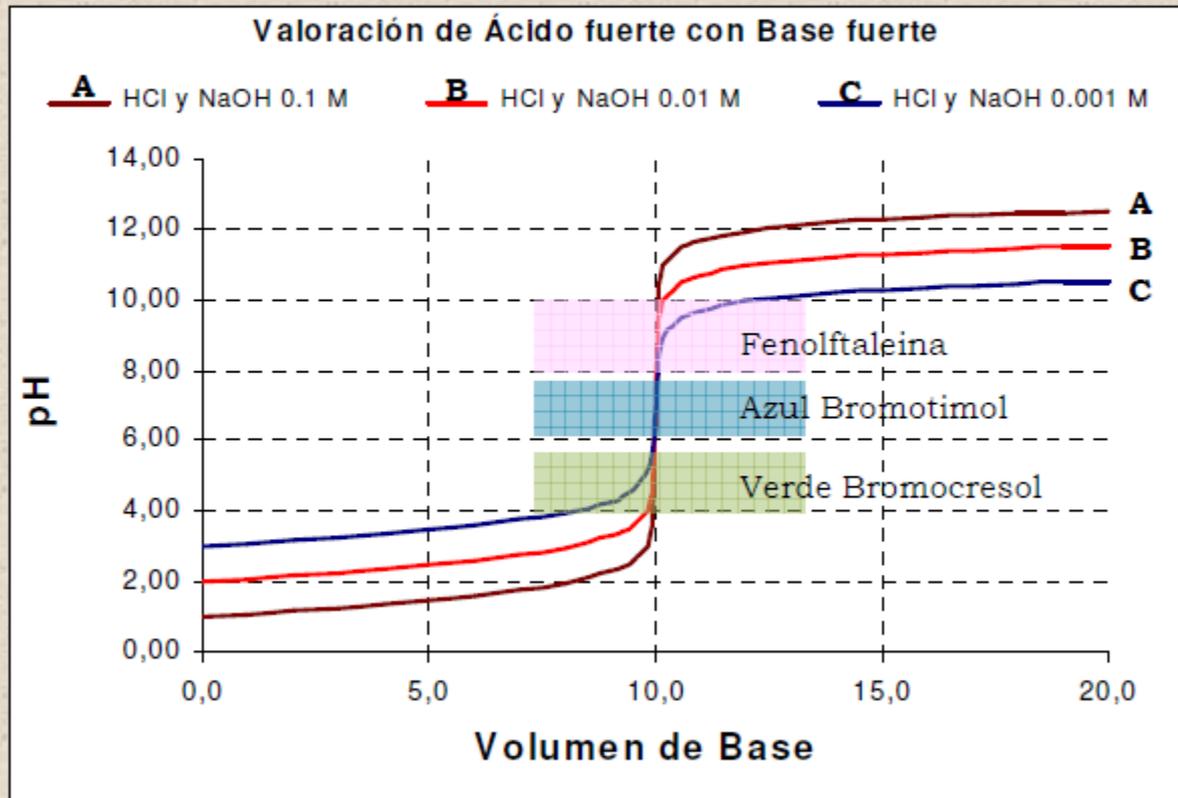
Disminución del salto alrededor del punto de equivalencia al disminuir C_{analito}



FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA FORMA DE LA CURVA DE VALORACIÓN

Efecto de la concentración en la valoración de HCl con NaOH

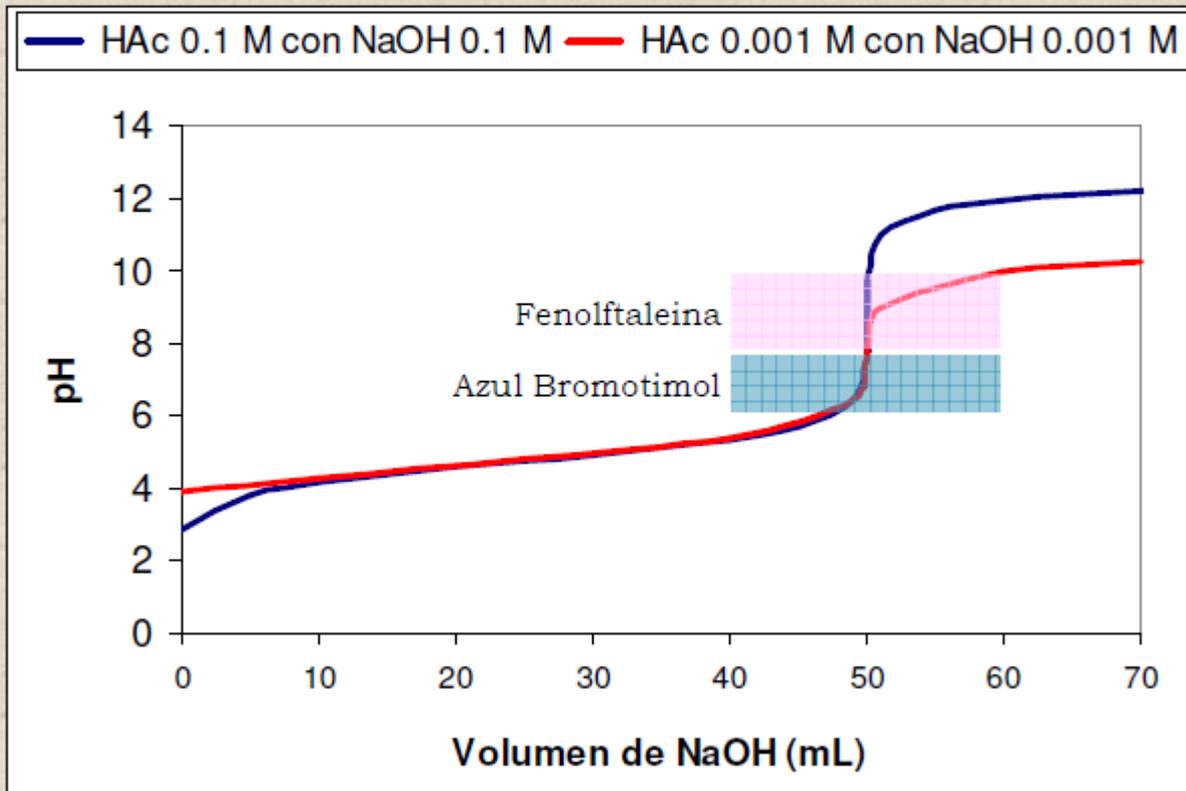
Disminución del salto alrededor del punto de equivalencia al disminuir C_{analito}



FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA FORMA DE LA CURVA DE VALORACIÓN

Efecto de la concentración en la valoración de Acético con NaOH

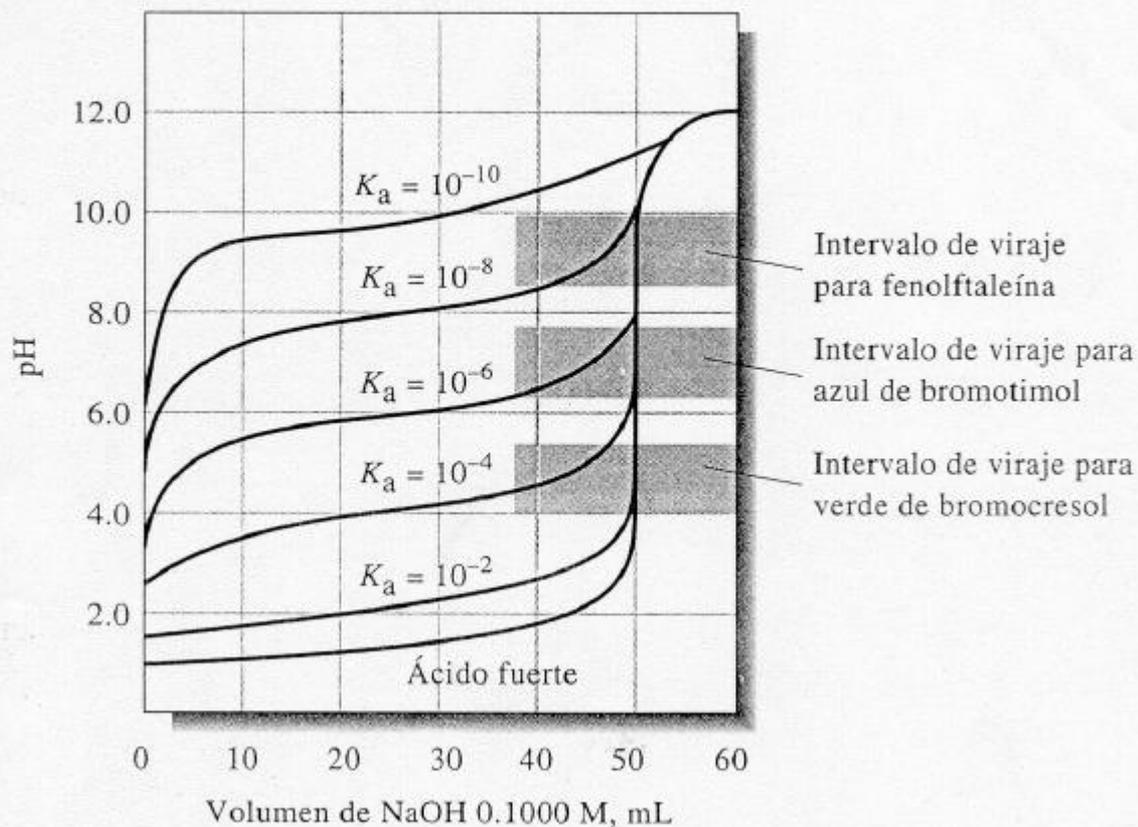
Disminución del salto alrededor del punto de equivalencia al disminuir C_{analito}
Solamente en la zona de exceso de valorante



La zona anterior al pE es una zona tamponada. Por tanto pH independiente de la C_{analito}

FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA FORMA DE LA CURVA DE VALORACIÓN

Influencia de la fuerza del ácido

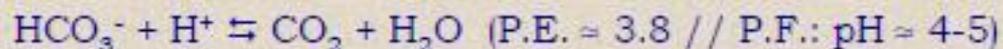
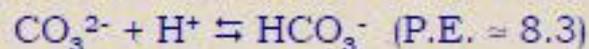


Cuanto mayor es el valor de K_a (menor pK_a) más fuerte es el ácido y por tanto mayor es el salto de pH
Cuanto menor es el valor de K_a (mayor pK_a) el salto de pH disminuye

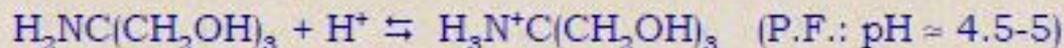
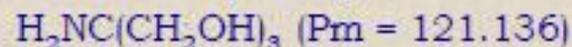
Patrones Primarios en valoraciones ácido-base

Patrones Primarios Alcalinos (utilizados para valorar ácidos)

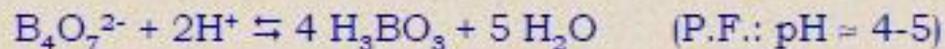
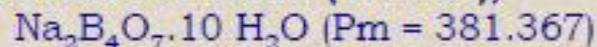
A) CARBONATO SÓDICO, Na_2CO_3 (Pm = 105.989 g/mol)



B) TRIS(HIDROXOMETIL)AMINOMETANO (TRIS),



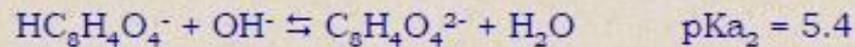
C) TETRABORATO SÓDICO DECAHIDRATADO (BÓRAX),



Patrones Primarios en valoraciones ácido-base

Patrones Primarios Ácidos (utilizados para valorar bases)

A) **FTALATO ÁCIDO DE POTASIO**, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
(Pm = 204.233 g/mol)



B) **HIDRÓGENO YODATO DE POTASIO**, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$
(Pm = 389.912 g/mol)
Ácido fuerte (P.F.: pH = 5-9)

C) **ÁCIDO SULFÁMICO**, $\text{H}_3\text{N}^+\text{SO}_3^-$ (Pm=97.095)

Ácido fuerte (P.F.: pH = 5-9)

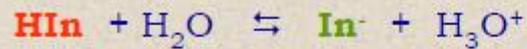
Disoluciones valoradas en volumetrías ácido-base

- ❑ Los reactivos patrón que se emplean en las disoluciones valoradas son **ácidos fuertes** o **bases fuertes**.
- ❑ Las **disoluciones valoradas de ácidos** se preparan por dilución de los ácidos **clorhídrico**, **perclórico** o **sulfúrico** concentrados. Estas soluciones son muy estables, nunca es necesario volver a valorarlas.
- ❑ Las **disoluciones valoradas de bases** por lo general se preparan a partir de **hidróxido sódico** o **potásico** y ocasionalmente de **hidróxido de bario**. Estas disoluciones alcalinas se deben proteger de la atmósfera, de lo contrario absorben CO_2 . Si la disolución se mantiene bien cerrada en botela de polietileno, se puede usar durante una semana.

INDICADORES ÁCIDO-BASE (visuales)

Ácidos o bases débiles de naturaleza orgánica cuya forma no disociada tiene un color diferente de su forma conjugada.

Para un **indicador ácido**, HIn:



Color Ácido

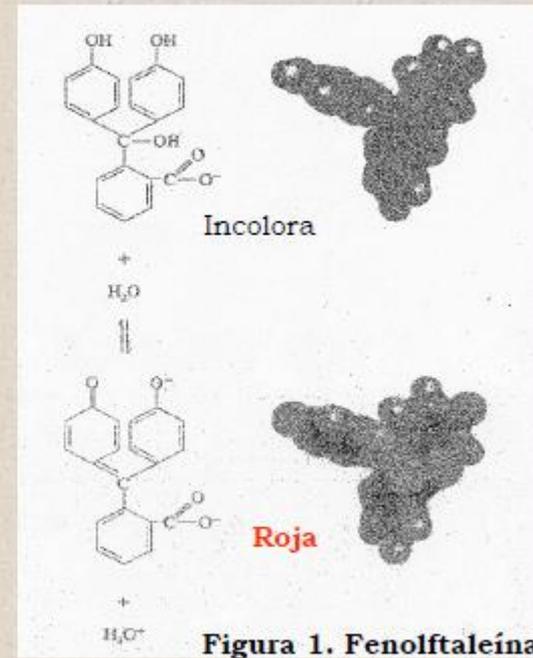
Color Básico

Para un **indicador básico**, In:

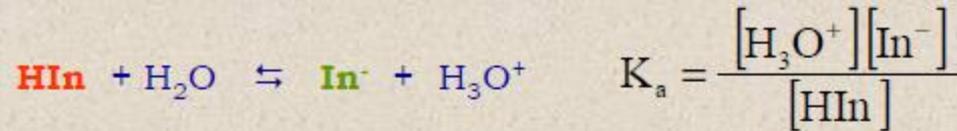


Color Básico

Color Ácido



INDICADORES ÁCIDO-BASE (visuales)



El color observado depende de la $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{HIn}] / [\text{In}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] / K_a$$

El indicador exhibe su color ácido cuando:

$$[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \geq 10 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 K_a$$

El indicador exhibe su color básico cuando:

$$[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \leq 1/10 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 0.1 K_a$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{pH (color ácido)} = -\log(10 K_a) = \text{p}K_a + 1 \\ \text{pH (color básico)} = -\log(0.1 K_a) = \text{p}K_a - 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Intervalo de viraje} \\ \text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \end{array}$$

Intervalo de transición de un indicador (*zona de viraje*)

Región, de la escala de pH, en la que el indicador manifiesta el cambio de color. Este intervalo está íntimamente relacionado con la relación de concentraciones de las formas ácida y básica del indicador

Intervalo de viraje indicador visual



$$\Delta \text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} \pm 1$$

$$0.1 < \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < 10$$

Color forma ácida

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} - 1$$

No se distinguen los colores de las especies puras

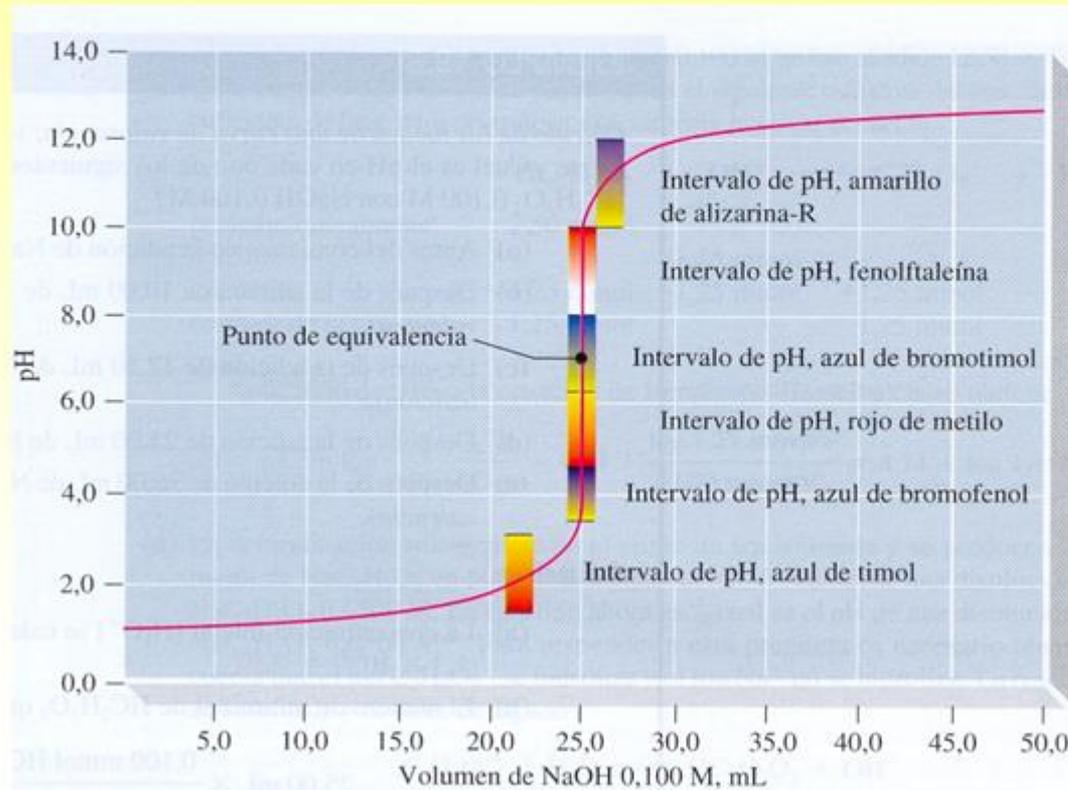
Color forma básica

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} + 1$$

Cambio mínimo de pH que se necesita para que ocurra un cambio de color

¿Cómo elegir el indicador adecuado?

1. pK_a (indicador) próximo al pH del PE
2. Cambio nítido de color
3. Intervalo de viraje que comprenda pH p.E



Intervalo de viraje queda comprendido dentro del cambio de pH (salto) del punto de equivalencia

Indicadores ácido-base

- ❑ El intervalo de viraje experimental depende de la temperatura, la fuerza iónica del medio y de la presencia de disolventes orgánicos, así como, de partículas coloidales.
- ❑ La incertidumbre visual al utilizar un indicador va desde ± 0.5 a ± 1 unidad de pH. Esta incertidumbre, a menudo, se puede reducir a sólo ± 0.1 unidad de pH, si se valora hasta ajustar el color de la disolución con el de una disolución de referencia, que contiene una cantidad igual de indicador y tiene el pH del punto de equivalencia.
- ❑ Condiciones a seguir:
 - ✓ El indicador utilizado debe tener un intervalo de viraje que comprenda al pH del teórico punto de equivalencia.
 - ✓ Debe utilizarse una cantidad pequeña de indicador.
 - ✓ El primer cambio de color detectable del indicador debe ser tomado como punto final.

INDICADORES ÁCIDO-BASE (visuales)

Algunos indicadores ácido-base importantes

INDICADOR	Intervalo de pH	Cambio de Color
ROJO de CRESOL	0,2-1,8	Rojo- Amarillo
AZUL de TIMOL	1,2-2,8	Rojo- Amarillo
PÚRPURA de CRESOL	1,2-2,8	Rojo- Amarillo
ROJO de QUINALDINA	1,3-3,2	Incoloro-Rojo
AZUL de BROMOFENOL	3,0-4,6	Amarillo- Azul
ROJO CONGO	3,0-5,0	Violeta-Rojo
NARANJA de METILO	3,1-4,4	Rojo- Anaranjado
VERDE DE BROMOCRESOL	4,0-5,6	Amarillo- Azul
ROJO de METILO	4,4-6,2	Rojo- Amarillo
PÚRPURA de BROMOCRESOL	5,2-6,8	Amarillo-Púrpura
AZUL de BROMOTIMOL	6,2-7,6	Amarillo- Azul
ROJO de FENOL	6,4-8,0	Amarillo-Rojo
ROJO NEUTRO	6,8-8,0	Rojo- Amarillo
ROJO de CRESOL	7,2-8,8	Amarillo-Rojo
PÚRPURA de CRESOL	7,6-9,2	Amarillo-Púrpura
AZUL de TIMOL	8,0-9,6	Amarillo- Azul
FENOLFTALEÍNA	8,0-10,0	Incoloro-Púrpura
TIMOLFTALEÍNA	9,4-10,6	Incoloro- Azul
AMARILLO de ALIZARINA	10,0-12,0	Incoloro- Amarillo

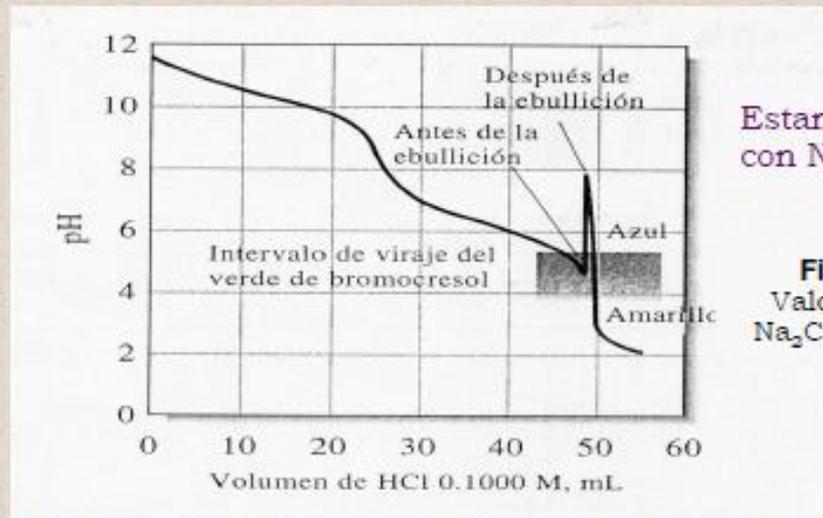
APLICACIONES DE LAS VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

- **Estandarización de ácidos y de bases**
- **Análisis de mezclas de hidróxido, hidrógeno carbonato y carbonato**
- **Análisis de mezclas de fosfatos y de ácido clorhídrico**
- **Determinación de compuestos nitrogenados (método de Kjeldahl)**

APLICACIONES DE LAS VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

□ Estandarización de ácidos y bases.

- Ácidos y base fuertes.
 - Ácido Clorhídrico (ác. perclórico o sulfúrico)



Estandarización con Na_2CO_3

Figura 11.
Valoración de Na_2CO_3 con HCl

- Hidróxidos de sodio, potasio o bario
Reaccionan con el CO_2 : error del carbonato
$$\text{CO}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$

APLICACIONES DE LAS VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

Determinación de carbonato, hidrógeno carbonato, hidróxido y mezclas



En una determinada disolución
LOS TRES COMPUESTOS NO PUEDEN COEXISTIR



Si el hidróxido está en defecto → mezcla de $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$
Si el hidrógeno carbonato está en defecto → mezcla de $\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$

Indicadores: FT (i. v : 8.0-9.6; ácido: incoloro; básico: violeta; viraje: rosa violáceo
NM: (i.v: 3.1-4.4 ; ácido: rojo; básico: amarillo. Viraje: naranja)

Determinación de carbonato, hidrógeno carbonato, hidróxido y mezclas

- NaOH como único constituyente
- CO_3^{2-} como único constituyente
- HCO_3^- como único constituyente
- Mezcla de Na OH y de CO_3^{2-}
- Mezcla de CO_3^{2-} e HCO_3^-

Determinación de carbonato, hidrógeno carbonato, hidróxido y mezclas

Reactivo valorante: HCl ; Indicadores: FT y NM

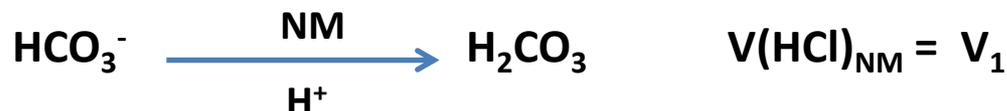
NaOH como único constituyente



Na₂CO₃ como único constituyente



NaHCO₃ como único constituyente

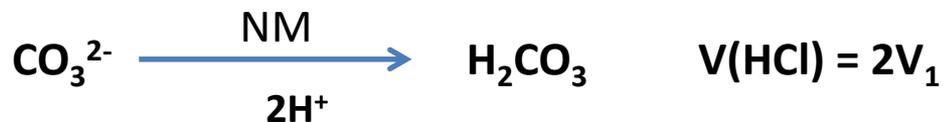
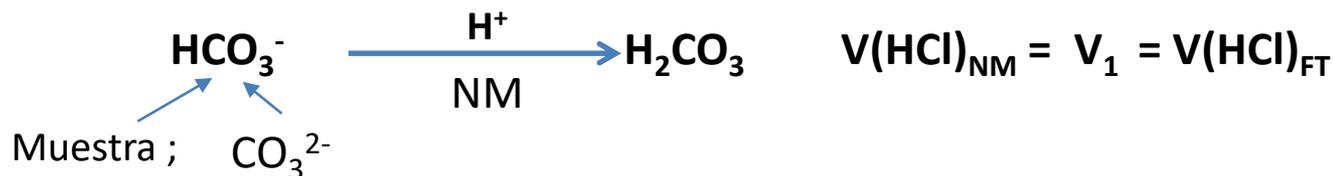


Al añadir la FT la disolución permanece incolora $\Rightarrow V_{\text{HCl (FT)}} = 0,00 \text{ mL}$

Indicadores: FT (i. v : 8.0-9.6; ácido: incoloro; básico: violeta; viraje: rosa violáceo
NM: (i.v: 3.1-4.4 ; ácido: rojo; básico: amarillo. Viraje: naranja)

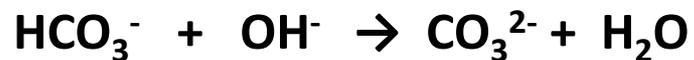
Determinación de carbonato, hidrógeno carbonato, hidróxido y mezclas

Mezcla de Na_2CO_3 + NaHCO_3



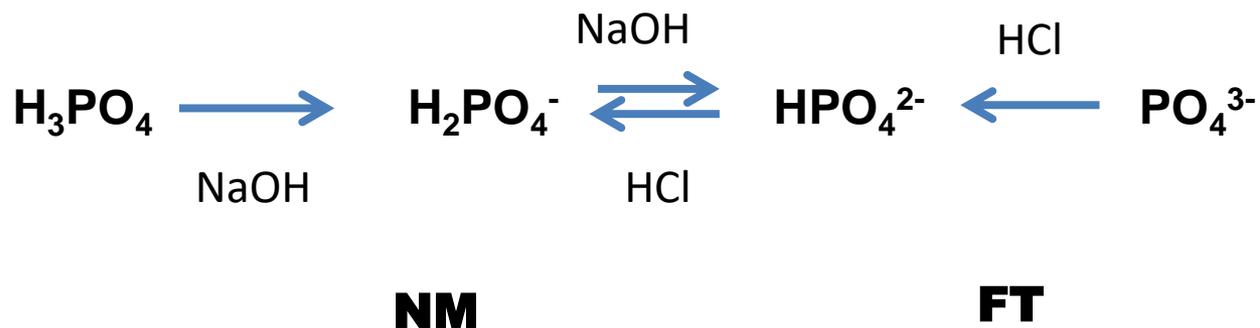
Mezcla de Na OH + NaHCO_3

Mezcla incompatible



Reactivo valorante: HCl ; Indicadores: FT y NM

ANÁLISIS DE MEZCLAS DE FOSFATOS



Solamente pueden coexistir especies adyacentes
Otras combinaciones reaccionarán entre sí



APLICACIONES DE LAS VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

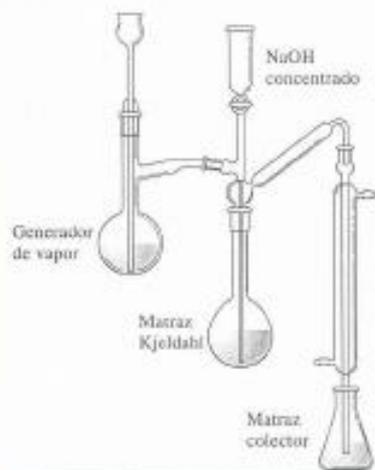
Determinación de compuestos nitrogenados (Método de Kjeldahl)

Se considera un referente para la el análisis de proteínas y de piensos

▪ Nitrógeno

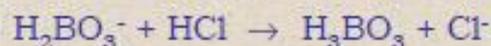
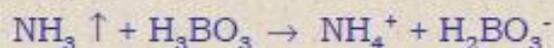
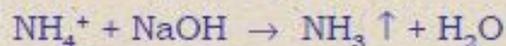
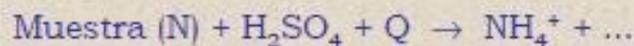
Presente en sustancias de interés en la investigación, en la industria y en la agricultura (p.e., aminoácidos, proteínas, fármacos sintéticos, fertilizantes, explosivos, colorantes, suelos y suministros de agua potable.

El método más común para la determinación de **nitrógeno orgánico** es el *método Kjeldahl*



Método oficial para medir el **contenido proteínico** en carnes, cereales y otros materiales biológicos.

(carnes: 6.25; cereales: 5.70; lácteos: 6.38)



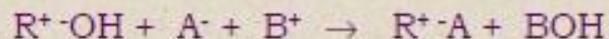
APLICACIONES DE LAS VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

□ Determinación de sustancias inorgánicas.

Las **sales de amonio** se determinan por conversión en amoniaco, con una base fuerte y posterior destilación. El amoniaco se recoge y se valora como en el método Kjeldahl.

Los **nitratos y nitritos** también pueden determinarse según el método anterior. Estos iones primero se reducen hasta ion amonio con una aleación de Devarda (50% de Cu, 45% de Al y 5% de Zn).

En general, las **sales** se pueden convertir en cantidades equivalentes de ácido o de base pasándolas por una resina de intercambio iónico:

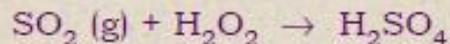


Determinación cualitativa y cuantitativa de dos de los tres siguientes componentes, **carbonato** de sodio, **bicarbonato** de sodio e **hidróxido** de sodio (la reacción entre ellos elimina al tercero)

APLICACIONES DE LAS VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

▪ Azufre

El azufre que contiene el material orgánico o biológico se determina adecuadamente por **combustión de la muestra en una corriente de oxígeno**. El **dióxido de azufre** que se forma durante la oxidación, se recoge por destilación en una disolución diluida de **peróxido de hidrógeno**:



El **ácido sulfúrico** se valora con una **base estándar**.

El **dióxido de azufre atmosférico** se determina recogiendo una muestra sobre una disolución de peróxido de hidrógeno, y posteriormente se valora el ácido sulfúrico que se produce.

APLICACIONES DE LAS VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

□ Análisis elemental.

Varios elementos que son importantes en sistemas orgánicos y biológicos se pueden determinar adecuadamente con métodos cuya etapa final de medida supone una valoración ácido-base.

Un tratamiento previo convierte al elemento en un compuesto ácido o básico inorgánico que se valora a continuación.

TABLA 12-1
ANÁLISIS ELEMENTAL BASADO EN VALORACIONES DE NEUTRALIZACIÓN

Elemento	Convertido a	Productos de absorción o de precipitación	Valoración
N	NH ₃	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	Exceso de HCl con NaOH
S	SO ₂	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	NaOH
C	CO ₂	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	Exceso de Ba(OH) ₂ con HCl
Cl (Br)	HCl	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	NaOH
F	SiF ₄	$\text{SiF}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$	NaOH
P	H ₃ PO ₄	$12 \text{H}_2\text{MoO}_4 + 3 \text{NH}_4^+ + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3(\text{s}) + 12 \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3(\text{s}) + 26 \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + 12 \text{MoO}_4^{2-} + 14 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NH}_3(\text{g})$	Exceso de NaOH con HCl

APLICACIONES DE LAS VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

□ Determinación de grupos funcionales orgánicos.

Métodos para la determinación directa o indirecta de un gran número de especies orgánicas.

- Grupos funcionales ácidos o básicos, como los **ácidos carboxílicos** y **sulfónicos** (K_a 10^{-4} y 10^{-6}), así como diversos tipos de **aminas** (se valoran fácilmente si son alifáticas y si no lo son, en medio no acuoso).
- Análisis de **ésteres** por *saponificación* con una base patrón cuyo exceso se valora con ácido patrón.



- Grupos **hidroxilo** que se acetilan con anhídrido acético y se transforman ácido acético.
- Los **aldehídos** y **cetonas** se esterifican con cloruro de hidroxilamina liberan HCl (a reflujo).