

Química Analítica I

Análisis Cuantitativo

Etapa analítica

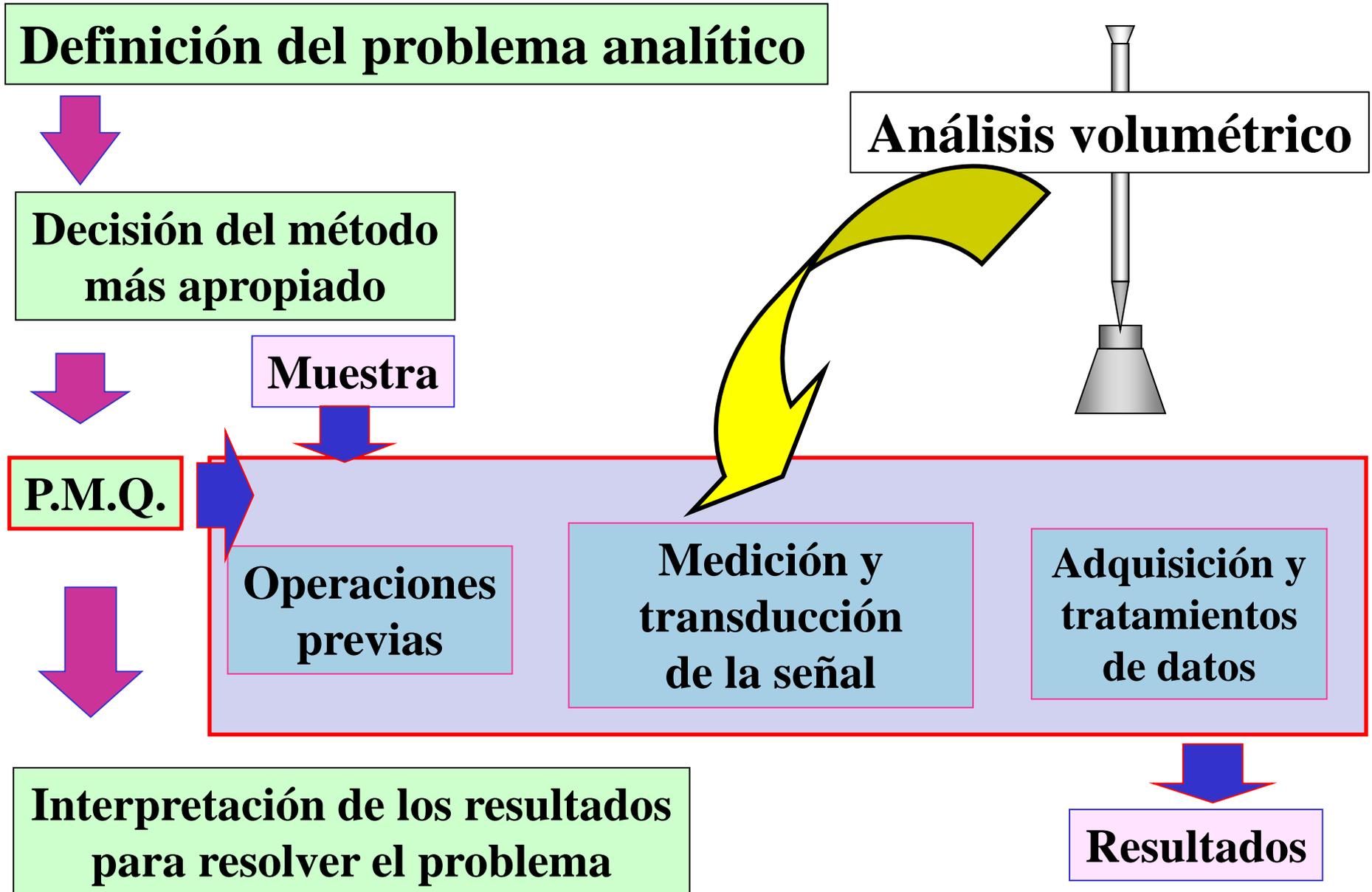
Equilibrio Ácido-Base



Contenidos

- Análisis volumétrico
- Curvas de titulación en distintos equilibrios.
- Revisión de términos.
- Cálculo de la concentración de H^+ .
- Construcción de curvas de titulación ácido-base.
- Detección del punto final de la titulación.

Proceso Analítico Total



Análisis volumétrico

➤ Se basa en la **medida exacta del volumen** de una solución de un **patrón o estándar analítico**. Este volumen es el necesario para que el **analito reaccione estequiométricamente y cuantitativamente**.

➤ Valoración ó Titulación

Estándares analíticos

- ✓ Primarios
- ✓ Secundarios

+ Sistema indicador del Punto final

Muestra que contiene al analito

Reacción volumétrica
Analito + Patrón → Producto

Requerimientos de la reacción analítica:

- Cuantitativa
- Estequiométrica
- Selectiva
- Rápida

Análisis volumétrico

Patrón Primario

- Máxima pureza > 99.98 %
- Sustancia de composición definida con estabilidad atmosférica.
- Fácil obtención, purificación y secado. Bajo costo y baja toxicidad.
- Elevada masa molar.
- Solubilidad adecuada.

Patrón Secundario

- NO cumple alguno de los requisitos para ser clasificado como patrón primario.

Estandarización

Valoración

Titulación

¿Por qué se deben usar?

El empleo de estándares o patrones analíticos garantiza la TRAZABILIDAD de la determinación del analito en la muestra.

Análisis volumétrico

Preparación “trazable” de una Solución Patrón Primaria (SPP)

A partir

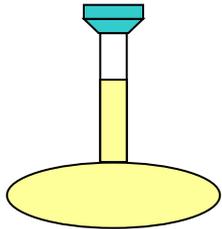
Sustancia patrón primaria (spp)

Masa molecular o peso fórmula

Peso equivalente según la reacción

SPP

**Concentración calculada
a partir de la masa
pesada**



**Disolución de
masa exacta de una spp
en volumen final exacto**

$$M_{SPP\ EXACTA} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right] = \frac{\text{masa pesada} \left[\text{mg} \right]}{V_{SOLUCION} \left[\text{mL} \right] \times PF \left[\frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right]}$$

Observación: expresión para documentar o rotular en un envase.

$$N_{SPP\ EXACTA} \left[\frac{\text{meq}}{\text{mL}} \right] = \frac{\text{masa pesada} \left[\text{mg} \right]}{V_{SOLUCION} \left[\text{mL} \right] \times PEq \left[\frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right]}$$

Observación: expresión con fines operacionales o prácticos.

Análisis volumétrico

Preparación de una Solución Patrón Secundaria (SPS)

¿Cómo se obtiene la concentración de la SPS?

Se obtiene por estandarización y se calcula a partir de la estequiometría de la valoración

$$meq \text{ valorado} = meq \text{ valorante} \Rightarrow meq \text{ spp} = meq \text{ sps}$$



$$N_{SPS \text{ EXACTA}} \left[\frac{meq}{mL} \right] = \frac{\text{masa pesada} [mg]}{V_{LEIDO} [mL] \times PEq_{spp} \left[\frac{mg}{meq} \right]}$$

$$N_{SPS \text{ EXACTA}} = \frac{V_{SPP} [mL] \times N_{SPP} \left[\frac{meq}{mL} \right]}{V_{LEIDO} [mL]}$$

Análisis volumétrico

Valoración (Titulación):

Se basa en la medida **exacta del volumen** de una *SP*.

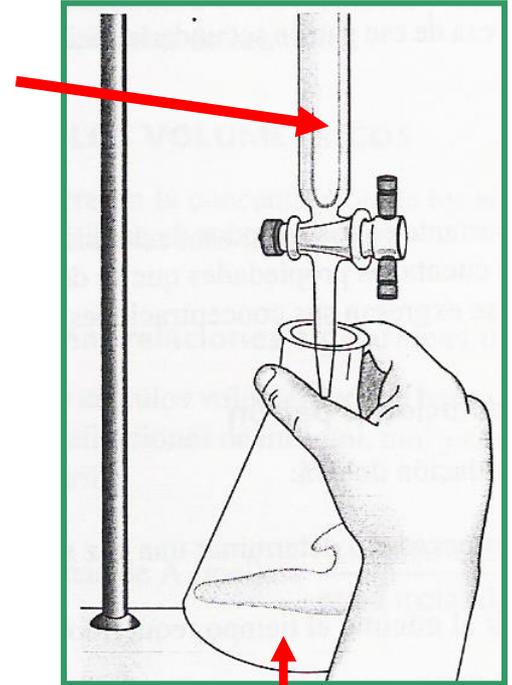
Punto equivalencia

Es el **volumen** necesario de valorante para que el analito reaccione completa y estequiométricamente.

Punto final

Es el **volumen** necesario de valorante para lograr el **viraje de un indicador visual** o para lograr un cambio físico detectado por una técnica instrumental asociado con la condición de equivalencia química.

$$\text{Error de titulación } E_t = V_{pf} - V_{pe}$$



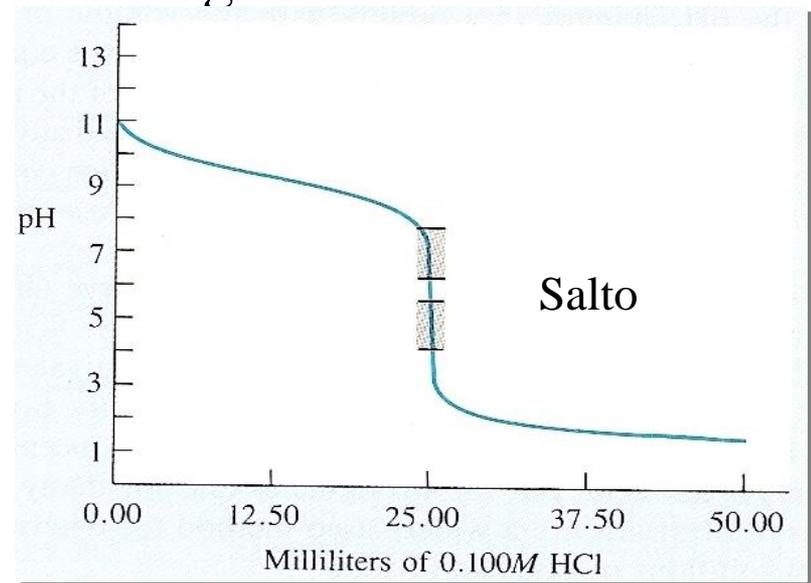
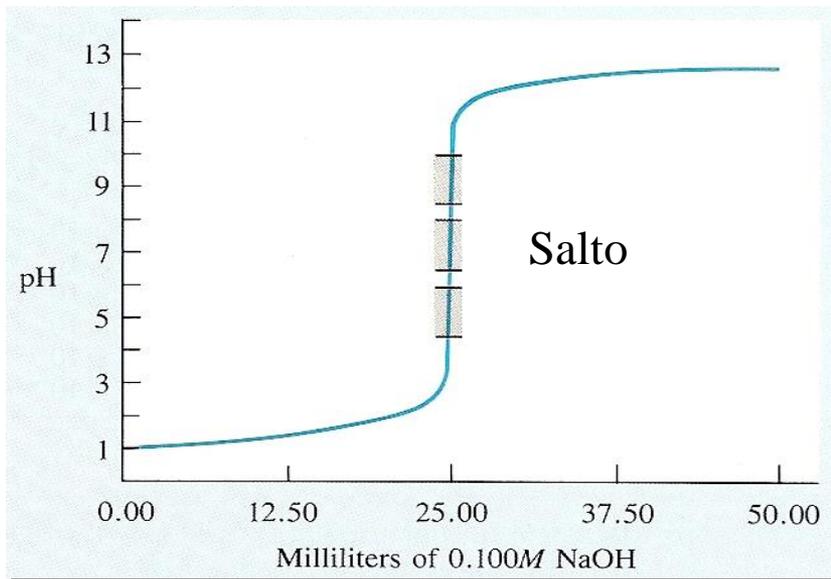
¿Qué ocurre en el transcurso de la valoración?

cambios en la $[H^+]$, $[M]$, V , etc., que deben ser detectados.

Análisis volumétrico

¿Qué es una curva de titulación o valoración?

- Gráfica del pH, pM, pX o V en función del volumen de valorante.
 - Forma sigmoïdal.
 - Pueden ser ascendente o descendente según el valorante.

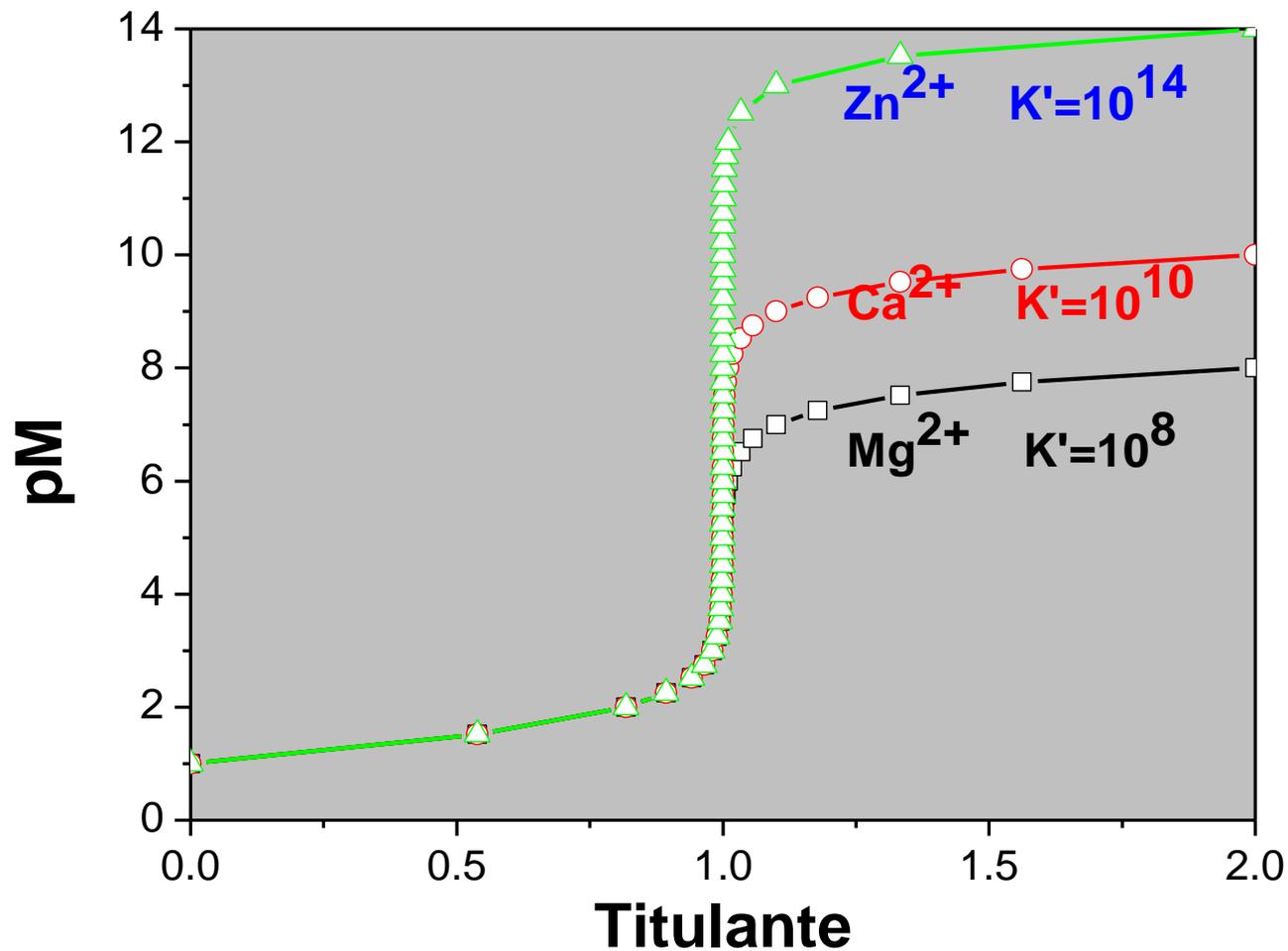


¿Para qué se realizan?

- ✓ Elegir un **indicador visual** de acuerdo al **error admitido** para la valoración.
- ✓ Comprender las reacciones químicas que ocurren en la valoración.

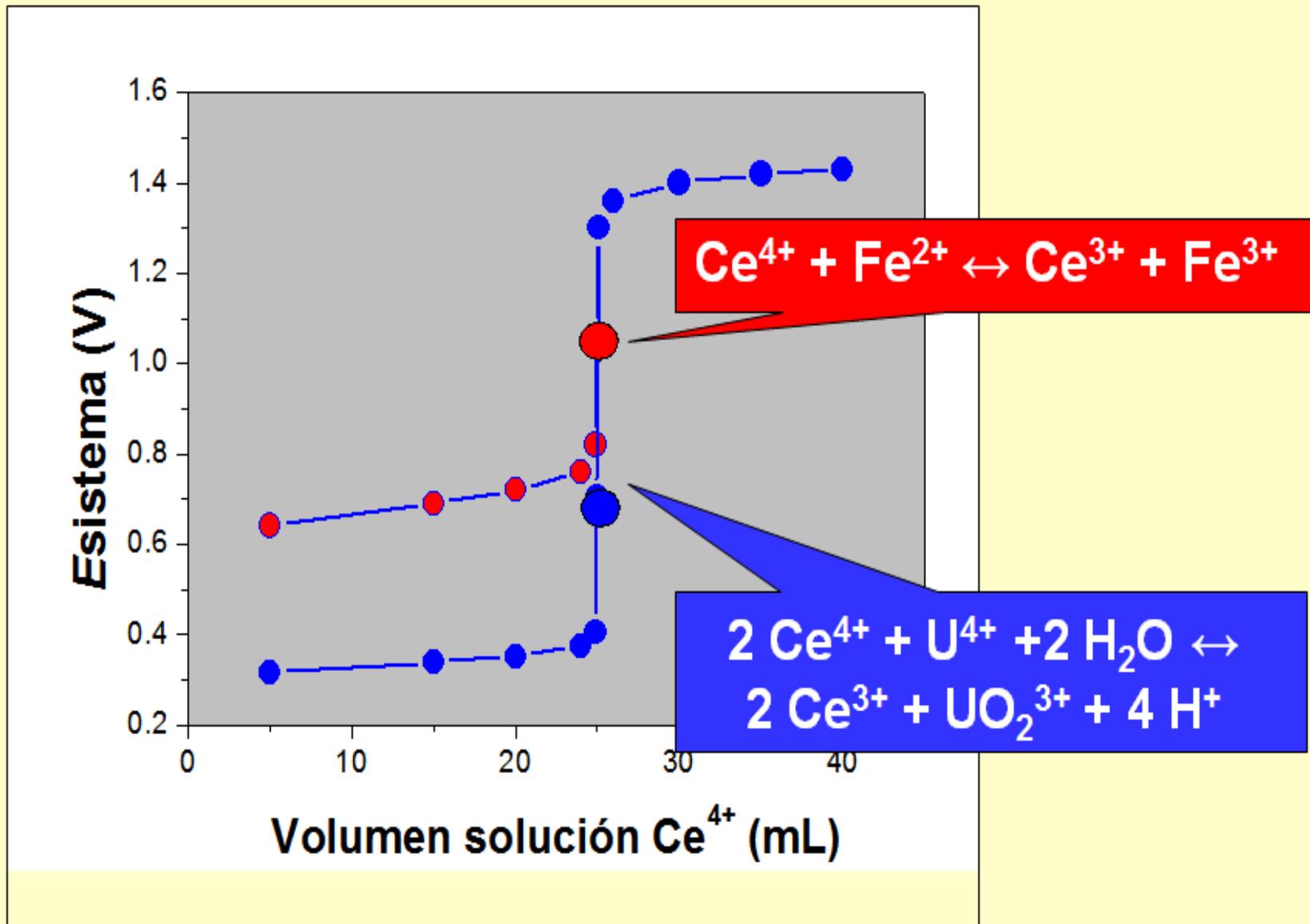
Análisis volumétrico

Curva de titulación de complejos



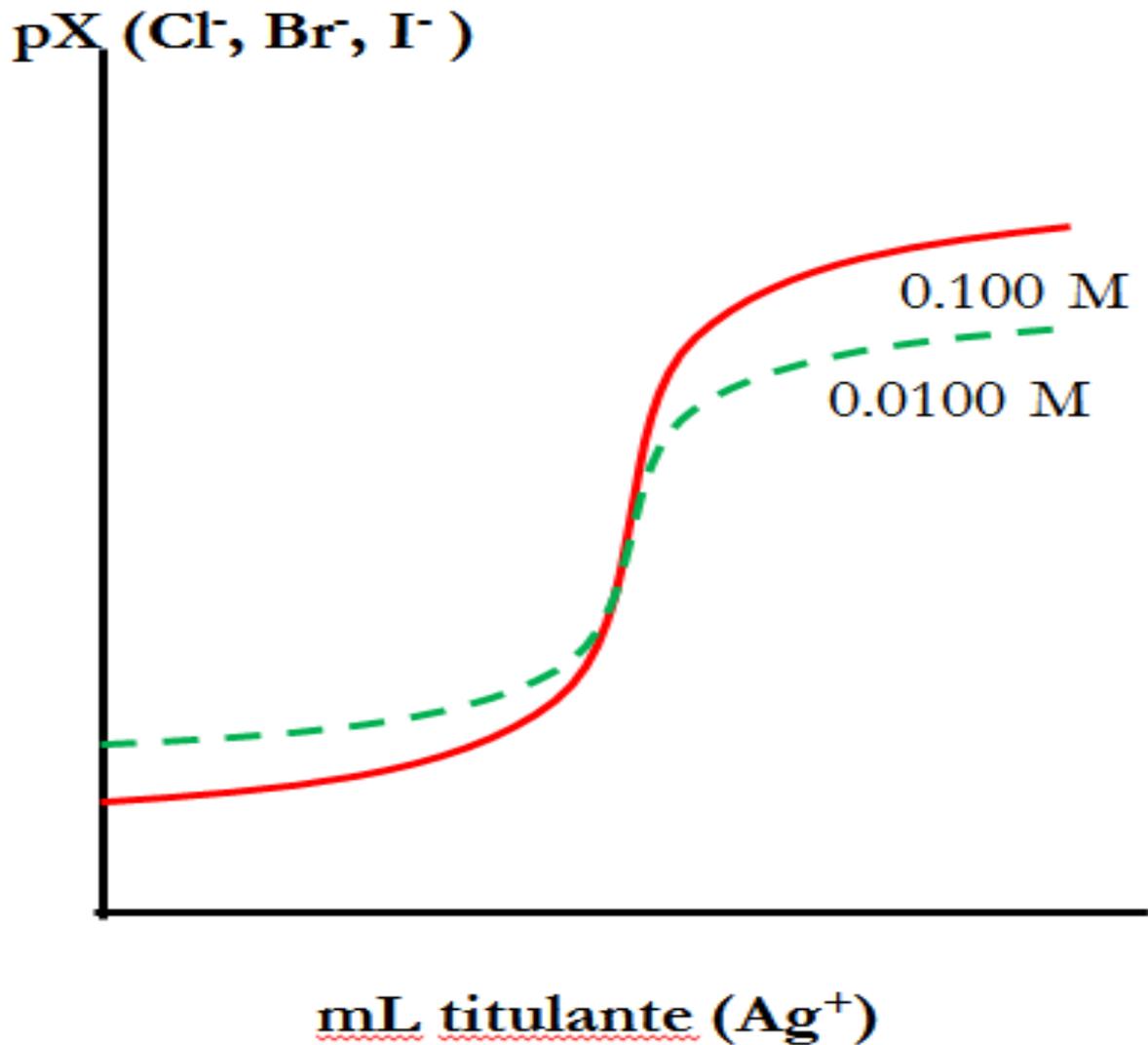
Análisis volumétrico

Curva de titulación redox



Análisis volumétrico

Curva de titulación de precipitación



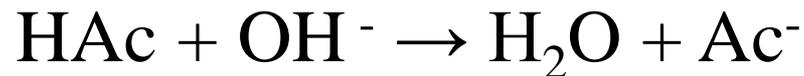
Análisis volumétrico

1) Reacción volumétrica **directa**

Analito + Patrón → Producto

El analito reacciona con un reactivo de manera directa para dar un producto. Se conoce el final de la reacción con un indicador.

Ejemplo: titulación ácido base de ácido acético con hidróxido de sodio:

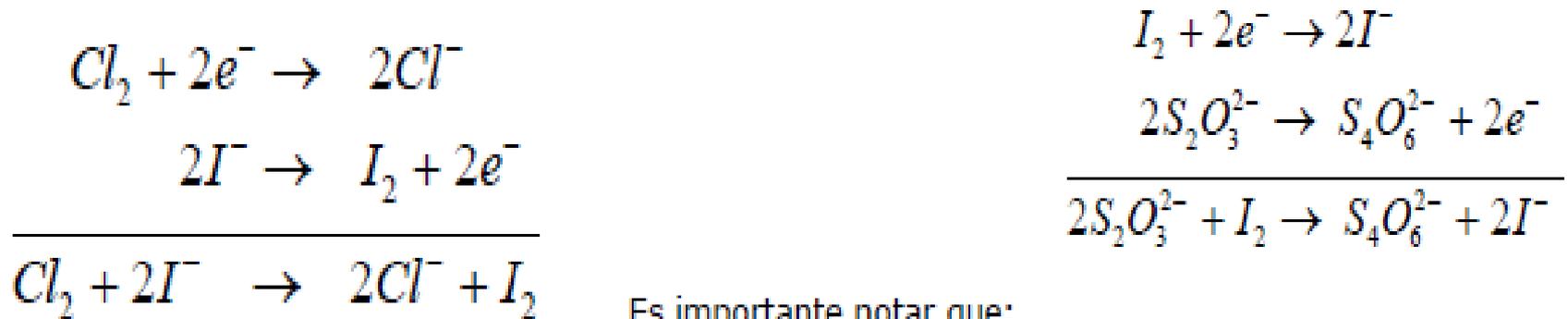


Análisis volumétrico

2) Reacción volumétrica **indirecta**

Analito + Rvo. intermediario → Producto-1
Producto-1 + Patrón → Producto-2

El analito reacciona con un reactivo intermediario.
Ejemplo: titulación yodométrica del cloro activo en lavandina.



Es importante notar que:

$$meq S_2O_3^{2-} = meq I_2 = meq Cl_2$$

Análisis volumétrico

3) Reacción volumétrica por retroceso o retorno

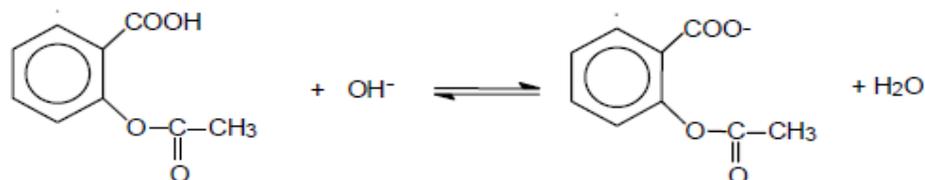
Cuando se agrega un exceso de una *SPS* para que reaccione con el analito y luego se titula el excedente de la *SPS* con otra solución valorada. Objetivo: forzar reacción (cuantitatividad) o ver mejor el punto final.

Ejemplo:

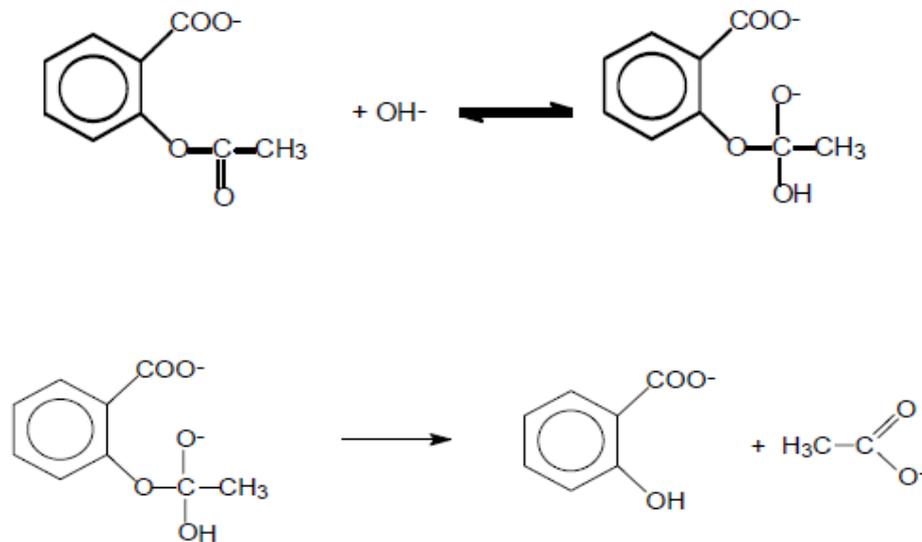
Titulación de aspirina por agregado de NaOH y retro titulación del exceso de NaOH con *SPS* de ácido sulfúrico.

Análisis volumétrico: retroceso

1º - Neutralización del producto original:



2º - Reacción de hidrólisis:



De estas reacciones se deduce que por cada mol de AAS se utilizan dos moles de NaOH: una neutraliza al AAS y la otra participa en la hidrólisis. Por lo tanto, el Peq del AAS para este método es $\text{PM}/2$, o sea 90.08 mg/meg.

En segundo lugar, el exceso de NaOH es valorado con una SPS de HCl.

Análisis volumétrico: curvas de titulación

Valorados

Valorante

BF Base Fuerte
bd Base débil
PB Bases polifuncionales
MAL Mezcla alcalina
SR Solución reguladora

AF
SPS de HCl

Patrones Primarios (*spp*)

Carbonato de sodio
TRIS [tris(hidroximetil)aminometano]
Tetraborato de sodio

AF Ácido Fuerte
ad Ácido débil
PA Ácidos polifuncionales
MAc Mezcla ácida
SR Solución reguladora

BF
SPS de NaOH

Patrones Primarios (*spp*)

Hidrógeno ftalato de potasio
Hidrógeno yodato de potasio
Ácido benzoico

**Revisión de
conceptos necesarios para
poder hacer los cálculos para
construir la curva de titulación**

Electrolitos

- ✓ Se denominan **electrolitos** a los solutos que se disocian para producir soluciones conductoras.
- ✓ **ELECTROLITOS FUERTES:** se disocian completamente.
- ✓ **ELECTROLITOS DÉBILES:** están sólo parcialmente disociados.

Ácidos y bases

✓ En el disolvente agua, se define como **ÁCIDO** a un soluto *dador* de protones y **BASE** a un soluto *aceptor* de protones o *dador* del ión hidróxido.

✓ Para que esto se pueda manifestar debe coexistir el **par ácido-base conjugado**. Consultar definiciones s/ BRØNSTED & LOWRY y s/ LEWIS.

Ácidos y bases

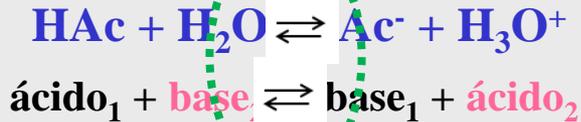
AF



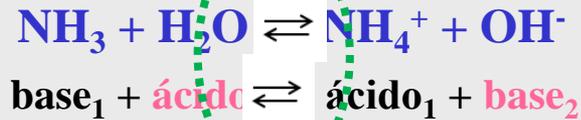
BF



ad



bd



Estos equilibrios están gobernados por una constante
K_a o ***K_b***

Ejemplos AF: HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄

Ejemplos BF: son los hidóxidos alcalinos, alcalinostérreos y R₄N-OH (hidróxido de amonio cuaternario)

Ácidos y bases

Considerar lo siguiente:

Se agrega 0.1 peso fórmula (la masa de 0.1 mol) de HCl a un volumen de agua y se lleva a 1.0 L

Solución de HCl 0.1 FORMAL o *Ca* (analítica)



- ¿Qué concentración molar de HCl se tiene [HCl]?
- ¿Qué concentración molar de H⁺ se tiene [H⁺]?
- ¿Qué concentración molar de Cl⁻ se tiene [Cl⁻]?

Ácidos y bases

Se agrega 0.1 peso fórmula (la masa de 0.1 mol) de HAc a un volumen de agua y se lleva a 1.0 L

Solución de HAc 0.1 FORMAL o *Ca* (analítica)



- ¿Qué concentración molar de HAc se tiene [HAc]?
- ¿Qué concentración molar de H^+ se tiene [H^+]?
- ¿Qué concentración molar de Ac^- se tiene [Ac^-]?

Ka

Ácidos y bases

CONCENTRACIÓN FORMAL (C_f , C_t o C_a)

Suma de las concentraciones molares de las especies presentes en la solución

Ej: HAc

$$C_f = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

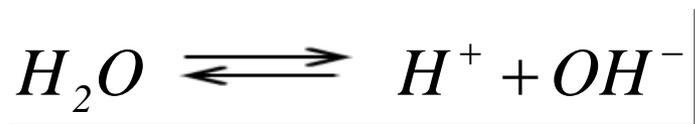
Ej: H_3PO_4

$$C_f = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

Ácidos y bases

Constante de autoprotólisis del agua

$$K_w = K_a \cdot K_b$$



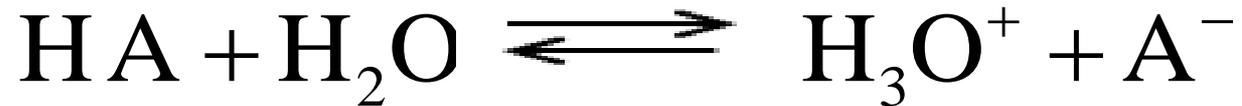
$$K_{w_{25^\circ}} = [H^+][OH^-] = 1.01 \times 10^{-14}$$

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

Observación: las constantes termodinámicas se definen en términos de actividad; a bajas μ las definimos como concentración molar [...]

Ácidos y bases

Ácidos débiles (ad)



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Si



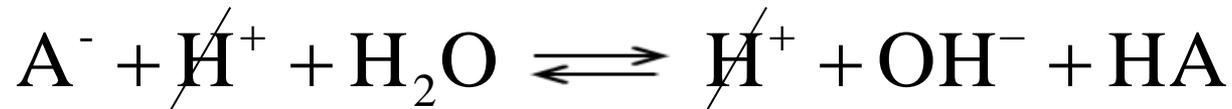
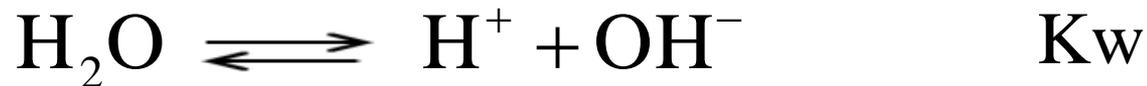
K_a



Acidez

Ácidos y bases

Bases débiles (bd)



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Ácidos y bases

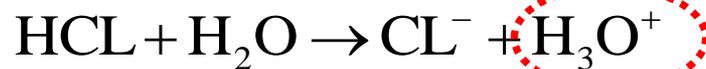
Cálculo de la concentración de hidrogeniones

Solución 0.1F HCl $\rightarrow C_A = 0.1 \text{ mol/L} \rightarrow$
 $[H^+] = 0.1 \quad \text{pH} = 1$

$$AF$$
$$[H^+] = C_A$$

¿Qué ocurre si la conc. del ácido es extremadamente baja?

Solución $10^{-8} \text{ F HCl} \rightarrow C_A = 10^{-8} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 8$
¿Cómo un ácido puede tener un pH alcalino?



Comparables

Ácidos y bases:

cálculos de la $[H^+]$ en una solución de AF

- ✓ Balance de carga → Principio de electroneutralidad
- ✓ Condición del protón s/ I.M. Kolthoff

$$[H^+] = C_A + [OH^-] = C_A + \frac{K_w}{[H^+]} \rightarrow [H^+] = \frac{C_A [H^+] + K_w}{[H^+]} \rightarrow [H^+]^2 - C_A [H^+] - K_w = 0$$

Si $C_A \gg \frac{K_w}{[H^+]}$ → se desprecia

CUADRÁTICA



AF

$$[H^+] = C_A$$

¿Ecuación simplificada o cuadrática?

Prueba

$$\frac{K_w}{[H^+] \cdot C_A} \cdot 100 \leq 5\%$$

Se cumple
Usar simplificada

No se cumple
Usar cuadrática

Ácidos y bases: prueba para confirmar aproximación

Se supone

$$\frac{10^{-14}}{10^{-8}} \cdot 100 = 10000 \rightarrow \text{No cumple!!!!}$$

$$\frac{K_w}{C_A} \cdot 100 \leq 5\%$$

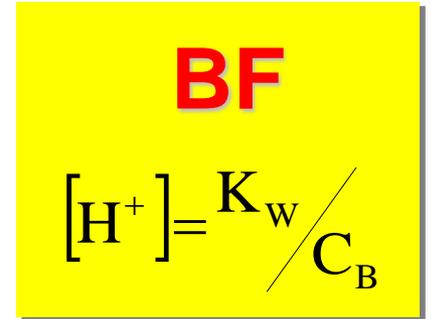
$$[H^+] = \frac{C_A \pm \sqrt{(C_A^2 + 4K_w)}}{2}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-8} \pm \sqrt{(10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} = 1.05 \times 10^{-7} \dots pH = 6.98$$

Ácidos y bases: cálculos de la $[H^+]$ en una solución de BF

Solución 0.1F NaOH $\rightarrow C_B = 0.1 \text{ mol/L}$

$$\rightarrow [H^+] = K_w / 0.1 = 1 \cdot 10^{-13}$$



BF

$$[H^+] = \frac{K_w}{C_B}$$

Tarea

Hallar $[H^+]$ de una solución 10^{-8} F NaOH

$$pOH = 8, pH = 6?$$

Ver página 181 Harris 3^{era} Ed.

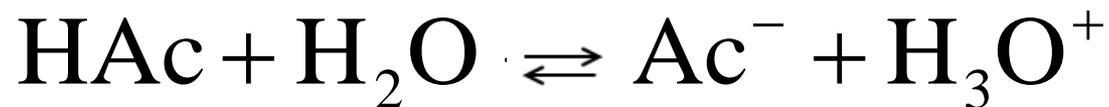
Ácidos y bases: cálculos de la $[H^+]$ en una solución de ácido débil

Solución 0.1F HAc

($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$)

$$[H^+] = 1.32 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2.88$$



Ácidos y bases: cálculos de la $[H^+]$ en una solución de ácido débil

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

Si $x \ll 0.1 \Rightarrow$ se puede despreciar el denominador

$$K_a = \frac{x^2}{0.1} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

Ácido débil

$$[H^+] = \sqrt{(K_a \cdot C_a)}$$

7.5 Ácidos y bases débiles: ¿cuál es el pH?

Hasta ahora los cálculos se han limitado a ácidos y bases fuertes, donde la ionización se supone que es completa. Como la concentración de H^+ o de OH^- se determina fácilmente por la concentración de ácido o base, los cálculos son directos. Como se ve en la ecuación 7.3, los ácidos débiles (o las bases débiles) se ionizan sólo parcialmente. Aunque los ácidos minerales (inorgánicos) y las bases minerales (inorgánicas), como HCl , $HClO_4$, HNO_3 y $NaOH$, son electrólitos fuertes que se ionizan totalmente en agua, la mayoría de los ácidos orgánicos y las bases orgánicas, como se encuentran en las aplicaciones clínicas, son débiles.

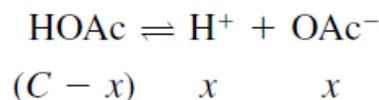
La constante de ionización se puede usar para calcular la cantidad ionizada, y el pH a partir de ésta. La constante de acidez para el ácido acético a $25^\circ C$ es 1.75×10^{-5} .

$$\frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]} = 1.75 \times 10^{-5} \quad (7.20)$$

Cuando se ioniza el ácido acético, se disocia a porciones iguales de H^+ y OAc^- en tal cantidad que el cálculo del lado izquierdo de la ecuación 7.20 siempre será igual a 1.75×10^{-5} .

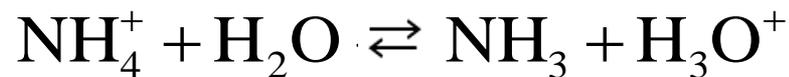


Si la concentración original de ácido acético es C y la concentración de la especie ionizada de ácido acético (H^+ y OAc^-) es x , entonces la concentración final para cada especie en el equilibrio está dada por



Otros ejemplos de ácidos débiles:

- Solución 0.1F NH_4Cl ($K_a=5.60 \times 10^{-10}$) *sal de ácido fuerte y base débil*
 $[\text{H}^+] = 7.78 \times 10^{-6} \text{ M}$ **pH = 5.11**



- Solución 0.1F H_2A ($K_{a1}=4.45 \times 10^{-7}$ y $K_{a2}=4.69 \times 10^{-11}$) *ácido diprótico*

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(4.45 \cdot 10^{-7} \times 0.1)} = 2.11 \times 10^{-4} \text{ M}$$

pH = 3.68

Atención → Usar K_{a1}

- Solución 0.1F H_3PO_4 ($K_{a1}=7.11 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=6.32 \times 10^{-8}$ y $K_{a3}=7.1 \times 10^{-13}$)
ácido triprótico

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(7.11 \times 10^{-3} \times 0.1)} = 2.67 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Atención → Usar K_{a1}

pH = 1.57

Ácidos y bases: cálculos de la $[H^+]$ en una solución de ácido débil

¿Qué ocurre si la K_a y la concentración del ácido son extremadamente bajas?

- Solución $2 \cdot 10^{-7}$ F de NH_4Cl ($K_a: 5.60 \cdot 10^{-10}$)
→ $[H^+] = ?$

$$[H^+] = \sqrt{(5.60 \times 10^{-10} \times 2 \cdot 10^{-7})} = 1.06 \times 10^{-8} \dots \text{pH} = 7.97$$



Ácidos y bases: cálculos de la $[H^+]$ en una solución de ácido débil

Prueba para confirmar aproximación

$$\frac{[H^+]}{C_a} \cdot 100 \leq 5\% \quad \frac{[1.06 \cdot 10^{-8}]}{2 \cdot 10^{-7}} \cdot 100 = 5.3 \rightarrow \text{No se cumple} \rightarrow \text{se debe aplicar CUADRÁTICA}$$

$$[H^+] \approx \frac{-K_a + \sqrt{(K_a^2 + 4K_a \cdot C_a)}}{2} \quad [H^+] \approx \frac{-5.6 \cdot 10^{-10} + \sqrt{(5.6 \times 10^{-10})^2 + 4 \times 5.6 \times 10^{-10} \times 2 \times 10^{-7}}}{2} = 1.03 \times 10^{-8}$$



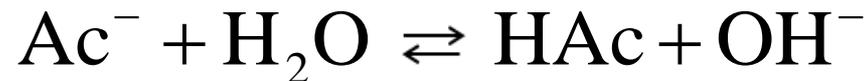
Erróneo

 Se debe recurrir
a cálculos más complejos

$$K_a = \frac{[H^+] \times \left\{ [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right\}}{C_a - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}$$

Ácidos y bases: cálculos de la $[H^+]$ en una solución de base débil

- Solución 0.1F NaAc ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$) \rightarrow pH = 8.88
sal de base fuerte y ácido débil



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{x^2}{\text{Cb} - x}$$

Si $x \ll \text{Cb} \Rightarrow$ se puede despreciar
en el denominador

Ácidos y bases: cálculos de la $[H^+]$ en una solución de base débil

- Solución 0.1F NaAc ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$) \rightarrow pH = 8.88
sal de base fuerte y ácido débil

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{C_b} = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \Rightarrow \frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+]^2 [OH^-]^2}{[H^+]^2 C_b}$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{K_w^2}{[H^+]^2 C_b}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C_b}}$$

Base débil

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_b}}$$

Para la sal básica NaA se utiliza: $C_b = C_s$ y $K_{a_{HA}}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 1.75 \times 10^{-5}}{0.1}} = 1.32 \times 10^{-9} M$$

Ácidos y bases: cálculos de la $[H^+]$ en una solución de base débil. Otros ejemplos

- Solución 0.1F NH_4OH ($K_a=5.60 \times 10^{-10}$) $\rightarrow [H^+] = 7.48 \times 10^{-12} M$
 $\rightarrow pH = 11.1$



- Solución 0.1F Na_2CO_3 ($K_{a1}: 4.45 \times 10^{-7}$ y $K_{a2}: 4.69 \times 10^{-11}$) $\rightarrow pH = 11.7$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 4.69 \times 10^{-11}}{0.1}} = 2.17 \times 10^{-12} M$$

Atención \rightarrow Usar $C_b = C_s$ y K_{a2}

- Solución 0.1F Na_3PO_4 ($K_{a1}: 7.11 \times 10^{-3}$ y $K_{a2}: 6.32 \times 10^{-8}$ y $K_{a3}: 7.1 \times 10^{-13}$) \rightarrow
 $pH = 12.6$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 7.1 \times 10^{-13}}{0.1}} = 2.66 \times 10^{-13} M$$

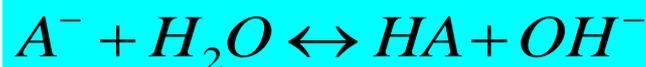
Atención \rightarrow Usar $C_b = C_s$ y K_{a3}

Cálculos de la $[H^+]$ en una solución reguladora

- ✓ Solución Reguladora: **resiste** cambios de pH por adiciones pequeñas de AF y BF. También diluciones dentro de ciertos límites.
- ✓ Están constituidas por **un par ácido-base conjugado** en solución.

$$\text{SR}$$
$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Si tenemos HA y NaA



Principio
de Le Chatelier

Cálculos de la $[H^+]$ en una solución reguladora

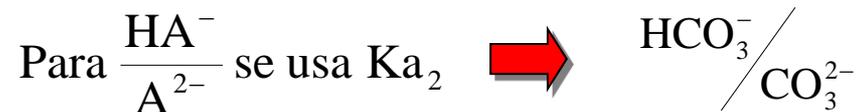
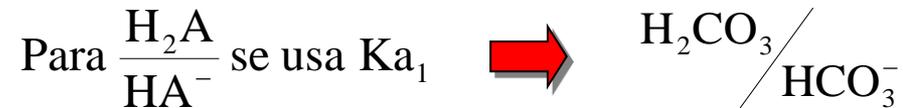
SR

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

- Disolución de 0.5 mol NaAc y 0.3 mol HAc en 1L ($K_a: 1.75 \cdot 10^{-5}$) $\rightarrow [H^+] = ?$

$$[H^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.3}{0.5} = 1.05 \times 10^{-5} \dots pH = 4.99$$

- SR de mezclas de sales de sistemas polipróticos



Atención \rightarrow Usar la K_a apropiada

Cálculos de la $[H^+]$ en una solución de anfolito



Ecuaciones Simplificadas



Para la especie HA^- y H_2A^- es válida:

$$[H^+] = \sqrt{(Ka_1 \cdot Ka_2)}$$

Para la especie HA^{2-} es válida:

$$[H^+] = \sqrt{(Ka_2 \cdot Ka_3)}$$

Cálculos de la $[H^+]$ en una solución de anfolito

Observación:

- ✓ Dentro de ciertos límites, $[H^+]$ será independiente de la concentración de la sal.
- ✓ No es válida cuando se trata de soluciones muy diluidas del anfolito.
- ✓ No es válida cuando las K_a son relativamente grandes.
- ✓ En estos casos se debe usar la expresión ampliada.

Solución 0.1F $NaHCO_3$ ($K_{a1}: 4.45 \times 10^{-7}$ y $K_{a2}: 4.69 \times 10^{-11}$)

$$\rightarrow [H^+] = 4.57 \times 10^{-9}$$

Solución 0.1F NaH_2PO_4 ($K_{a1}: 7.11 \times 10^{-3}$ y $K_{a2}: 6.32 \times 10^{-8}$ y $K_{a3}: 7.1 \times 10^{-13}$)

$$\rightarrow [H^+] = 2.12 \cdot 10^{-5}$$

Solución 0.1F Na_2HPO_4 ($K_{a1}: 7.11 \times 10^{-3}$ y $K_{a2}: 6.32 \times 10^{-8}$ y $K_{a3}: 7 \times 10^{-13}$)

$$\rightarrow [H^+] = 2.12 \cdot 10^{-10}$$

Cálculos de la $[H^+]$ en una solución de anfolito

Ejemplo: solución de la sal NaHM (Ca) proveniente del ácido H_2M

Se producen las dos reacciones: $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$ $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$

Balance de masa: $Ca = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

Balance de carga: $[Na^+] + [H^+] = 2 [A^{2-}] + [HA^-] + [OH^-]$

Juntando ambos balances se tiene el balance de protones o «**condición de protón**» y considerando que $Ca = [Na^+]$ por disolución total de la sal:

$$[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] + [H^+] = 2 [A^{2-}] + [HA^-] + [OH^-] \quad \text{y simplificando:}$$

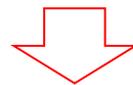
$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A] + [OH^-] \quad \text{y reemplazando términos extraídos de } Ka1 \text{ y } Ka2:$$

$$[H^+] = \frac{Ka2[HA^-]}{[H^+]} - \frac{[HA^-][H^+]}{Ka1} - \frac{Kw}{[H^+]} \quad \text{y multiplicando por } [H^+]Ka1$$

$$[H^+]^2Ka1 + [H^+]^2 [HA^-] = Ka1 Ka2 [HA^-] + Ka1 Kw \quad \text{y considerando que } [HA^-] \sim Ca$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{Ka1 Ka2 Ca + Ka1 Kw}{Ca + Ka1}}$$

si $Ca \gg Ka1$ y $Ka1 Ka2 Ca \gg Ka1 Kw$



$$[H^+] = \sqrt{Ka1 Ka2}$$

Cálculos de la $[H^+]$ en una mezcla de AF y ad (ácidos fuerte y débil)

| | |
|--------------------------------------|--|
| Mezcla de Acido Fuerte y ácido débil | Si $K_a > 10^{-3}$ o si $C_A \rightarrow 0$ aplicar ecuación |
| Simplificada | Cuadrática |
| $[H^+] = C_A$ | $[H^+] = C_A + \frac{K_a \cdot C_a}{[H^+] + K_a}$ |

Solución 0.1F H_2SO_4 ($K_a: 1.1 \times 10^{-2}$) $\rightarrow [H^+] = 0.11$
(Error > 10 % si se despreciara C_a)

Cálculos de la $[H^+]$ en una mezcla de BF y bd (bases fuerte y débil)

| | |
|------------------------------------|---|
| Mezcla de Base Fuerte y base débil | Si $K_a > 10^{-10}$ o si $C_B \rightarrow 0$ aplicar ecuación |
| Simplificada | Cuadrática |
| $[OH^-] = C_B$ | $[OH^-] = C_B + \frac{K_b \cdot C_b}{[OH^-] + K_b}$ |

Ejemplo: Solución 0.001F NaOH y 0.1 F NaCN
($K_a: 6.31 \times 10^{-10}$)

Cálculos de la concentración de hidrogeniones: resumen

Aplicando el *método sistemático* para resolver problemas de *equilibrios múltiples*, se deducen las fórmulas que se usarán para el cálculo de $[H^+]$

| Disolución | Ecuación simplificada | Prueba (Error cometido por la aproximación) | Ecuación cuadrática |
|------------|---|--|--|
| AF | Ácido Fuerte $[H^+] = C_A$ | $\frac{K_w/[H^+]}{C_A} \times 100 \leq 5\%$ | Si $C_a \sim 10^{-8}$ aplicar: $C_A \rightarrow [H^+] = \frac{C_a \pm \sqrt{C_a^2 + 4 \times K_w}}{2}$ |
| BF | Base Fuerte $[H^+] = \frac{K_w}{C_B}$ | $\frac{[H^+]}{C_B} \times 100 \leq 5\%$ | Si $C_b \sim 10^{-8}$ aplicar: $C_B \rightarrow [H^+] = \frac{-C_b \pm \sqrt{C_b^2 + 4 \times K_w}}{2}$ |
| a.d. | Ácido Débil $[H^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$ | $\frac{[H^+]}{C_a} \times 100 \leq 5\%$ | Si $C_a \sim 10^{-3}$ aplicar: $[H^+] \approx \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a \times C_a}}{2}$ |
| b.d. | Base Débil $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{C_b}}$ | $\frac{K_w/[H^+]}{C_b} \times 100 \leq 5\%$ | Si $C_b \sim 10^{-3}$ aplicar: $[H^+] \approx \frac{(K_w/C_b) + \sqrt{(K_w/C_b)^2 + 4 \times (K_w \times K_a)/C_b}}{2}$ |

Cálculos de la concentración de hidrogeniones: resumen

Aplicando el *método sistemático* para resolver problemas de *equilibrios múltiples*, se deducen las fórmulas que se usarán para el cálculo de $[H^+]$

| Disolución | Ecuación simplificada | Prueba (Error cometido por la aproximación) | Ecuación cuadrática |
|---------------------------|--|--|--|
| SR Solución Reguladora | $[H^+] = K_a \times \frac{C_a}{C_b}$ | $\left(\frac{[H^+]}{C_a} + \frac{[H^+]}{C_b} \right) \times 100 \leq 5\%$ | Si $K_a > 10^{-3}$ o si C_a y $C_b \sim [H^+]$ y $[OH^-]$ aplicar: $[H^+] = K_a \times \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{C_b + [H^+] - [OH^-]}$ $[H^+] = \frac{((K_w + K_a \times C_a)/C_b) + \sqrt{((K_w + K_a \times C_a)/C_b)^2 + 4 \times K_w \times K_a/C_b}}{2}$ |
| Anfolito | Para HA^- y H_2A $[H^+] = \sqrt{(K_{a1} \times K_{a2})}$ Para HA^{2-} $[H^+] = \sqrt{(K_{a2} \times K_{a3})}$ | | |

Curvas de titulación o valoración

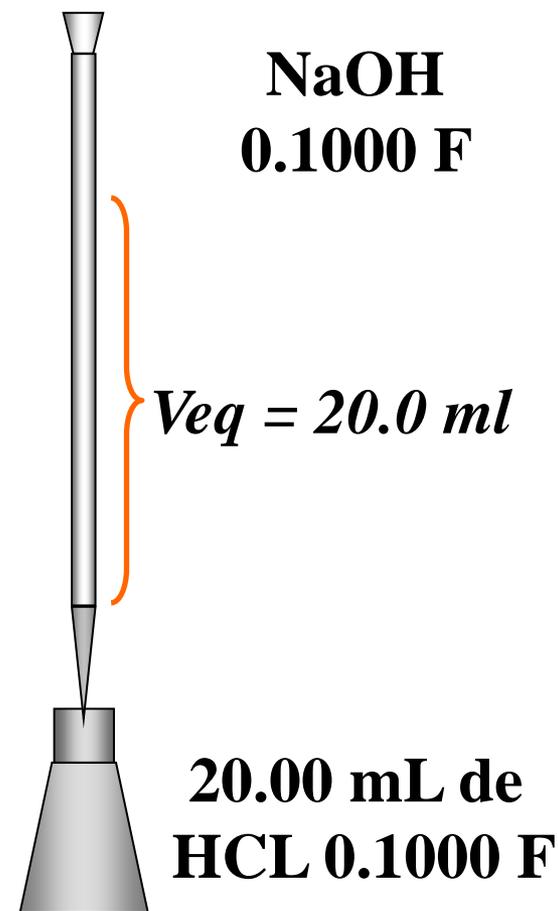
Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte (AF con BF)

1) Plantear reacción AB de la valoración:



2) Plantear la constante de equilibrio de la reacción:

$$K_{eq} = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$$



Curvas de titulación o valoración

Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte (AF con BF)

3) Verificar la **cuantitatividad** de la reacción:

$$K_{\min,99,9\%} = \frac{1}{[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+]} = \frac{1}{\left[0.1 \times \frac{0.1}{100}\right]^2} = 10^8$$

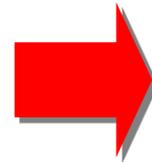
Atención



Conc.



K_{\min}



$$K_{eq} > K_{\min 99.9\%}$$

4) Establecer un error para la elección del indicador:

Si, se decide $Er\% \pm 0.5\%$

$\rightarrow V_{eq} \pm 0.5\% \rightarrow (20.0 \pm 0.1 \text{ ml}) \rightarrow$ ENTORNO DE ERROR

5) Cálculos de $[H^+]$ y pH

Al inicio $V_{NaOH} = 0 \text{ mL}$

I $[H^+] = C_A$

Si $V_{NaOH} = 10.00 \text{ mL}$

II $[H^+] = C_A$ (sin reaccionar)

Si $V_{NaOH} = 19.90 \text{ mL}$

III $[H^+] = C_A$ (sin reaccionar)

Si $V_{NaOH} = 20.00 \text{ mL}$ P. Equivalencia

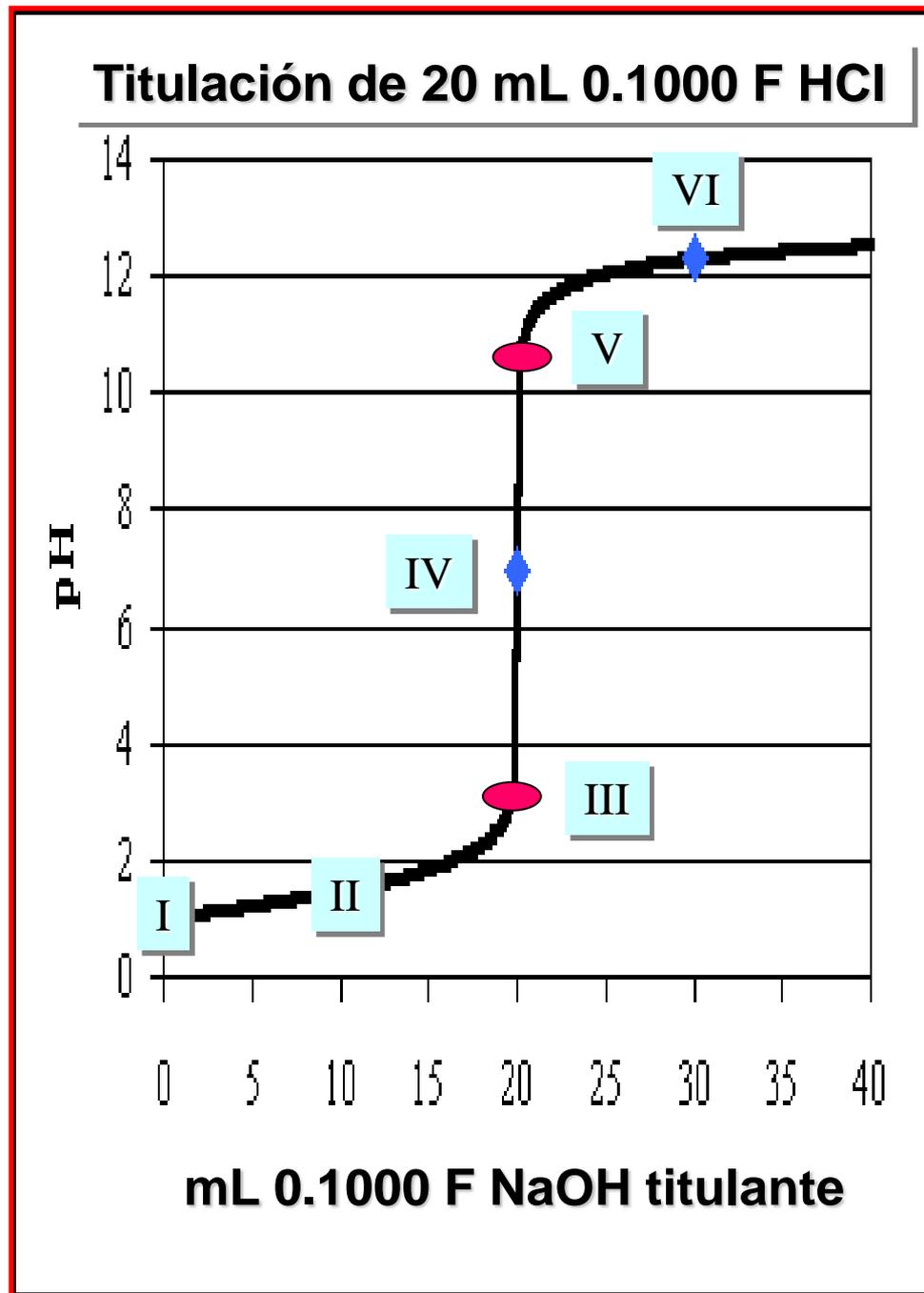
IV $[H^+] = 10^{-7}$

Si $V_{NaOH} = 20.10 \text{ mL}$

V $[H^+] = \frac{K_w}{C_B \text{ EXCESO}}$

Si $V_{NaOH} = 30.00 \text{ mL}$

VI $[H^+] = \frac{K_w}{C_B \text{ EXCESO}}$



Curvas de titulación o valoración

Curva de Valoración de un AF con una BF

| Tipo de Titulación | Inicio | Antes | Punto de Equivalencia (PE) | Después |
|---|-------------------------------|--|---------------------------------|---|
| $V_{\text{alícuota (ml)}} = 20.00$ | $V_{\text{titulante}} = 0.00$ | $VE - Er_1 \%$ | $VE (1)$ | $VE + Er_1 \%$ |
| AF con BF 0.1F HCL con 0.1F NaOH $VE \pm Er\% (20.00 \pm 0.10)$ | AF $[H^+] = C_A$ | AF $[H^+] = C_{A \text{ Sin reac}}$ | Sal neutra $[H^+] = 10^{-7}$ | BF $[H^+] = \frac{K_w}{C_{B \text{ exc}}}$ |
| pH | 1.00 | 3.60 | 7.00 | 10.40 |

$\Delta \text{pH} \sim 7$ | ENTORNO DE ERROR



ELEGIR INDICADOR VISUAL

Curvas de titulación o valoración

Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte (ad con BF)

1) Plantear reacción AB de la valoración:

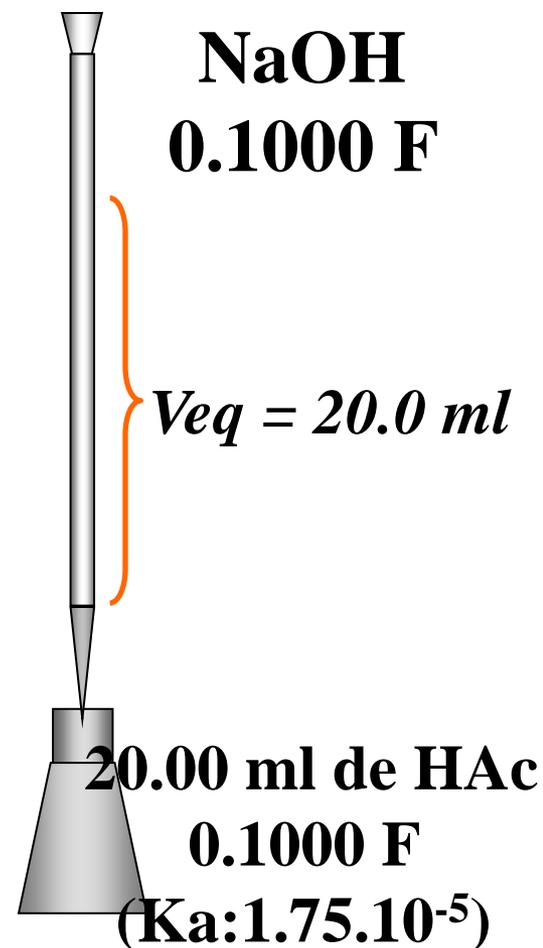


2) Plantear la constante de equilibrio de la reacción:

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{\text{a}}}{K_{\text{w}}}$$

Ejemplo:

$$K_{\text{eq}} = 1.75 \times 10^{-5} / 10^{-14}$$
$$K_{\text{eq}} = 1.75 \times 10^9$$

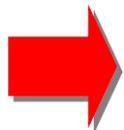


Curvas de titulación o valoración

Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte (Ad con BF)

3) Verificar la **cuantitatividad** de la reacción:

$$K_{\min,99,9\%} = \frac{[A^-]}{[OH^-] \times [AH]} = \frac{\left[0.1 \times \frac{99.9}{100}\right]}{\left[0.1 \times \frac{0.1}{100}\right]^2} = 10^7$$

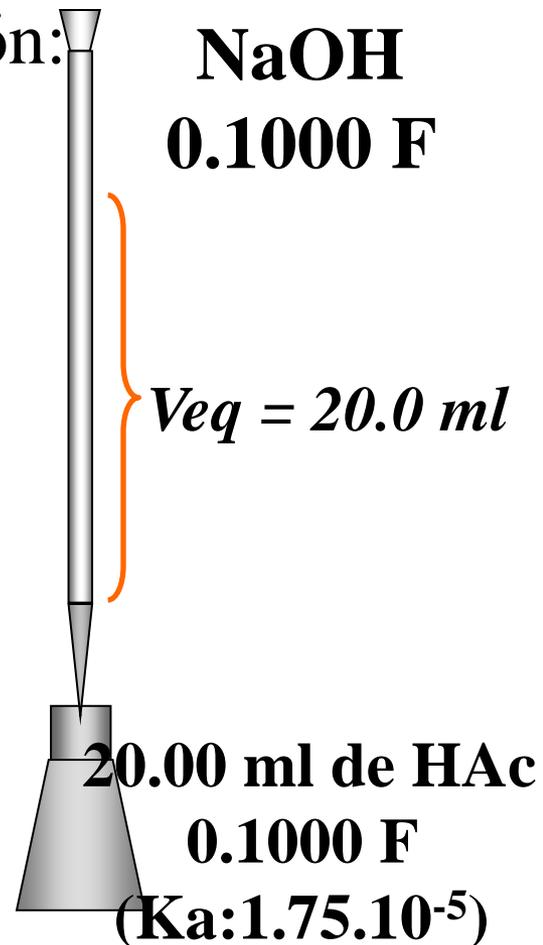


$$K_{eq} \geq 10^7 \rightarrow K_a \geq 10^{-7}$$

4) Establecer un error para la elección del indicador:

Si, se el operador decide $Er\% \pm 0.5\%$

→ $V_{eq} \pm 0.5\% \rightarrow (20.0 \pm 0.1 \text{ ml}) \rightarrow$ ENTORNO DE ERROR



5) Cálculos de $[H^+]$ y el pH

Al inicio $V_{NaOH} = 0 \text{ mL}$

$$\text{I} \quad [H^+] = \sqrt{(K_a \cdot C_a)}$$

Si $V_{NaOH} = 10.00 \text{ mL}$

$$\text{II} \quad [H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Si $V_{NaOH} = 19.90 \text{ mL}$

$$\text{III} \quad [H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Si $V_{NaOH} = 20.00 \text{ mL}$ P. Equivalencia

$$\text{IV} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_b}} \quad C_b = C_{\text{sal formada}}$$

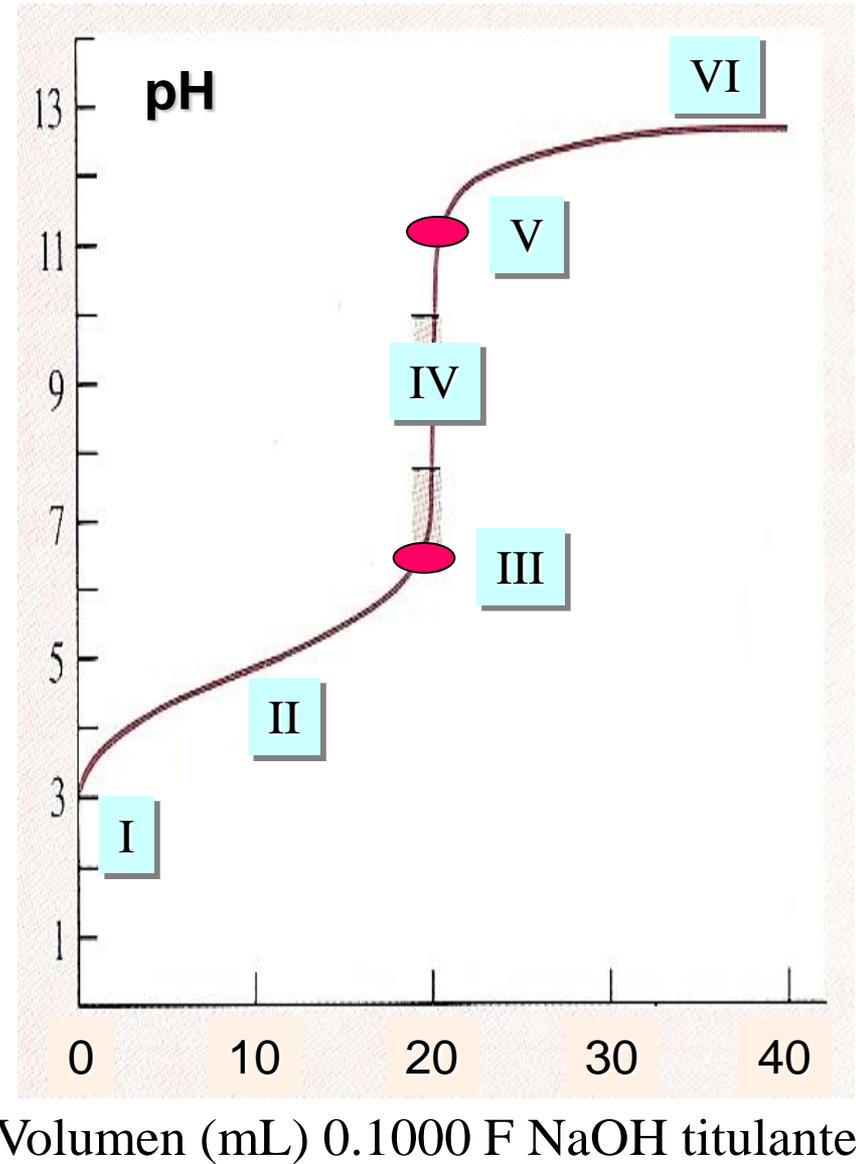
Si $V_{NaOH} = 20.10 \text{ mL}$

$$\text{V} \quad [H^+] = \frac{K_w}{C_{B \text{ EXCESO}}}$$

Si $V_{NaOH} = 30.00 \text{ mL}$

$$\text{VI} \quad [H^+] = \frac{K_w}{C_{B \text{ EXCESO}}}$$

Titulación de 20 mL 0.1000 F HAc



Volumen (mL) 0.1000 F NaOH titulante

Curvas de titulación o valoración

Curva de Valoración de un ad con una BF

| Tipo de Titulación | Inicio | Antes | Punto de Equivalencia (1° PE) | Después |
|--|--|--|--|--|
| $V_{\text{alícuota (ml)}}$ 20.00 | $V_{\text{titulante}} = 0.00$ | VE - Er ₁ % | VE (1) | VE + Er ₁ % |
| Acido Débil con Base Fuerte 0.1F HAc con 0.1F NaOH VE ± Er% (20.00 ± 0.10) Ka: 1.75.10 ⁻⁵ | a.d $[H^+] = \sqrt{(K_a \cdot C_a)}$ | SR $[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$ | Sal básica $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_b}}$ C _b = Csal formada | BF $[H^+] = \frac{K_w}{C_{\text{Bexc}}}$ |
| pH | ad 2.88 | SR 7.06 | Sal básica 8.73 | BF 10.40 |

$\Delta \text{pH} \sim 3$

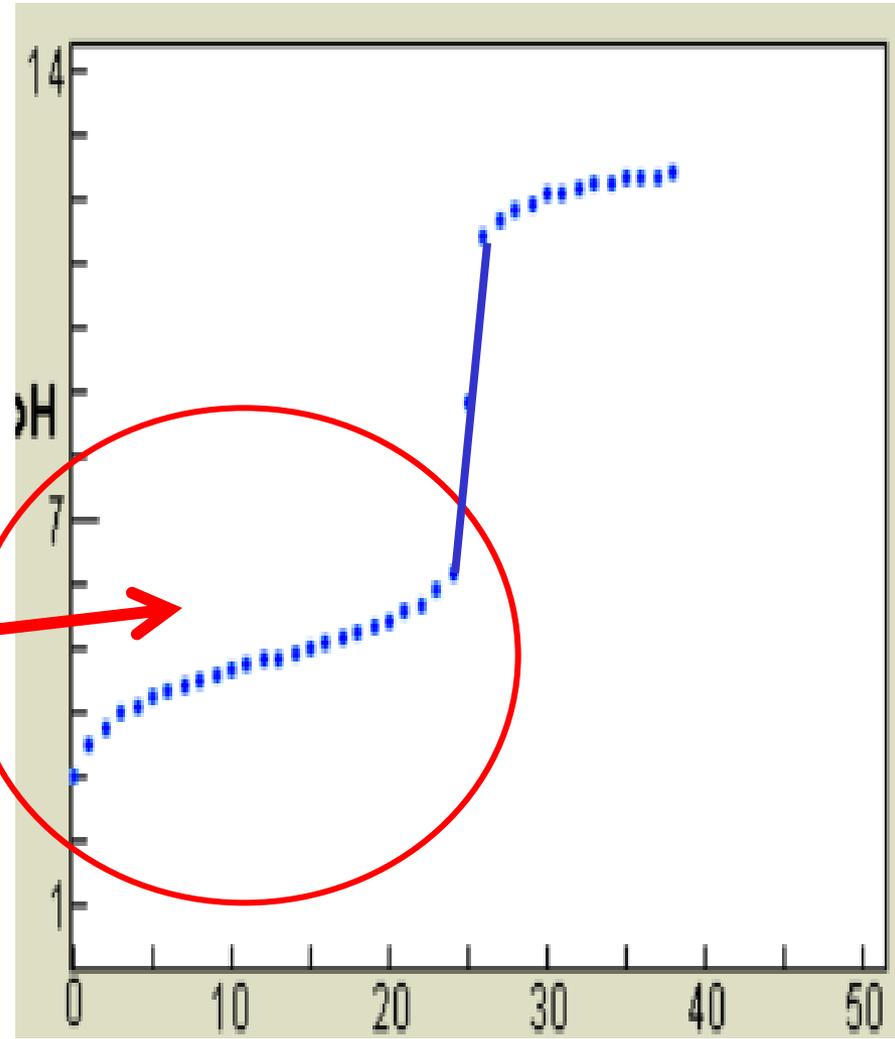
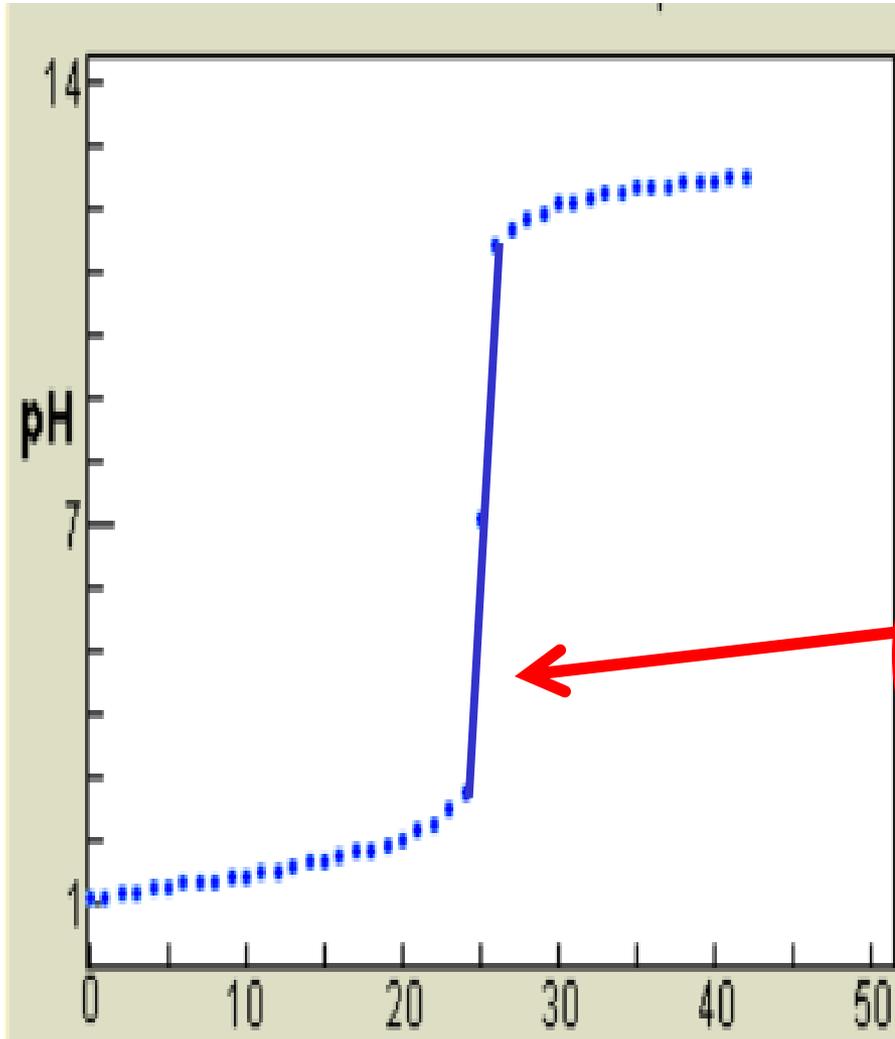
ENTORNO DE ERROR



ELEGIR INDICADOR VISUAL

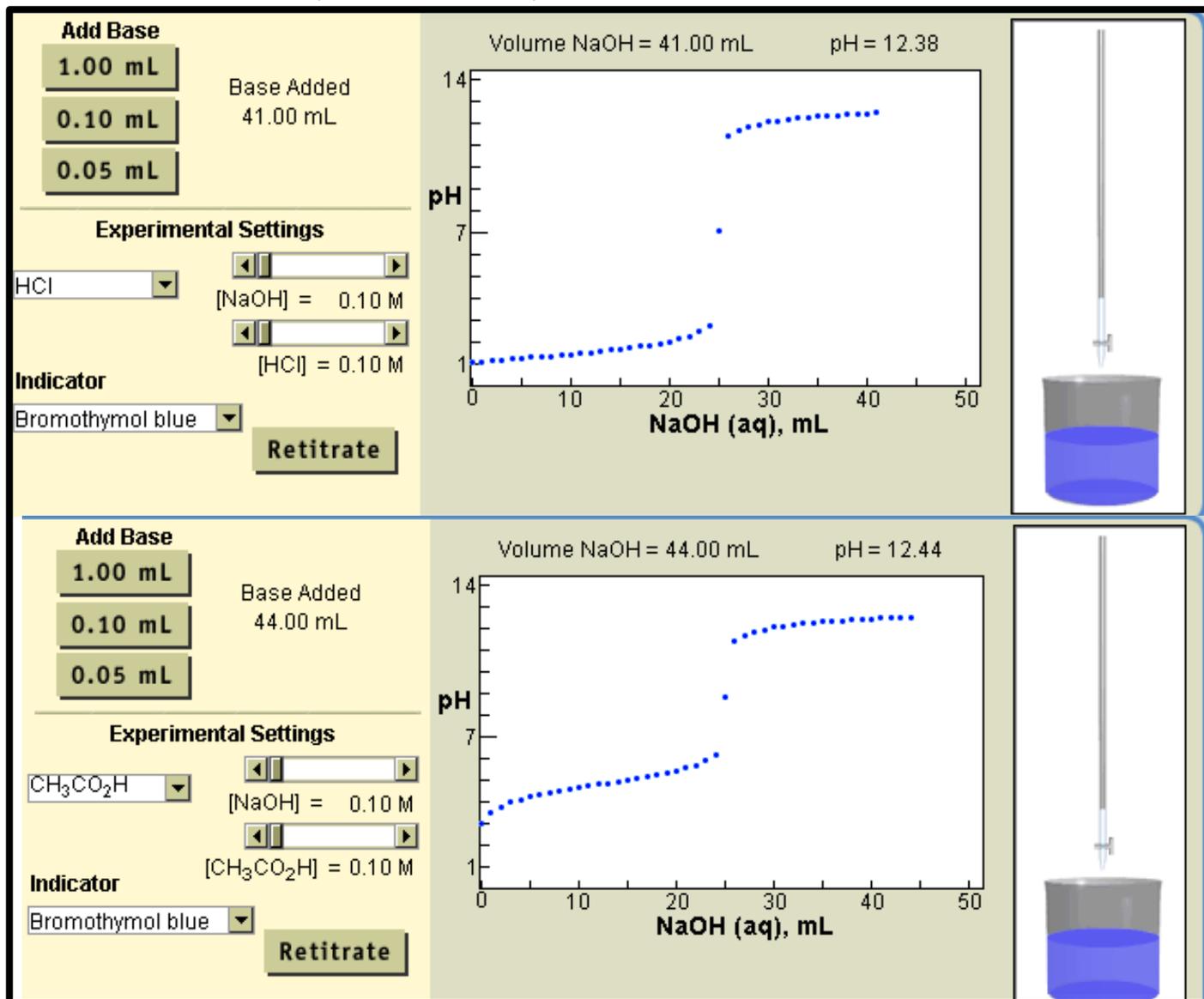
Curvas de titulación o valoración

Diferencia entre ambas curvas: DpH



Curvas de titulación o valoración

Simulador del libro: "Fundamentos de Química Analítica" de Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R., 8ª Edición



Curvas de titulación o valoración

Detección del punto final: Indicadores visuales

- Son **ácidos** o **bases débiles** orgánicas que se disocian en agua.
- La disociación se acompaña de un cambio de estructura interna molecular que conduce a un **cambio de color**.
- El grado de esta disociación es sensible a la $[H^+]$ del medio.



Indicador color 1

Indicador color 2

Viraje del Indicador

Intervalo de transición o viraje del indicador

Curvas de titulación o valoración

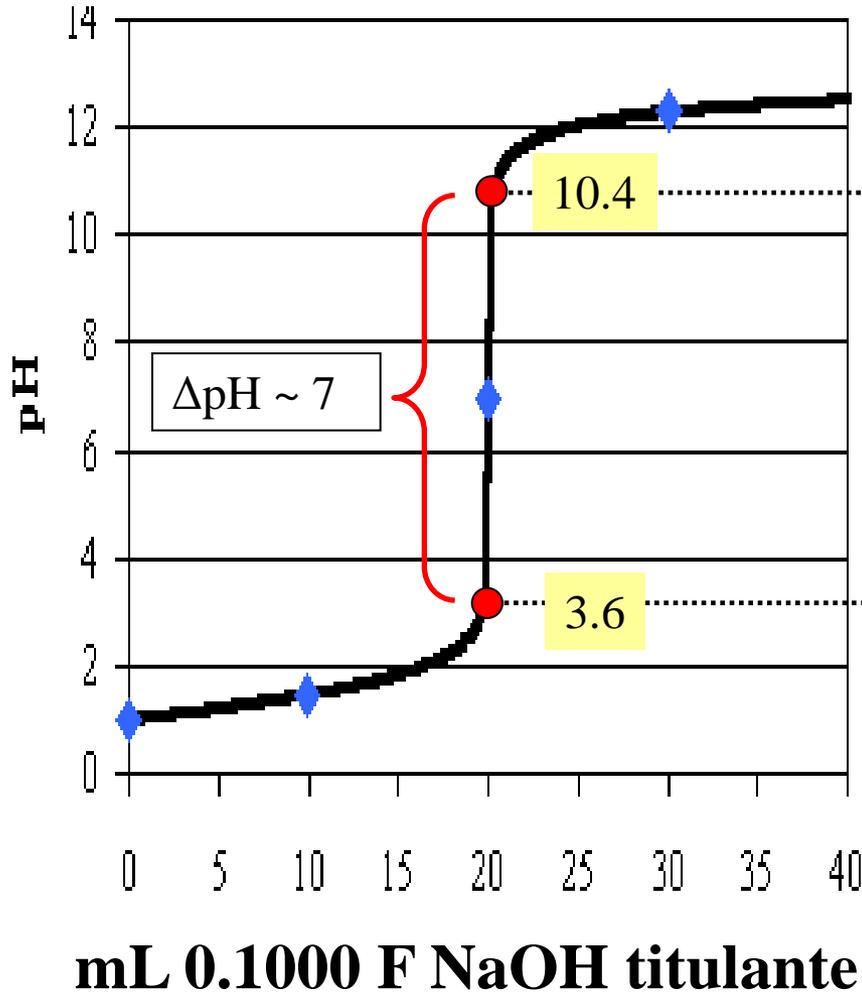
DetECCIÓN DEL PUNTO FINAL: Indicadores **instrumentales**

- Detectan la generación de un **producto** o el consumo de un **reactivo** durante la titulación.
- Lo hacen mediante la medición continua de una **propiedad físico-química**.

Ópticos – Electroquímicos

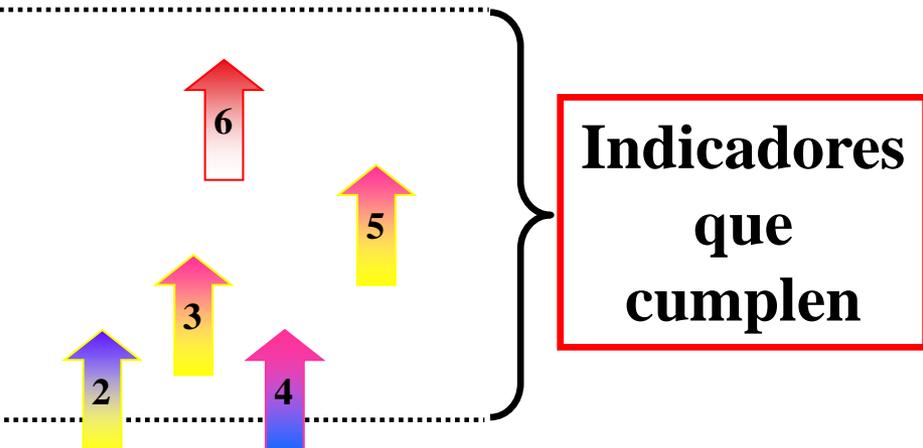
Detección del punto final: **Indicadores visuales**

Titulación de 20.00 mL 0.1000 F HCl



Indicadores ácidos bases

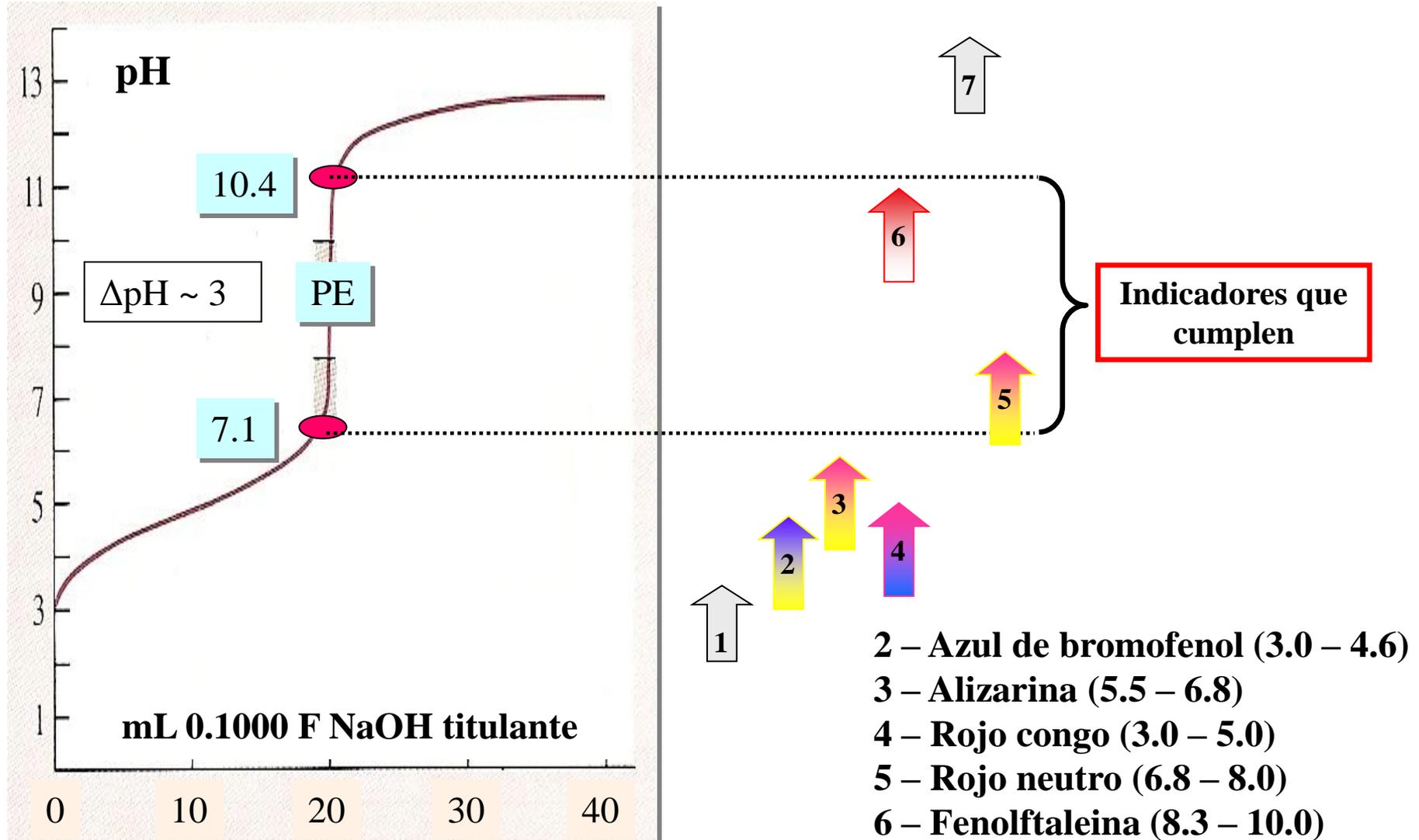
el sentido de la flecha indica el viraje



- 2 – Azul de bromofenol (3.0 – 4.6)
- 3 – Alizarina (5.5 – 6.8)
- 4 – Rojo congo (3.0 – 5.0)
- 5 – Rojo neutro (6.8 – 8.0)
- 6 – Fenolftaleina (8.3 – 10.0)

Detección del punto final: **Indicadores visuales**

Titulación de 20.00 mL 0.1000 F HAc



Curvas de titulación o valoración

Teoría del comportamiento de un indicador ácido base



Indicador color ácido

Indicador color básico

$$K_{a_I} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \rightarrow \quad [\text{H}^+] = K_{a_I} \cdot \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad \rightarrow$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_I} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Curvas de titulación o valoración

Teoría del comportamiento de un indicador ácido base

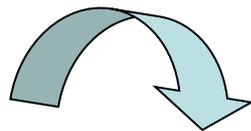


Indicador color ácido

Indicador color básico

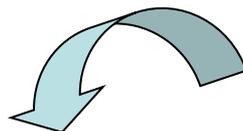
Se ve el color ácido

$$\frac{[\text{In}]_{\text{color básico}}}{[\text{HIn}]_{\text{color ácido}}} \leq \frac{1}{10}$$



Se ve el color básico

$$\frac{[\text{In}]_{\text{color básico}}}{[\text{HIn}]_{\text{color ácido}}} \geq \frac{10}{1}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{a_1} - 1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_1} + 1$$

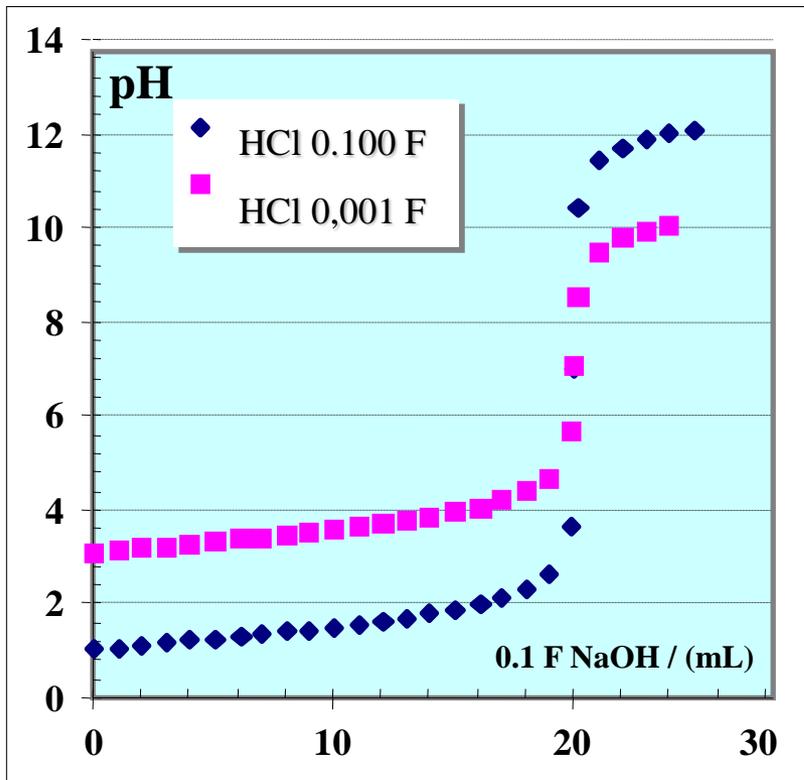
$$\text{pH} = \text{pK}_{a_1} \pm 1$$

Intervalo de transición o viraje del indicador tabulado en libros

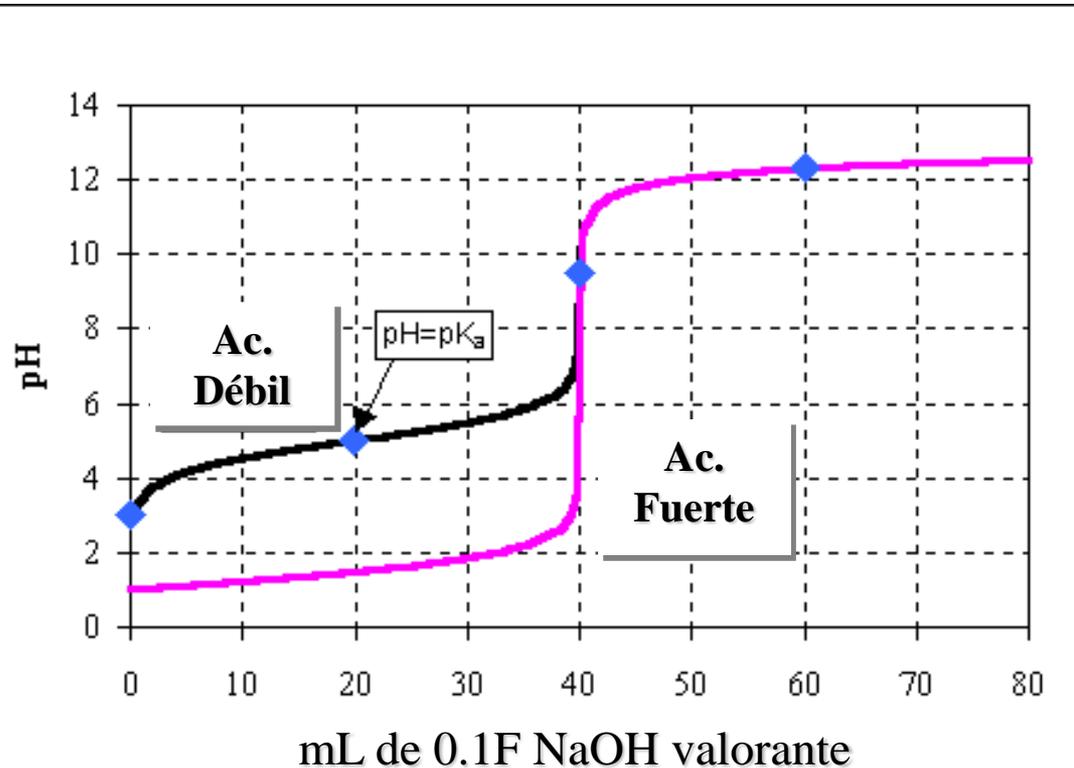
Curvas de titulación o valoración

¿Qué pasa cuando disminuye el salto de pH?

Al aumentar la dilución del ácido



Al disminuir la fuerza del ácido



Bibliografía



- **Harris D.C.**, “*Análisis químico cuantitativo*”, Editorial Reverté, 2da Ed. 2001 y 3ra Ed. 2003
- **Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R.** “*Fundamentos de Química Analítica*”, 8ª Edición, Editorial Thomson, 2005.
- **Christian Gary** “*Química Analítica*”, 6ª Edición, Ed. Mc Graw Hill, 2009.

