

TEMA 5

EQUILIBRIOS Y VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

Tanto los ácidos como las bases son esenciales en un gran número de aplicaciones de distintas técnicas analíticas. Por tanto, se estudian en este tema disoluciones ácidas y básicas monoproticas, disoluciones tampón, ácidos y bases diproticos y poliproticos, considerando en este último caso que casi todas las macromoléculas biológicas poseen más de dos protones en su estructura. Finalmente se describen las valoraciones ácido-base, empleadas en todos los campos del análisis químico. Para estas valoraciones se describen tanto las curvas de valoración como la detección del punto final.

- 1. Generalidades de los equilibrios ácido-base**
 - 1.A. Ácidos y bases fuertes
 - 1.B. Ácidos y bases débiles
 - 1.C. Disoluciones reguladoras o tampón
 - 1.D. Ácidos y bases dipróticos
 - 1.E. Ácidos y bases polipróticos
 - 1.F. Composición en fracciones molares
 - 1.G. Punto isoeléctrico e isoiónico
- 2. Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración**
 - 2.A. Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte
 - 2.B. Valoración de una base fuerte con un ácido fuerte
 - 2.C. Valoración de un ácido débil con una base fuerte
 - 2.D. Valoración de una base débil con un ácido fuerte
 - 2.E. Valoraciones de sistemas dipróticos
 - 2.F. Valoración de ácidos y bases polifuncionales
- 3. Detección del punto final en valoraciones ácido-base**
 - 3.A. Con un electrodo de pH
 - 3.B. Con indicadores ácido-base
- 4. Reactivos para volumetrías ácido-base**
 - 4.A. Patrones de ácidos
 - 4.B. Patrones de bases
- 5. Aplicaciones de las volumetrías ácido-base**
 - 5.A. Análisis elemental
 - 5.B. Determinación de sales inorgánicas
 - 5.C. Determinación de grupos funcionales orgánicos

1. GENERALIDADES

Teniendo en cuenta la importancia de los equilibrios ácido-base, se establecen en primer lugar en este tema sus principios, aun cuando ya habrán sido estudiados en la asignatura de Química General.

1.A. ÁCIDOS Y BASES FUERTES

El cálculo del pH de una disolución de un **ácido fuerte** y de una disolución de una **base fuerte** es muy sencillo, puesto que en ambos casos su reacción con el agua transcurre por completo y la concentración de protones, en el caso del ácido, y de iones hidroxilo, en el caso de la base, es igual a la concentración molar del ácido y la base, respectivamente.

Sin embargo, cuando estas disoluciones son extremadamente diluidas, el cálculo de su pH de la forma descrita conduce a resultados incongruentes. Por ejemplo, una disolución 10^{-8} M en ácido clorhídrico, da lugar a un pH 8. En estos casos, hay que tener en cuenta la contribución de los protones procedentes de la disociación del agua. Ya que en agua pura la concentración de protones es 10^{-7} M, vemos que este aporte de protones es mayor que el de la cantidad de HCl añadida a la disolución. Es necesario recurrir a un tratamiento sistemático del equilibrio, que en este caso concreto conduce a un resultado lógico de pH ácido.

1.B. ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

Un **ácido** o una **base débiles** son especies que no se hallan completamente disociados, de modo que su reacción con agua no tiene lugar por completo, pudiendo definirse para el ácido débil su constante de disociación ácida o constante de hidrólisis ácida (K_a) y para la base débil su constante de disociación básica o constante de hidrólisis básica (K_b).

Si nos centramos en la disociación del ácido débil AH, observamos que se forma un ión hidronio por cada anión A^- . Además los iones hidronio producidos en dicha disociación inhiben la del agua de manera que la concentración de aquellos producidos por el equilibrio de disociación del agua se considera despreciable. Por otro lado, la concentración analítica del ácido (C_{AH}) es igual a la suma de las concentraciones molares del ácido débil y su base conjugada. Al sustituir la concentración de la base conjugada por la de iones hidronio en la ecuación de la concentración analítica del ácido, y reorganizando obtenemos:

$$[AH] = c_{AH} - [OH^-]$$

Al sustituir esta expresión y la de la concentración de la base conjugada (A^-) en la expresión de la constante de disociación ácida, se obtiene una ecuación cuadrática que permite el cálculo de la concentración de iones hidronio en la disolución:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA} - [H_3O^+]}$$

En muchos casos se puede simplificar si se supone que la disociación del ácido no reduce considerablemente la concentración molar de AH, es decir que el valor de C_{AH} es mucho mayor que el de la concentración de iones hidronio. La magnitud del error introducido con esta simplificación aumenta a medida que la concentración molar del ácido disminuye y su constante de disociación aumenta.

Un desarrollo similar conduce a las expresiones no simplificada y simplificada para el cálculo de la concentración de iones hidroxilo en disoluciones de bases débiles.

1.C. DISOLUCIONES REGULADORAS O TAMPÓN

Se denomina disolución reguladora o tampón a una mezcla de un ácido débil y su base conjugada (AH/A^-) o de una base débil y su ácido conjugado (BOH/B^+). Estas disoluciones se caracterizan por resistir a los cambios de pH por dilución o por adición de ácidos o bases. Para que el efecto regulador sea máximo deben existir cantidades equiparables (dentro de un factor de 10) de las especies conjugadas. El interés de los bioquímicos en las disoluciones tampón es especialmente importante ya que el funcionamiento adecuado de cualquier sistema biológico depende del pH. Existen varias compañías de productos biológicos que ofrecen diversas disoluciones reguladoras.

Si se mezclan “a” moles de un ácido débil (AH) y “b” moles de su base conjugada (A^-), tanto los moles de ácido como los de la base prácticamente no varían. Al tratarse AH de un ácido débil se disocia en muy pequeña extensión y al añadir A^- a esta disolución, AH todavía se disociará menos. Del mismo modo que A^- no reacciona apenas con el agua al ser una base débil, pero al añadirle AH todavía reacciona en menor extensión.

Para calcular el pH de una disolución reguladora se utiliza la ecuación de Henderson-Hasselbalch, que no es más que una reordenación de la expresión de la constante de equilibrio de la disociación del ácido débil, o la base débil en su caso. La ecuación siguiente corresponde a la de una reguladora formada por un ácido débil y su base conjugada. Es necesario conocer la constante de disociación y las concentraciones de las especies conjugadas.

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{A^-}}{C_{AH}}$$

¿Cómo actúa un tampón para resistir los cambios de pH? Si la reguladora es del tipo ácido débil-base conjugada (AH/A⁻), al añadir ácido, A⁻ se transforma en AH y al añadir base, AH se transforma en A⁻, que es lo mismo que decir que A⁻ es sumidero de protones y AH fuente de protones. Si la reguladora es del tipo base débil-ácido conjugado (B/BH⁺), al añadir ácido, B se transforma en BH⁺ y al añadir base, BH⁺ se transforma en B. Esto ocurre siempre y cuando no se añada demasiado ácido o demasiada base y se agoten A⁻ ó AH en el primer caso y B ó BH⁺ en el caso de reguladora base débil-ácido conjugado.

CAPACIDAD DE UNA DISOLUCIÓN REGULADORA

La capacidad de una disolución tampón (β) se define como el número de moles de un ácido fuerte o una base fuerte que provoca un cambio de 1,00 unidades de pH en 1,00 litros de disolución. La fórmula matemática para el cálculo de β es:

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = - \frac{dC_a}{dpH}$$

donde dC_b es el número de moles por litro de la base fuerte y dC_a es el número de moles por litro del ácido fuerte que se añaden a la disolución reguladora. Dado que la adición de un ácido fuerte provoca la disminución del pH, dC_a/dpH es negativo y la capacidad tampón siempre es positiva.

La capacidad de una disolución tampón no sólo depende de la concentración de sus componentes sino también de la relación entre dichas concentraciones, disminuyendo el valor a medida que esta relación se aleja de la unidad. Por tanto, β alcanza su valor máximo cuando $pH = pK_a$, es decir que cuando la concentración de las especies conjugadas es la misma, la capacidad para oponerse a los cambios de pH es máxima. Por esta razón para seleccionar el tampón a usar se busca el sistema cuyo pK sea lo más próximo posible al pH deseado, considerándose el intervalo útil de pH de un tampón normalmente de $(pK_a \pm 1)$.

PREPARACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN TAMPÓN EN EL LABORATORIO

En la práctica cuando se quiere preparar una disolución reguladora de un determinado pH no se calculan las cantidades que hay que mezclar de las especies conjugadas.

Supongamos que queremos preparar 1 L de tampón AcH/AcNa de una concentración 0,1 M y de pH 4,5 y se dispone de acetato de sodio sólido y ácido acético aproximadamente 1 M, se procedería de la siguiente forma:

1. Se pesan 0,1 moles de AcNa y se disuelven en un vaso con aproximadamente 800 mL de agua.
2. Se mide el pH de la disolución empleando un electrodo de pH.
3. Se va añadiendo ácido acético hasta que el pH medido sea de 4,5.
4. Se trasvasa la disolución a un matraz aforado, lavando el vaso varias veces y añadiendo los lavados al matraz. Finalmente se enrasa y se homogeneiza.

1.D. ÁCIDOS Y BASES DIPRÓTICOS

Para calcular el pH de un ácido diprótico es necesario considerar que puede encontrarse bajo tres formas diferentes: H_2A , HA^- y A^{2-} . Así para una disolución de H_2A , la concentración de protones se calcula considerando H_2A como un ácido monoprótico de $K_a=K_{a1}$. Para una disolución de HA^- , $[H_3O^+]$ se calcula como en una disolución de una especie anfótera y para una disolución de A^{2-} , se considera A^{2-} como una especie monobásica con $K_b=K_w/K_{a2}$.

Considerando la importancia especial de los aminoácidos para los bioquímicos, trataremos sus disoluciones en este apartado. En un aminoácido el grupo carboxilo es un ácido más fuerte que el grupo amonio, por lo que la forma no ionizada se transforma espontáneamente en el ion híbrido. A pHs bajos tanto el grupo amonio como el grupo carboxilo se hallan protonados, mientras que a pHs altos ninguno de los dos grupos están protonados. Las constantes de disociación ácidas de los aminoácidos se hallan tabuladas, correspondiendo la primera disociación al grupo carboxílico, la segunda al grupo amonio y la tercera, si existe, al sustituyente.

Para calcular el pH de disoluciones particulares de aminoácidos se sigue un método general, que no depende del tipo carga de los ácidos y de las bases, que corresponde al mismo procedimiento que el del cálculo de un ácido diprótico tipo H_2A .

Forma ácida, H_2L^+ : Esta forma puede tratarse como un ácido monoprótico de constante ácida $K_a=K_{a1}$, teniendo en cuenta que K_{a1} es mucho mayor que K_{a2} para la mayoría de los aminoácidos. Incluso cuando la diferencia entre las dos constantes ácidas fuese de tan solo un orden de magnitud el error en el valor del pH obtenido adoptando la aproximación de despreciar la segunda constante de disociación sería de 0,01 unidades de pH. En estas disoluciones, es claro que aunque se suponga que la

concentración de la forma L. es muy pequeña no será igual a cero, y su valor corresponderá al de K_{a2} .

Forma básica, L^- : En primer lugar detallaremos cómo podemos obtener una concentración apreciable de esta forma en disolución. Esta forma se encuentra en una sal como por ejemplo el leucinato de sodio. Para ello es necesario disolver la forma híbrida (HL) con una cantidad equimolar de base fuerte, NaOH. Considerando los valores que generalmente presentan K_{b1} y K_{b2} para la mayoría de los aminoácidos, la forma básica L^- casi no se hidroliza para formar HL, y además esta última forma es una base tan débil que apenas reaccionará con el agua para formar H_2L^+ . Por tanto L^- se trata como una especie monobásica débil de constante básica $K_b=K_{b1}$.

Forma intermedia, HL: Esta forma corresponde a una especie anfótera o anfiprótica, ya que puede dar y aceptar un protón. El cálculo del pH de disoluciones de aminoácidos en la forma intermedia HL se calcula como el de especies anfóteras, detallándose a continuación.

Considerando la especie HA^- , que a la vez es un ácido y una base, aunque generalmente K_{a2} es mayor que K_{b2} , la hidrólisis básica de HL no puede despreciarse frente a la disociación de HL, ya que los protones producidos en esta última reacción reaccionan con los hidroxilos procedentes de la hidrólisis básica desplazando el equilibrio hacia la derecha. Por tanto, es necesaria recurrir al tratamiento sistemático del equilibrio para calcular el pH de la disolución, conduciendo a la siguiente expresión:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} C_{AH^-} + K_{a1} K_w}{K_{a1} + C_{AH^-}}}$$

Esta ecuación se transforma en una ecuación aún más simple si se cumple que $K_{a2}C_{AH^-} \gg K_w$ y $K_{a1} \ll C_{AH^-}$, condiciones que habitualmente se cumplen. Entonces,

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}).$$

1.E. ÁCIDOS Y BASES POLIPRÓTICOS

El tratamiento explicado para ácidos y bases dipróticos puede aplicarse a sistemas polipróticos. Como ejemplo veamos el caso del ácido ortofosfórico, sistema triprótico que experimenta tres reacciones de disociación en disolución acuosa cuyas constantes de equilibrio se designan por K_{a1} , K_{a2} y K_{a3} . Con este ácido, al igual que con otros polipróticos, se cumple: $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$. Si K_{a2} y K_{a3} son despreciables frente a K_{a1} , el cálculo del pH de una disolución de H_3A se realiza como si se tratase de un ácido monoprótico de $K_a=K_{a1}$.

De forma general para cualquier ácido triprótico los sistemas se tratan de la siguiente forma:

- H_3A : como ya hemos mencionado como ácido monoprótico de $K_a=K_{a1}$.
- H_2A^- : como la forma intermedia de un ácido diprótico; es decir, una especie anfótera y considerando K_{a1} y K_{a2} .
- HA^{2-} : también como la forma intermedia de un ácido diprótico pero considerando K_{a2} y K_{a3} .
- A^{3-} : como una especie monobásica de $K_b=K_w/K_{a1}$.

1.F. COMPOSICIÓN EN FRACCIONES MOLARES

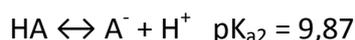
Es posible deducir ecuaciones para el cálculo de la fracción molar de cada especie ácida o básica a un pH determinado. Los diagramas de composición en fracciones molares son una representación gráfica de la fracción molar (α) en función del pH.

SISTEMAS MONOPRÓTICOS (HA/A^-): Se combina la constante de equilibrio con el balance de masas en función de la concentración de la especie HA, si se pretende calcular α_{HA} , o en función de la concentración de A^- , si se pretende calcular α_{A^-} . El diagrama de composición molar para un sistema monoprótico, por ejemplo de $pK_a = 5$, mostraría que por debajo de pH 5 la especie predominante es HA, mientras que por encima de pH 5 predomina la forma A^- .

SISTEMAS DIPRÓTICOS ($H_2A/HA^-/A^{2-}$): La deducción de las ecuaciones para el cálculo de las fracciones molares de las tres formas químicas del sistema se lleva a cabo utilizando la misma pauta usada para un sistema monoprótico; es decir, se parte de las dos constantes ácidas de disociación y del balance de masas, para poner dicho balance en función de la concentración de la especie de la que se pretenda calcular su fracción molar. Si consideramos como ejemplo el diagrama de composición molar del ácido fumárico cuyos dos pK_a se diferencian entre sí en tan sólo 1,5 unidades, el valor de α_{HA} llega como máximo al valor de 0,72, mientras que si el pH es menor de pK_1 predomina la forma H_2A y si el pH del medio es mayor de pK_2 entonces la especie predominante es la totalmente desprotonada.

1.G. PUNTO ISOELÉCTRICO E ISOIÓNICO

El pH isoelectrico y el pH isoiónico de moléculas polipróticas, como las proteínas, son valores que interesan desde el punto de vista práctico a los bioquímicos. Para entender estos dos parámetros centrémonos en el aminoácido alanina:



El punto isoiónico (o pH isoiónico) es el pH que se obtiene al disolver en agua el ácido puro y neutro poliprótico HA (el híbrido neutro). Los únicos iones en disolución son H_2A^+ , A^- , H^+ y OH^- . La mayoría de la alanina se halla como HA y las concentraciones de H_2A^+ y A^- son diferentes. Cuando la alanina se disuelve en agua, el pH de la disolución es el de la forma intermedia de un ácido diprótico. Existirá un ligero exceso de A^- porque HA es un poco más fuerte como ácido que como base.

El punto isoelectrico (o pH isoelectrico) es el pH al cual el promedio de cargas del ácido poliprótico es cero. La mayoría de las moléculas están en la forma neutra HA y las concentraciones de H_2A^+ y A^- son iguales. Siempre existe algo de H_2A^+ y A^- en equilibrio con HA. Para pasar de la forma isoiónica a la isoelectrica se puede añadir la cantidad suficiente de un ácido fuerte para reducir la concentración de A^- y aumentar la de H_2A^+ hasta que se igualen. Dado que la adición de ácido disminuye el pH, el pH isoelectrico siempre es inferior al isoiónico. El pH isoelectrico se calcula planteando las expresiones de las concentraciones de H_2A^+ y A^- e igualándolas; cumpliéndose que el pH isoelectrico es el punto medio entre los dos valores de pK.

El “enfoque isoelectrico” es una técnica muy sensible de separación de proteínas cuyo fundamento es el hecho de que cuando una proteína se encuentra en su pH isoelectrico no migra dentro de un campo eléctrico, ya que la carga media de todas sus formas es nula.

2. VALORACIONES ÁCIDO-BASE. CURVAS DE VALORACIÓN

Las valoraciones ácido-base se emplean en todos los campos del análisis químico. Aunque lo más común es que nos interese solamente conocer la concentración total de ácido o base en la muestra bajo análisis, la obtención de las curvas de valoración nos permite deducir los componentes que hay en la disolución de valoración en cada momento, así como sus valores de pK.

2.A. VALORACIÓN DE ÁCIDO FUERTE CON BASE FUERTE

Para construir la curva hipotética que resulta de valorar una disolución de un ácido fuerte con una base fuerte se deben efectuar tres tipos de cálculo, cada uno de ellos en una etapa distinta de la valoración: en la zona de pre-equivalencia, en el punto de equivalencia y sobrepasado éste.

- En la etapa de pre-equivalencia, el pH se calcula a partir de la concentración inicial de ácido y la cantidad de base añadida.
- En el punto de equivalencia, la concentración de iones hidronio es igual a la de iones hidroxilo, y el pH se calcula como el de una disolución de una sal procedente de ácido fuerte y base fuerte, donde las especies de la disociación no sufren hidrólisis y por tanto el pH es neutro.
- En la etapa de post-equivalencia, existe un exceso de valorante y el pH se calcula considerando la disolución como la de una base fuerte.

Si consideramos como ejemplo, la valoración de 25 mL de ácido clorhídrico 0,05 M con una disolución de hidróxido sódico 0,1 M, dado que la estequiometría de la reacción de valoración es 1:1, el volumen de base en el punto de equivalencia es de 12,5 mL.

Si queremos calcular el pH antes de comenzar la valoración, está claro que se trata del cálculo de la concentración de protones para una disolución de un ácido fuerte. Para volúmenes añadidos de disolución de NaOH comprendidos entre 0 y 12,5 mL, la concentración de protones disminuye como resultado de la reacción con la base y la dilución. Para volúmenes añadidos de disolución de NaOH superiores a 12,5 mL, el medio de valoración contiene un exceso de NaOH.

La curva de una valoración de ácido fuerte con base fuerte presenta un salto de pH en las proximidades del punto de equivalencia. El punto de equivalencia es el punto de máxima pendiente y si se representa la derivada de la curva de valoración, el punto de equivalencia corresponde al máximo.

Las concentraciones del reactivo valorante y del analito influyen en la forma de las curvas de neutralización de ácidos fuertes, de manera que el cambio de pH en la región del punto de equivalencia es tanto más considerable cuando más altas sean dichas concentraciones.

2.B. VALORACIÓN DE BASE FUERTE CON ÁCIDO FUERTE

Las curvas de valoración de base fuerte con ácido fuerte se obtienen de forma análoga a las de ácido fuerte con base fuerte; con la diferencia ahora de que antes del punto de equivalencia el medio de valoración es alcalino, y es ácido tras el punto de equivalencia. El pH es igual a 7 en el punto de equivalencia.

Si consideramos la valoración de 25 mL de hidróxido sódico 0,05 M con una disolución de ácido clorhídrico 0,1 M, el volumen de ácido agregado en el punto de equivalencia es de 12,5 mL.

Antes de agregar valorante, el pH se calcula como el de una disolución de base fuerte donde la concentración de iones hidroxilo es igual a la concentración analítica de la base. Para volúmenes añadidos de disolución de HCl comprendidos entre 0 y 12,5 mL, la concentración de iones hidroxilo disminuye como resultado de la reacción con el ácido y la dilución. Para volúmenes añadidos de disolución de HCl superiores a 12,5 mL, el medio de valoración contiene un exceso de ácido, siendo la concentración de protones igual a la concentración analítica del exceso de ácido fuerte.

La curva de una valoración de base fuerte con ácido fuerte presenta un salto de pH en las proximidades del punto de equivalencia. El punto de equivalencia es el punto de máxima pendiente y de segunda derivada igual a cero. Dado que tanto analito como reactivo son especies fuertes, el pH en el punto de equivalencia es igual a 7, no sería así si una de las dos especies fuese débil.

De igual modo que vimos para las valoraciones de ácidos fuertes, las concentraciones del reactivo valorante y del analito influyen en la forma de las curvas de neutralización de bases fuertes, de manera que el cambio de pH en la región del punto de equivalencia es tanto más considerable cuando más altas sean dichas concentraciones.

2.C. VALORACIÓN DE ÁCIDO DÉBIL CON BASE FUERTE

Para obtener la curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte se necesita llevar a cabo cuatro tipos de cálculo:

- En el punto inicial de la valoración, cuando todavía no se ha añadido reactivo valorante, el pH se calcula como el de un ácido débil.
- Tras añadir valorante, sin alcanzar el punto de equivalencia, la disolución consiste en una serie de tampones.

- En el punto de equivalencia, la disolución contiene sólo la base conjugada del ácido débil.
- Tras el punto de equivalencia, el exceso de base fuerte determina el pH del medio.

Si consideramos la valoración de 25 mL de ácido acético ($K_a=1,75 \times 10^{-5}$) 0,1 M con una disolución de NaOH 0,05 M, el volumen de base agregado en el punto de equivalencia es de 50 mL.

En el punto inicial, el pH se calcula a partir de la concentración del ácido acético y su constante de disociación. Para cualquier volumen de NaOH comprendido entre 0 y 50 mL, el pH de los tampones formados se calcula a partir de la concentración analítica de la base conjugada del ácido acético y de la concentración residual de dicho ácido. En el punto de equivalencia, la disolución contiene una sal y el pH se calcula a partir de la concentración de la misma. Dado que el ión acetato se hidroliza produciendo iones hidroxilo, el pH en el punto de equivalencia será mayor que 7. Para cualquier volumen de NaOH superior a 50 mL, el pH se calcula considerando el exceso de valorante, pues aunque los iones acetato son fuente de iones hidróxido, su contribución es muy pequeña pues el exceso de base fuerte inhibe la reacción del acetato con el agua.

La curva de una valoración de ácido débil con base fuerte presenta un salto de pH en las proximidades del punto de equivalencia, siendo el valor de $\text{pH} > 7$ en este punto. Además del punto de equivalencia, existe otro punto de inflexión en este tipo de curvas que corresponde al punto de semineutralización, que corresponde al volumen de base necesario para neutralizar la mitad del ácido. En este punto las concentraciones analíticas del ácido y la base conjugada son idénticas, eliminándose estos términos de la expresión de la constante ácida, siendo máxima la capacidad de tamponamiento de esta disolución respecto de todas aquellas formadas antes del punto de equivalencia.

La forma de la curva de valoración se ve afectada por la concentración tanto de reactivo como de analito, de modo que cuanto menor es la concentración del ácido débil mayor es el pH en el punto inicial de la valoración y el pH en el punto de equivalencia es menor. Sin embargo, los valores de pH difieren sólo levemente para valores intermedios de volumen de valorante, como consecuencia del efecto regulador del sistema ácido acético/acetato sódico presente. Se confirma así también que el pH de las disoluciones reguladoras es independiente de la dilución. El salto de pH en el punto de equivalencia es tanto menor cuanto más diluidas son las disoluciones de reactivo y analito.

La forma de la curva de valoración de ácido débil con base fuerte depende también de la constante de disociación ácida. A medida que el ácido HA se hace más débil, la inflexión en las proximidades del punto de equivalencia también disminuye.

2.D. VALORACIÓN DE BASE DÉBIL CON ÁCIDO FUERTE

Los cálculos para trazar la curva de valoración de una base débil son análogos a los de la valoración de un ácido débil. Si consideramos la valoración de 50 mL de amoníaco ($K_a=1,75 \times 10^{-5}$) 0,1 M con una disolución de HCl 0,1 M, el volumen de ácido agregado en el punto de equivalencia es de 50 mL.

El pH en el punto inicial de la valoración, se calcula a partir de la concentración del amoníaco y su constante de disociación. Para cualquier volumen de HCl comprendido entre 0 y 50 mL, el pH de los tampones formados se calcula a partir de la concentración analítica del ácido conjugado del amoníaco (ión amonio) y de la concentración residual de amoníaco. En el punto de equivalencia, la disolución contiene una sal y el pH se calcula a partir de la concentración de la misma. Dado que el ión amonio se hidroliza produciendo iones hidronio, el pH en el punto de equivalencia será menor que 7. Para cualquier volumen de HCl superior a 50 mL, el pH se calcula considerando el exceso de valorante, pues aunque los iones amonio son fuente de iones hidronio, su contribución es muy pequeña pues el exceso de ácido fuerte inhibe la reacción del amonio con el agua.

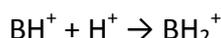
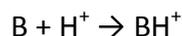
La curva de una valoración de base débil con ácido fuerte presenta un salto de pH en las proximidades del punto de equivalencia, siendo el valor de $\text{pH} < 7$ en este punto. Además del punto de equivalencia, existe otro punto de inflexión en este tipo de curvas que corresponde al punto de semineutralización, que corresponde al volumen de ácido necesario para neutralizar la mitad de la base. En este punto las concentraciones analíticas de la base y el ácido conjugado son idénticas, eliminándose estos términos de la expresión de la constante básica. La capacidad de tamponamiento de esta disolución es máxima respecto de todas aquellas formadas antes del punto de equivalencia.

A modo de resumen, en el punto de equivalencia el pH es:

- neutro, para valoraciones de ácidos y bases fuertes.
- básico, para valoraciones de ácidos débiles.
- ácido, para valoraciones de bases débiles.

2.E. VALORACIÓN DE SISTEMAS DIPRÓTICOS

Los mismos principios aplicados para valoraciones de ácidos y bases monopróticos pueden extenderse a valoraciones de ácidos y bases dipróticos. Veamos por ejemplo la valoración de 10 mL de la base B 0,1 M ($pK_{b1}=4$ y $pK_{b2}=9$) con ácido clorhídrico 0,1 M, en la curva se observarían dos saltos bruscos en los dos puntos de equivalencia que corresponden a las reacciones:



Si comparamos la curva obtenida con la de valoración de 10 mL de nicotina 0,1 M ($pK_{b1}=6,15$ y $pK_{b2}=10,85$) con ácido clorhídrico 0,1 M, en la curva no se observa salto en el segundo punto de equivalencia, debido a que el pH es demasiado bajo.

Para estas curvas existen dos regiones tampón y tras el segundo punto de equivalencia existe un exceso de ácido en el medio de valoración.

En el punto inicial de la valoración de la base débil, la disolución sólo contiene B, determinando el pH la reacción de hidrólisis de B. En cualquier punto entre el punto inicial y el primer punto de equivalencia tenemos un tampón formado por B y BH^+ . En el punto de semineutralización nos encontramos a la mitad del punto de equivalencia, cuando $[B]=[BH^+]$. El pH se calcula mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch para el par B/BH^+ , siendo la constante de disociación ácida K_{a2} de BH_2^{2+} . En el primer punto de equivalencia, B se ha transformado en BH^+ , la forma intermedia del ácido diprótico BH_2^{2+} . BH^+ es a la vez un ácido y una base, el pH se calcula como el de una especie anfótera.

En cualquier punto entre el primer y el segundo punto de equivalencia, existe un tampón BH^+/BH_2^{2+} . En el segundo punto de equivalencia, la disolución existente coincide con una preparada disolviendo BH_2Cl_2 en agua y, el pH se calcula como el de una disolución de ácido débil $K_{a1}=K_w/K_{b2}$. Después del segundo punto de equivalencia el pH se puede calcular a partir del exceso de ácido fuerte añadido al medio de valoración.

3. DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL EN VALORACIONES ÁCIDO-BASE

Son dos los tipos principales de puntos finales más empleados en las volumetrías de neutralización. El primero es el punto final visual basado en el uso de indicadores químicos. El segundo es el punto final potenciométrico, en el que se

determina el potencial de un electrodo de vidrio/calomelanos haciendo uso de un voltímetro.

3.A. CON ELECTRODO DE pH

Recordemos que el potencial medido es directamente proporcional al pH. Las valoraciones pueden hacerse de forma automática con un autovalorador. El valorante se encuentra en una botella de plástico, vertiéndose en pequeños incrementos mediante una jeringa, a la vez que se va midiendo el pH con unos electrodos sumergidos en el vaso del analito, que se halla situado sobre un agitador magnético. El instrumento espera a que el pH se estabilice después de cada adición, para proceder a la siguiente, mostrándose el valor de pH en la pantalla del dispositivo de valoración. El punto final se calcula automáticamente, hallando el punto de máxima pendiente de la curva de valoración.

3.B. CON INDICADORES ÁCIDO-BASE

Muchos compuestos, ya sean naturales o sintéticos, presentan una coloración que depende del pH de la disolución en las que se hallen disueltas. Algunas de estas sustancias se utilizan como indicadores ácido-base.

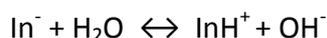
Un indicador ácido-base es un ácido o una base de carácter orgánico y débil, cuya forma disociada tiene un color distinto que su base o ácido conjugado. La mayoría de los indicadores ácido-base presenta estructuras moleculares complejas.

Los indicadores ácido-base son sustancias intensamente coloreadas, de tal forma que con concentraciones del orden de $10^{-4} - 10^{-5}$ M es posible apreciar fácilmente el cambio de color. Este hecho supone que el gasto de valorante por parte del indicador es despreciable frente al del analito, de hecho nunca se añaden más de unas pocas gotas de disolución diluida de indicador. Si se añadiese una gran cantidad de indicador, se introduciría un error en la valoración, dado que el consumo de valorante sería apreciable.

El comportamiento de un indicador de tipo ácido, HIn, se describe con el equilibrio:



HIn y In^- presentan distinto color, debido a los cambios estructurales internos que tienen lugar con la disociación. El equilibrio de un indicador alcalino, In, es:



Para explicar el intervalo de viraje de un indicador ácido-base centrémonos en un indicador del tipo ácido (HIn). Si reorganizamos la expresión de la constante de equilibrio para la disociación del indicador, observaremos que la concentración de iones hidronio determina la proporción entre el ácido (HIn) y la base conjugada (In⁻), lo que a su vez determina el color de la disolución.

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[InH]}{[In^-]}$$

El ojo humano no es muy sensible a las diferencias de color en una disolución que contiene mezcla de HIn y In⁻, realmente sólo aprecia el color de una forma si su concentración es como mínimo 10 veces superior a la de la otra forma. Por tanto, el cambio de color que detectamos ocurre dentro de un intervalo limitado de relaciones de concentración, aproximadamente de 10 a 0,1. Diremos que un indicador muestra su color ácido puro cuando $[HIn]/[In^-] \geq 10$ y su color básico puro, si $[HIn]/[In^-] \leq 0,1$. El color será intermedio entre los dos colores puros cuando las relaciones de concentración se hallen entre 10 y 0,1. Por supuesto, estos valores varían mucho de un indicador a otro y además las personas difieren mucho en su capacidad para distinguir los colores. Al sustituir las dos relaciones de concentración en la ecuación obtenida por reordenación de la constante de acidez, es posible establecer el intervalo de concentraciones de protones necesario para que cambie el color y el intervalo de viraje o de pH del indicador (también llamado intervalo de transición):

$$\text{Intervalo de pH del indicador tipo ácido} = pK_a \pm 1$$

Siguiendo el mismo tratamiento es posible llegar a una expresión para calcular el intervalo de pOH para indicador tipo básico (In).

$$\text{Intervalo de pOH del indicador tipo básico} = pK_b \pm 1$$

Existen numerosos indicadores ácido-base, tantos como para abarcar casi cualquier intervalo de pH que interese. Como hemos indicado anteriormente, aunque el intervalo de viraje teórico de un indicador es de dos unidades de pH, en la práctica los intervalos varían de 1,1 a 2,2 unidades. Para elegir el indicador adecuado en una determinada valoración se escoge aquel cuyo intervalo de viraje coincida lo mejor posible con el salto de la curva de valoración.

4. REACTIVOS PARA VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

Como en toda valoración, las valoraciones ácido-base dependen de una reacción química entre el analito y un reactivo patrón. Las disoluciones patrón que se usan son

ácidos o bases fuertes, pues estas sustancias reaccionan más completamente con el analito que los ácidos o bases débiles y, de este modo, proporcionan puntos finales más definidos.

4.A. PATRONES ÁCIDOS

Las disoluciones patrón de ácidos se preparan diluyendo las formas concentradas de los ácidos clorhídrico, perclórico o sulfúrico. El ácido nítrico se usa en muy pocas ocasiones, ya que debido a sus propiedades oxidantes puede provocar reacciones colaterales indeseables. Los ácidos perclórico y sulfúrico, concentrados y calientes, deben ser tratados con gran precaución pues son agentes oxidantes potentes y muy peligrosos. Sin embargo, sus disoluciones diluidas y frías son relativamente inocuas y la única precaución necesaria para su uso en el laboratorio es la protección para los ojos.

Las disoluciones diluidas de HCl, HClO₄ y H₂SO₄ han de ser estandarizadas para poder ser empleadas como valorantes, para ello se utiliza carbonato sódico que sí es estándar primario, y como indicador del punto final naranja de metilo, valorándose el segundo punto final del carbonato.

4.B. PATRONES BÁSICOS

Las disoluciones patrón de bases se preparan generalmente a partir de hidróxidos de sodio, de potasio y en ocasiones de bario. Ninguno de estos compuestos se obtiene con pureza de patrón primario, de modo que se requiere la estandarización de sus disoluciones, llevándose a cabo generalmente con ftalato ácido de potasio como valorante y fenolftaleína como indicador. Otros patrones primarios para bases son el ácido benzoico y el yodato de hidrógeno y potasio. Las disoluciones de los patrones básicos deben usarse con protectores de ojos.

En disolución y en estado sólido, NaOH, KOH y Ba(OH)₂ reaccionan rápidamente con el CO₂ atmosférico produciéndose el carbonato respectivo según el catión de la base. Aunque la producción de cada CO₃²⁻ requiere dos iones hidroxilo, la captación de CO₂ por una disolución alcalina no modifica necesariamente su capacidad de combinación con iones hidronio. Así pues, en el punto final de una valoración que requiera un indicador de intervalo ácido, cada ión carbonato producido a partir de hidróxidos de sodio o potasio habrá reaccionado con dos iones hidronio del ácido. La cantidad de iones hidronio consumida en esta reacción es idéntica a la cantidad de hidróxido perdida durante la formación del ión carbonato, de modo que se

contrarrestan. Sin embargo, si en la aplicación del patrón alcalino se requiere un indicador con intervalo de viraje básico, cuando se observa el cambio de color, cada ión carbonato ha reaccionado sólo con un ión hidronio del indicador, por tanto la concentración efectiva de la base disminuye por la absorción de CO_2 y se produce un error sistemático llamado error de carbonato. Si se emplea el mismo indicador para la estandarización del patrón básico y para el análisis de la muestra no se produce el error de carbonato. Sin embargo, es habitual tomar medidas para retirar el ion carbonato antes de estandarizar la base.

5. APLICACIONES DE LAS VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

Las valoraciones de neutralización se usan para cuantificar numerosas especies inorgánicas, orgánicas y biológicas.

5.A. ANÁLISIS ELEMENTAL: N y S

Existen varios elementos químicos de importancia biológica que pueden determinarse de forma adecuada a través de métodos que incluyen valoraciones ácido-base. Estos elementos suelen ser no metales: carbono, nitrógeno, azufre, cloro, bromo y flúor. En el pretratamiento se convierte al elemento en un ácido o base inorgánica que se valora posteriormente.

El **método Kjeldahl** es el más usado para la determinación de nitrógeno orgánico. Aunque introducido en 1883, sigue siendo uno de los métodos más exactos para la determinación del contenido de proteínas en carnes, leche, cereales y harinas, así como en otros tipos de muestras. En primer lugar se digiere la muestra sólida en presencia de ácido sulfúrico a ebullición, que convierte el nitrógeno en catión amonio y oxida a los demás elementos presentes. La digestión se lleva a cabo en un matraz Kjeldhal, de cuello largo, que evita pérdidas de muestra por salpicaduras. El sulfato potásico se suele adicionar a la mezcla de digestión porque eleva el punto de ebullición del ácido sulfúrico concentrado, aumentando la velocidad de la reacción. Habitualmente se adicionan también al medio de digestión compuestos de mercurio, cobre o selenio, ya que catalizan el proceso. El nitrógeno de aminas y amidas se transforma cuantitativamente en amonio; sin embargo, los grupos nitro, azo y azoxi dan lugar a nitrógeno elemental o a sus óxidos, que se pierden en el medio ácido caliente, para evitarlo se precalienta la muestra con un agente reductor para formar productos que se comporten como el nitrógeno de aminas y amidas. Con este fin se añaden ácido salicílico y tiosulfato sódico a la disolución concentrada de ácido sulfúrico

que contiene la muestra y, tras un breve periodo de tiempo se procede a la digestión de forma habitual. Existen diversas modificaciones del método Kjeldahl, una de ellas incluye la adición de peróxido de hidrógeno en la etapa de digestión, una vez descompuesta gran parte de la matriz orgánica.

Una vez completada la digestión, se alcaliniza la disolución que contiene catión amonio y se arrastra con corriente de vapor el amoniaco formado, recogién dose sobre una disolución ácida y se determina mediante valoración ácido-base. Si se recoge sobre ácido bórico, se valora el borato formado con HCl empleando rojo de metilo como indicador. Si el amoniaco se recoge sobre HCl, el exceso de HCl que no reacciona se valora con NaOH estándar y fenolftaleína como indicador.

El método Kjeldahl es el método estándar para determinar el contenido de proteínas en diversos alimentos. Como muchas proteínas contienen aproximadamente el mismo porcentaje de nitrógeno, si se multiplica dicho porcentaje por un factor adecuado (6,25 para carnes, 6,38 para lácteos y 5,7 para cereales) se obtiene el porcentaje de proteínas en la muestra.

Determinación de azufre: El contenido de S en materiales orgánicos y biológicos se puede determinar por combustión de la muestra en una corriente de oxígeno. El dióxido de azufre (también el SO_3) formado se recoge por destilación en una disolución diluida de peróxido de hidrógeno, siendo finalmente el ácido sulfúrico formado valorado con una base patrón.

5.B. DETERMINACIÓN DE SALES INORGÁNICAS

Entre las numerosas especies inorgánicas que pueden determinarse mediante volumetrías de neutralización, detallaremos las sales de amonio, nitratos y nitritos.

Las sales de amonio se pueden determinar por conversión a amoniaco con una base fuerte y posterior destilación. El amoniaco se recoge y se valora como en el método Kjeldahl, anteriormente detallado.

El método descrito para las sales de amonio puede extenderse a la determinación de nitratos o nitritos inorgánicos. Estos iones se reducen al ión amonio con aleación de Devarda (50% Cu, 45% Al y 5% Zn). Se introducen gránulos de la aleación en una disolución muy alcalina de la muestra en un matraz Kjeldahl. Una vez completada la reacción se destila el amoniaco.

5.C. DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES ORGÁNICOS

Cabe citar finalmente que varios grupos funcionales orgánicos pueden determinarse de forma directa o indirecta mediante valoraciones de neutralización, entre ellos cabe citar: grupos de ácidos carboxílico y sulfónico, grupos amino, grupos éster, grupos hidroxilo y grupos carbonilo.