



Volumetrías ácido-base



Acido-base: Arrhenius

Desde el comienzo de la química experimental los científicos han reconocido ácidos y bases por sus propiedades características.

Los ácidos tienen sabor agrio y hacen que ciertos colorantes cambien de color, la palabra ácido proviene del latín *acidus* que significa agrio o acre.

Las bases tienen sabor amargo, la palabra base proviene del latín *basis*, fundamento o apoyo.

Cuando las bases se agregan a los ácidos disminuyen la cantidad de ácido.

1.1 Teoría de Arrhenius

Ácidos (1884)



Bases





Acido-base: Brönsted

(1923)

Ácido: especie química que tiende a ceder protones

Base: especie química que tiende a aceptar protones



Donde **base(1)/ácido(1)** y **base(2)/ácido(2)** son **pares conjugados**.

Cuando el **HCl** se disuelve en agua se transfiere un protón a una molécula de agua, de modo que **HCl** actúa como **ácido** de Brønsted-Lowry y **H₂O** como una **base**, formándose el ion hidronio.



Se puede aplicar este mismo concepto a la reacción:





Pares conjugados

	ACIDO	BASE CONJUGADA
Ác. Clorhídrico	HCl	Cl^-
Ác. Fórmico	H-COOH	H-COO^-
Ác. Acético	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$
Ác. Carbónico:		
Disociación 1	H_2CO_3	HCO_3^-
Disociación 2	HCO_3^-	CO_3^{2-}
Ác. Fosfórico:		
Disociación 1	H_3PO_4	H_2PO_4^-
Disociación 2	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}
Disociación 3	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
Amoníaco	NH_4^+	NH_3
Metilamina	CH_3NH_3^+	CH_3NH_2

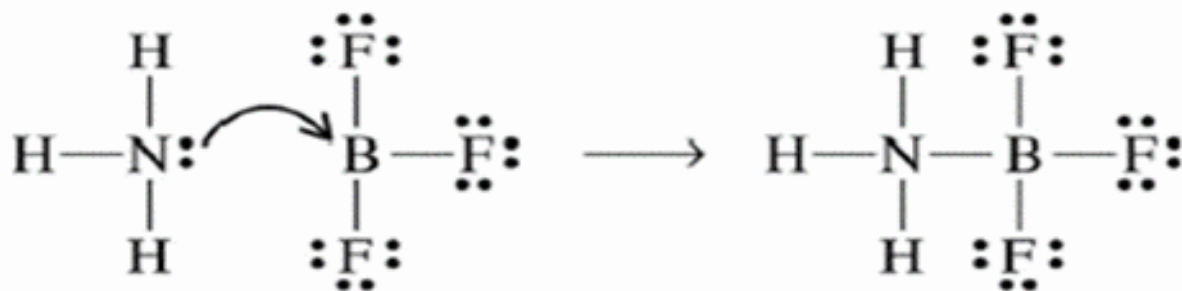


Acido-base: Lewis

Bases: grupos moleculares con pares electrónicos libres (nucleófilos)

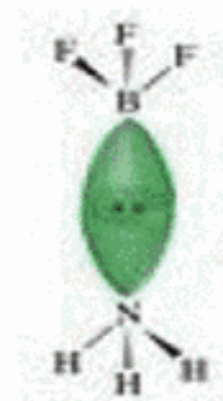
Ácidos: grupos moleculares con afinidad hacia pares electrónicos libres (electrófilos)

La reacción entre NH_3 y BF_3 ocurre porque el B tiene un octeto incompleto en su capa de valencia, actúa como aceptor de electrones es por tanto un **ácido** de Lewis, el NH_3 es una **base**.



Base, **ácido** de Lewis

Aducto

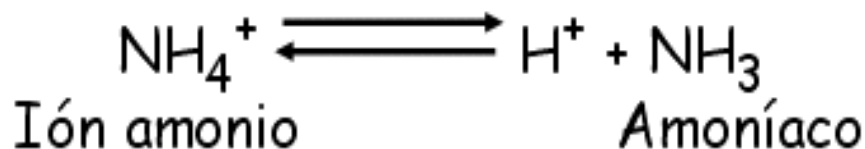




- $$\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$$



- $$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$$
- Acido acético Acetato

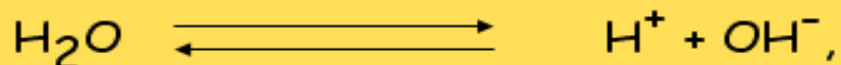


Fuerza de los ácidos y de las bases: K_a y K_b



Autodisociación del agua

- El agua es una molécula ionizable:



$$K_{eq} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \times 10^{-16}, \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

La concentración molar del agua en estado puro es cte:

$$[\text{H}_2\text{O}] = (1000\text{g/l}) / (18\text{g/mol}) = 55,5 \text{ M}$$

$$K_{eq} \times 55,5 \text{ M} = K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \underline{K_w = \text{producto iónico del H}_2\text{O} = 10^{-14}}$$

- Cuando se disocia el agua pura

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

En cualquier solución neutra la $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Las disoluciones con exceso de H^+ son ácidas, mientras que las que contienen exceso de OH^- son básicas.

En cualquier solución se define pH = $-\log [\text{H}^+]$,

Los valores de pH varían en cualquier solución entre 0 y 14. En una solución neutra $\text{pH} = \log 10^{-7} = 7$



Relación entre K_a y K_b

De forma cualitativa hemos visto que los ácidos más fuertes tienen las bases conjugadas más débiles.

El hecho de que esta relación cualitativa exista sugiere que podemos encontrar una relación cuantitativa.



Cada uno de estos equilibrios se expresa mediante una constante de disociación

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$



pH de algunas sustancias

sustancia	pH	sustancia	pH
jugos gástricos	2,0	amoníaco casero	11,5
limones	2,3	leche de magnesia	10,5
vinagre	2,9	pasta de dientes	9,9
refrescos	3,0	disolución saturada de bicarbonato sódico	8,4
vino	3,5	agua de mar	8,0
naranjas	3,5	huevos frescos	7,8
tomates	4,2	sangre humana	7,4
lluvia ácida	5,6	saliva (al comer)	7,2
orina humana	6,0	agua pura	7,0
leche de vaca	6,4	saliva (reposo)	6,6



Ácidos y bases fuertes: cálculo del pH

Los ácidos y bases fuertes son electrolitos fuertes que existen en disolución acuosa solamente como iones.

Se encuentran totalmente disociados.

El equilibrio se encuentra completamente desplazado hacia la derecha.



Los siete ácidos fuertes son

HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₃, HClO₄ y H₂SO₄

El cálculo de **pH** de una disolución de un ácido monoprótico es muy sencillo.

pH de una disolución 0,040 M de **HClO₄**

Al estar completamente ionizado

$$[\text{H}^+] = 0.04 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log 0.04 = 1.4$$



Cálculo de concentraciones en el equilibrio

- Expresiones de las constantes de equilibrio de todos los sistemas implicados.
- Balances de masa de las especies presentes.
- Balance de cargas eléctricas, ya que en la disolución el número de cargas negativas ha de ser igual al de las positivas

Equilibrio: $K_w = [H^+][OH^-]$

Balance de masa: $C_a = [A^-]$

Balance de cargas: $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

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

Simplificaciones:

Acido suficientemente concentrado

$$C_a \gg K_w/[H^+] \rightarrow [H^+] = C_a$$

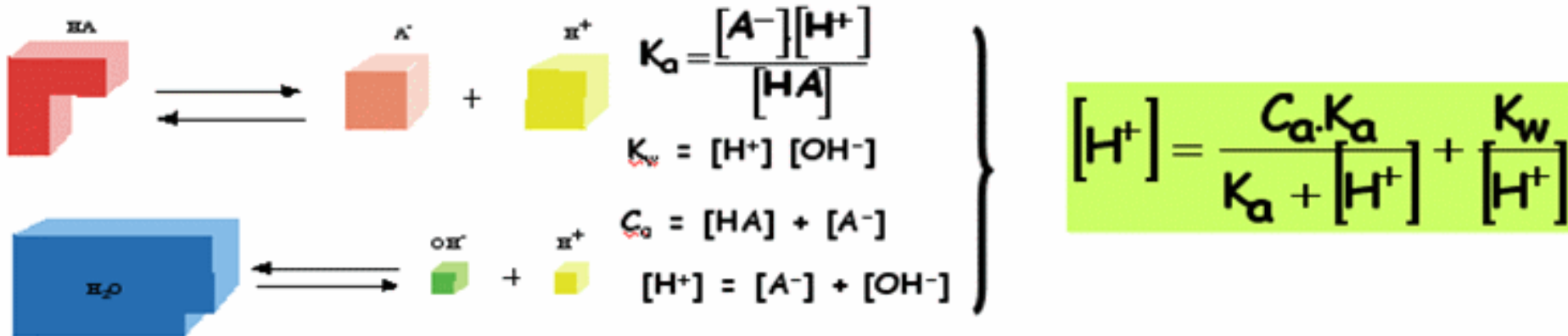
Acido muy diluido

$$C_a \gg K_w/[H^+] \rightarrow [H^+]^2 = K_w \rightarrow pH = 7$$

Bases fuertes: tratamiento análogo $[OH^-] = C_b$



Acidos débiles monopróticos



Simplificaciones

a) Acido muy débil o muy diluido:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} = 7$$

b) Acidez del agua despreciable:

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

• K_a muy grande: $K_a \gg [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = C_a$ (ac. fuerte)

• K_a muy pequeña: $[\text{H}^+] \gg K_a \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = C_a \cdot K_a$

• K_a intermedia: $[\text{H}^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$ (ecuación 2º grado)



HClO_2 0.1 M; NCH 0.1M

- HClO_2 ; $\text{pK}_a=1.96$

$$10^{-1.96} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x} \quad x = 10^{-1.55} \quad \text{pH} = 1.55$$

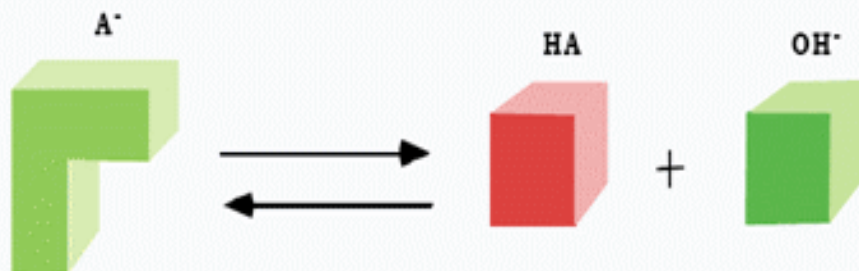
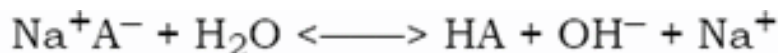
(pH=1.48)

- HCN ; $\text{pK}_a=9.2$

$$10^{-9.2} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x} \approx \frac{x \cdot x}{0.1} \Rightarrow x = 10^{-5.1} \Rightarrow \text{pH} = 5.1$$



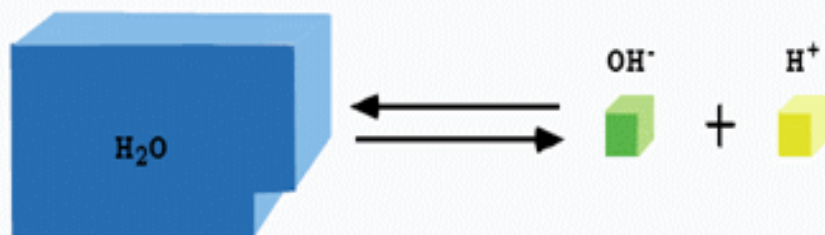
Bases débiles



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

Equilibrios:

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



Balance de masa: $c_b = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$

Balance de cargas: $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

Simplificaciones

Base muy débil o muy diluida: $\text{pH} = 7$

Basicidad del agua despreciable:

- * K_b muy grande: $[\text{OH}^-] = c_b \rightarrow$ base fuerte
- * K_b muy pequeña: $[\text{OH}^-]^2 = c_b K_b$
- * K_b intermedia: ecuación de 2º grado

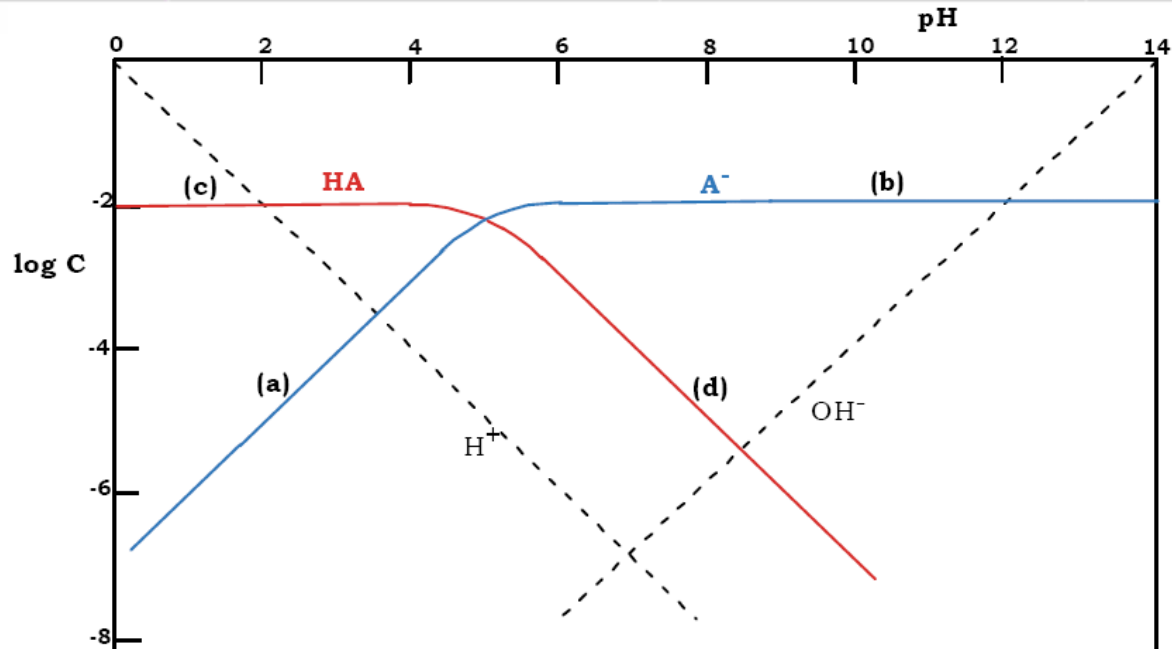


Diagrama log C-pH: $C=10^{-2}$; $K_a=10^{-5}$

$$[A^-] = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-5}}{[H^+] + 10^{-5}} [I]$$

$$[HA] = \frac{10^{-2} \cdot [H^+]}{[H^+] + 10^{-5}} [II]$$

	$[H^+] \cdot K_a$ $pH = pK_a$	$[H^+] = K_a$ $pH = 5$	$[H^+] \cdot K_a$ $pH = pK_a$
Ecuación [I]	$\log [A^-] = -7 + pH$ (a)	$\log [A^-] = -2.3$	$\log [A^-] = -2$ (b)
Ecuación [II]	$\log [HA] = -2$ (c)	$\log [HA] = -2.3$	$\log [HA] = 3 - pH$ (d)





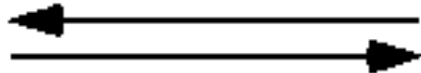
Trazado rápido del diagrama

- En un diagrama de 14 unidades de pH y 14 de $-\log c$ marcar el "*punto del sistema*". Este es el punto de corte de las rectas $\log c = \log c_a$ y $\text{pH} = \text{pK}_a$.
- A la izquierda de ese punto se traza una recta horizontal y otra de pendiente $+1$. (Corresponden a $\log[\text{HA}]$ y a $\log[\text{A}^-]$ en esa zona).
- A la derecha del punto del sistema se traza una recta horizontal y otra de pendiente -1 . (Corresponden a $\log[\text{A}^-]$ y a $\log[\text{HA}]$ en esa zona).
- En los alrededores del punto del sistema se hace la aproximación, dibujando a mano alzada, para que las curvas correspondientes pasen 0.3 unidades por debajo del punto.
- Finalmente, se trazan las diagonales correspondientes a las líneas de los H^+ y de los OH^- .



Mezclas de ácido débil y base conjugada

HAcO

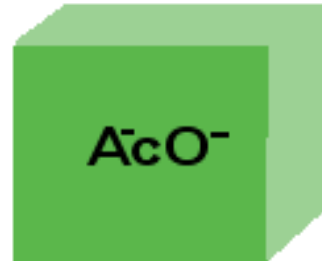


AcO⁻

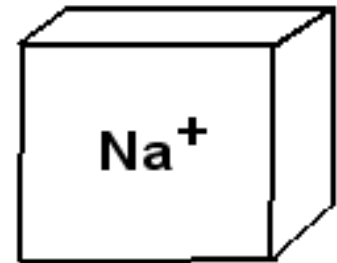


+

H⁺



+

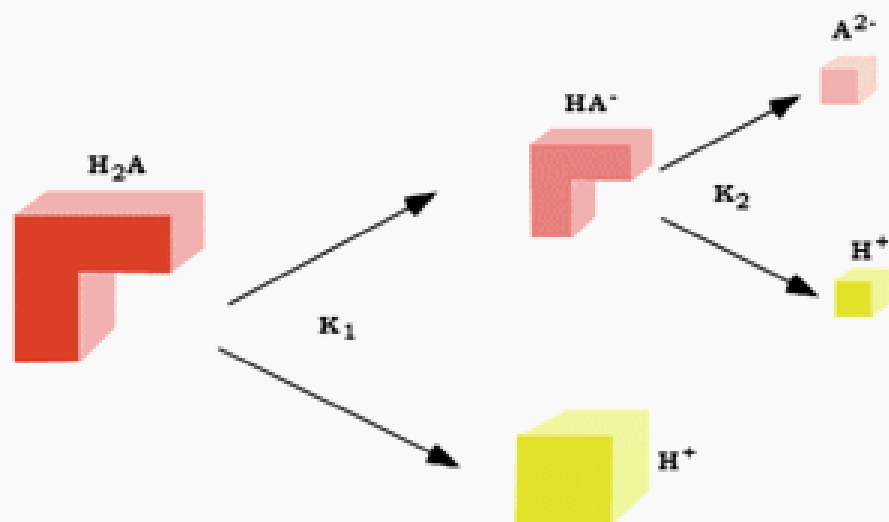


$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{C_b + [H^+] - [OH^-]}$$

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



Acidos polipróticos



$$[H_2A] = \frac{c_a [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad [I]$$

$$[HA^-] = \frac{c_a [H^+] K_1}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad [II]$$

$$c_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

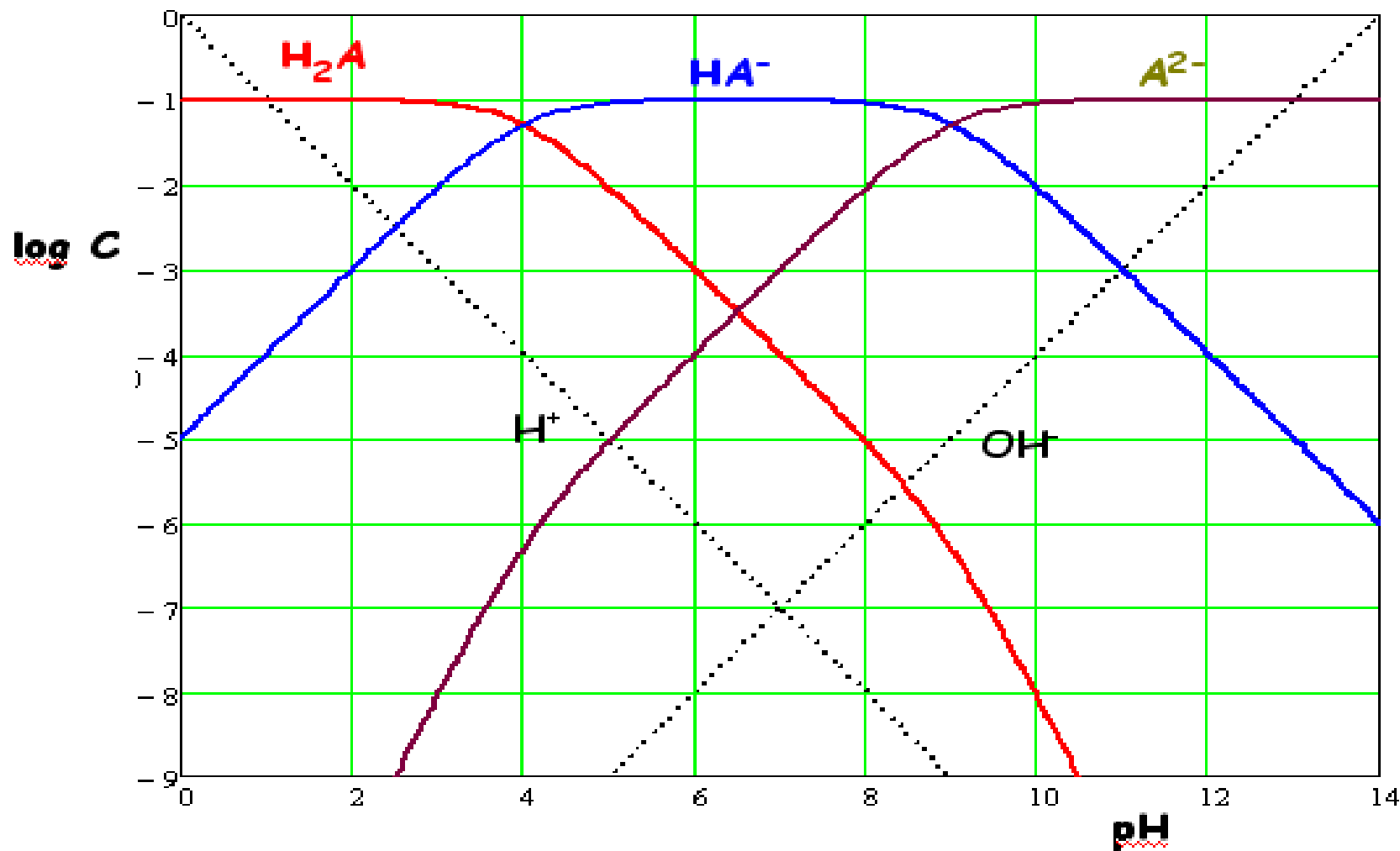
$$K_1 = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$K_2 = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_a K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad [III]$$



Acidos débiles polipróticos: diagrama logarítmico: $C_a=10^{-1}$; $pK_1=4$; $pK_2=7$





Trazado rápido del diagrama

- Marcar en el eje de abscisas los "*puntos del sistema*".
- *Especie H_2A* : Trazar una línea horizontal (c_i) hasta el primer punto del sistema; una línea de pendiente -1 entre los puntos del sistema y otra línea de pendiente -2 después del segundo punto del sistema.
- *Especie HA^-* : Trazar una línea de pendiente $+1$ antes del primer punto del sistema; una horizontal entre ambos puntos (predominio) y otra de pendiente -1 después del segundo punto.
- *Especie A^{2-}* : Trazar una línea de pendiente $+2$ antes del primer punto del sistema; otra de pendiente $+1$ entre el primero y segundos puntos y una horizontal después del segundo punto del sistema.
- En los alrededores de los puntos de corte de las rectas se traza una zona curva a mano alzada bajando 0.3 unidades logarítmicas en el punto de corte.



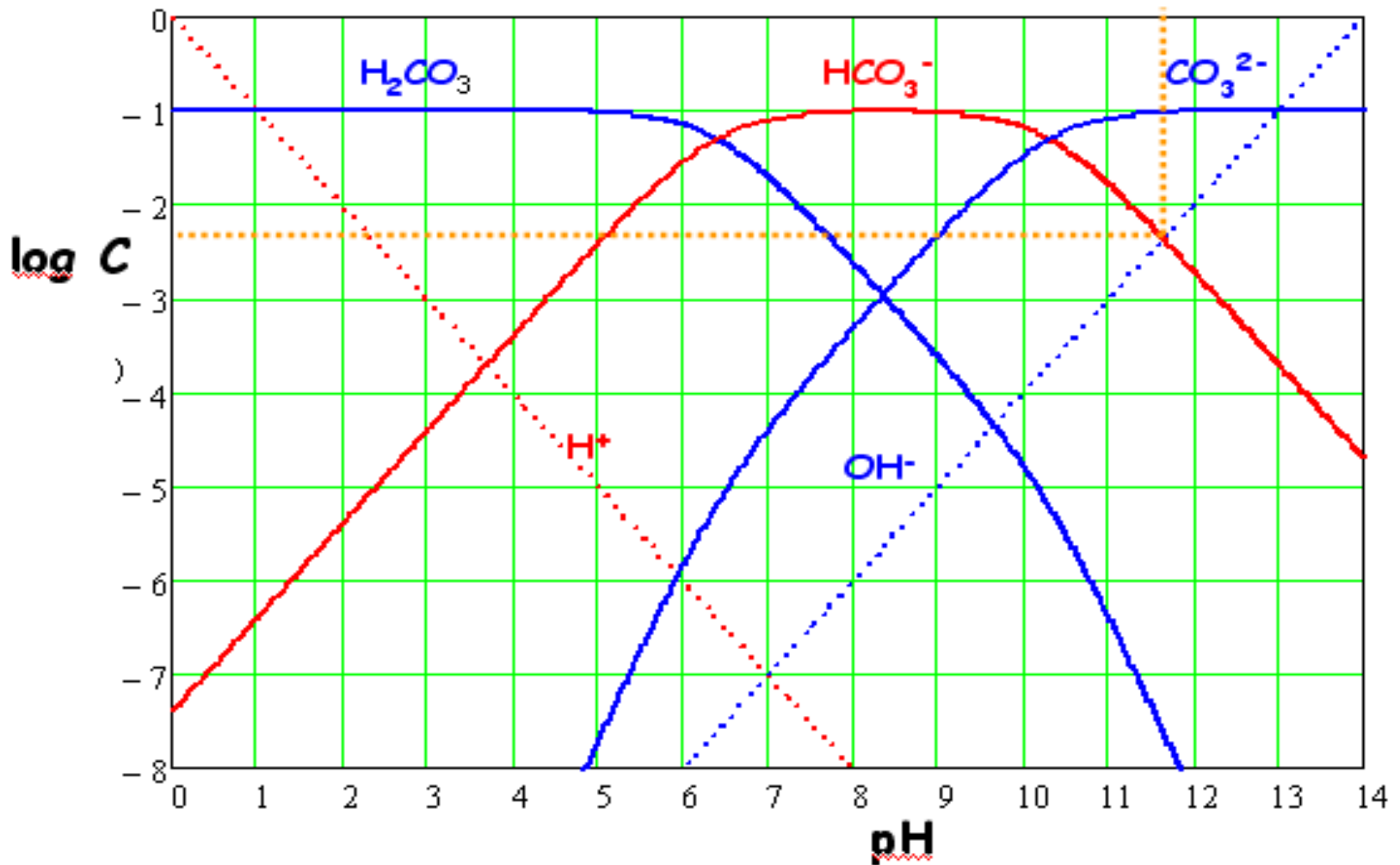
Balance protónico

“La suma de los H^+ más el de aquellas especies que hayan tomado H^+ a partir de la especie inicial, multiplicadas por un coeficiente que es el número de H^+ aceptados, es igual a la suma de los OH^- más aquellas especies que hayan perdido H^+ respecto a la inicial, multiplicadas por un coeficiente que es el número de protones perdidos”



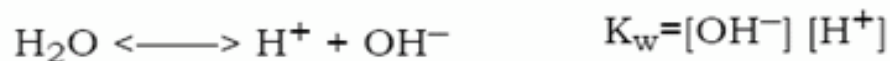
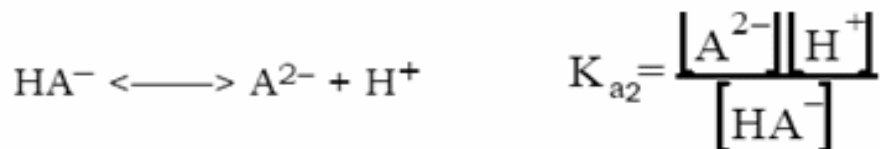
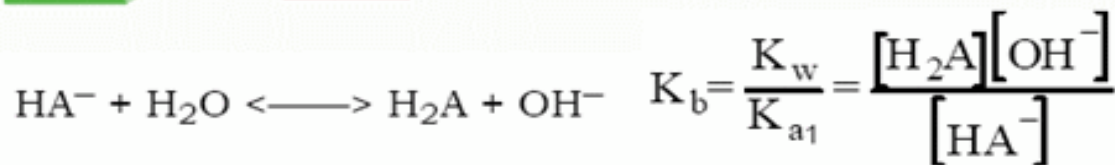
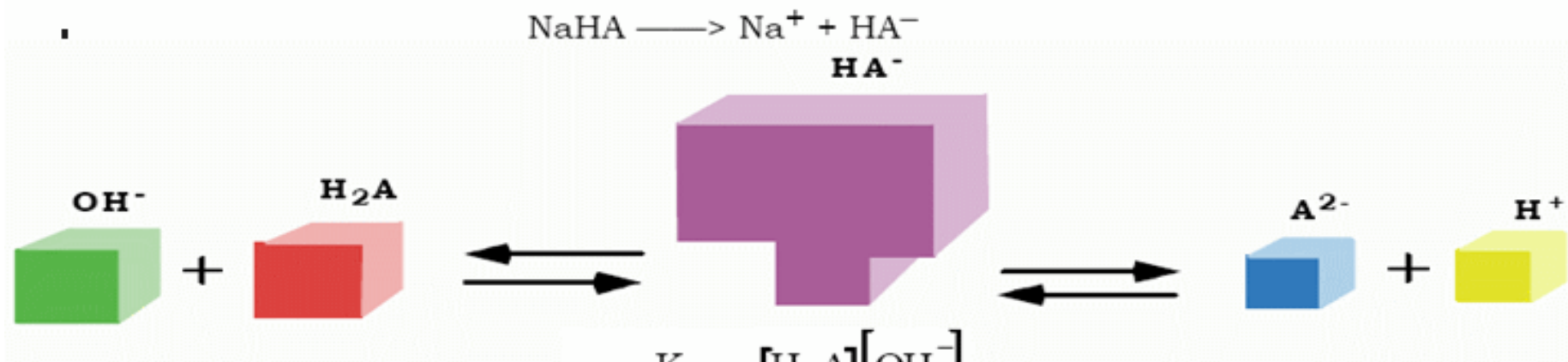
Na_2CO_3 0.1 M

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{H}_2\text{CO}_3] \Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-]$$





Sustancias anfóteras



Balance de masa: $c_a = [\text{Na}^+] = [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] + [\text{A}^{2-}]$

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

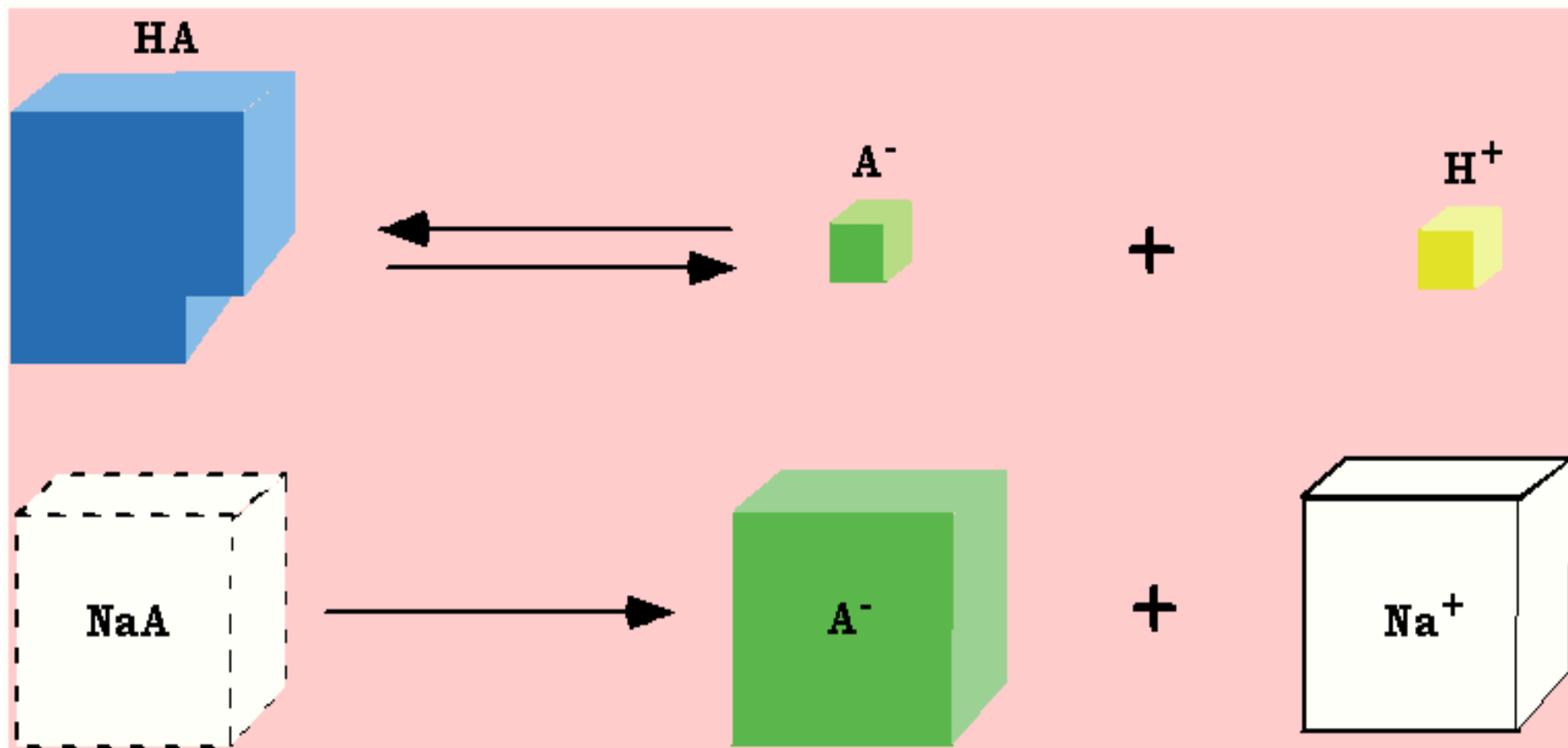
Simplificaciones: si $[\text{HA}^-] \gg K_{a1}$ y $K_{a2}[\text{HA}^-] \gg K_w$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2} \cdot [\text{HA}^-]}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}}}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$



Disoluciones reguladoras.I



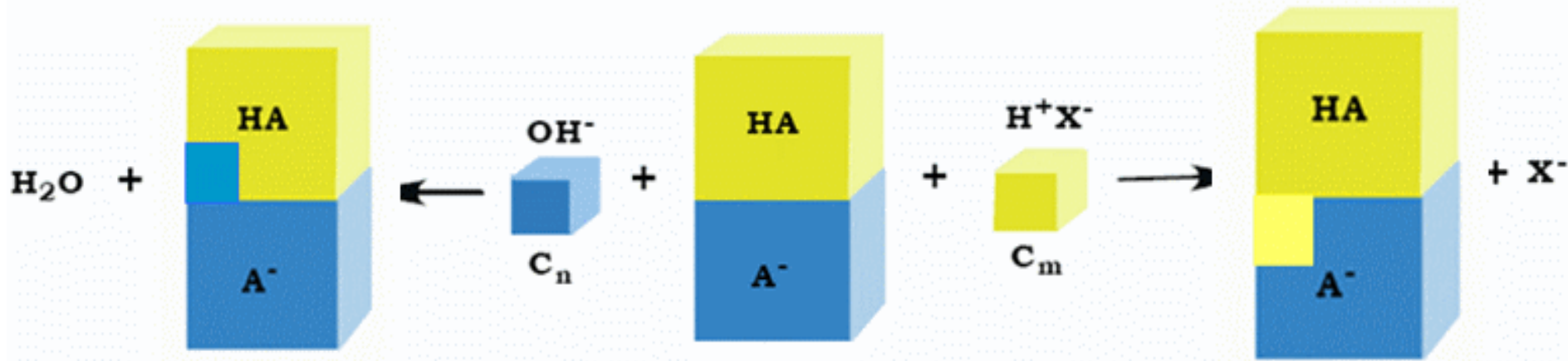
$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{C_b + [H^+] - [OH^-]}$$

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

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$



Disoluciones reguladoras.II



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b + C_n}{C_a - C_n}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b - C_m}{C_a + C_m}$$



Amortiguadores fisiológicos

• Plasmáticos

- Sistema $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ (1:20)
- Hemoglobina (HHb) y oxihemoglobina (HHbO₂)
 - Eliminación del CO_2
 - Metabolismo: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{Hb}^- \rightarrow \text{HHb} + \text{HCO}_3^-$
↳ a los pulmones
 - En los pulmones: $\text{HCO}_3^- + \text{HHbO}_2 \rightarrow \text{HbO}_2^- + \text{CO}_2$
↳ exhalado

• Tisulares

- Sistema $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (pK 7.2)
- Aminoácidos y proteínas
 - Sustancias anfóteras

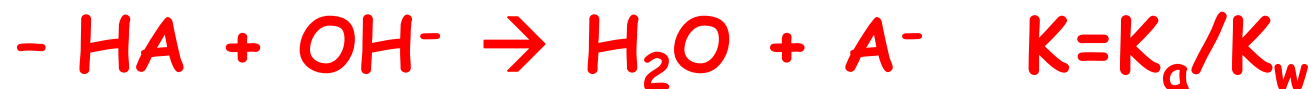


Reacciones ácido + base

- Acido fuerte + base fuerte



- Acido débil + base fuerte



- Acido fuerte + base débil



- Acido débil + base débil





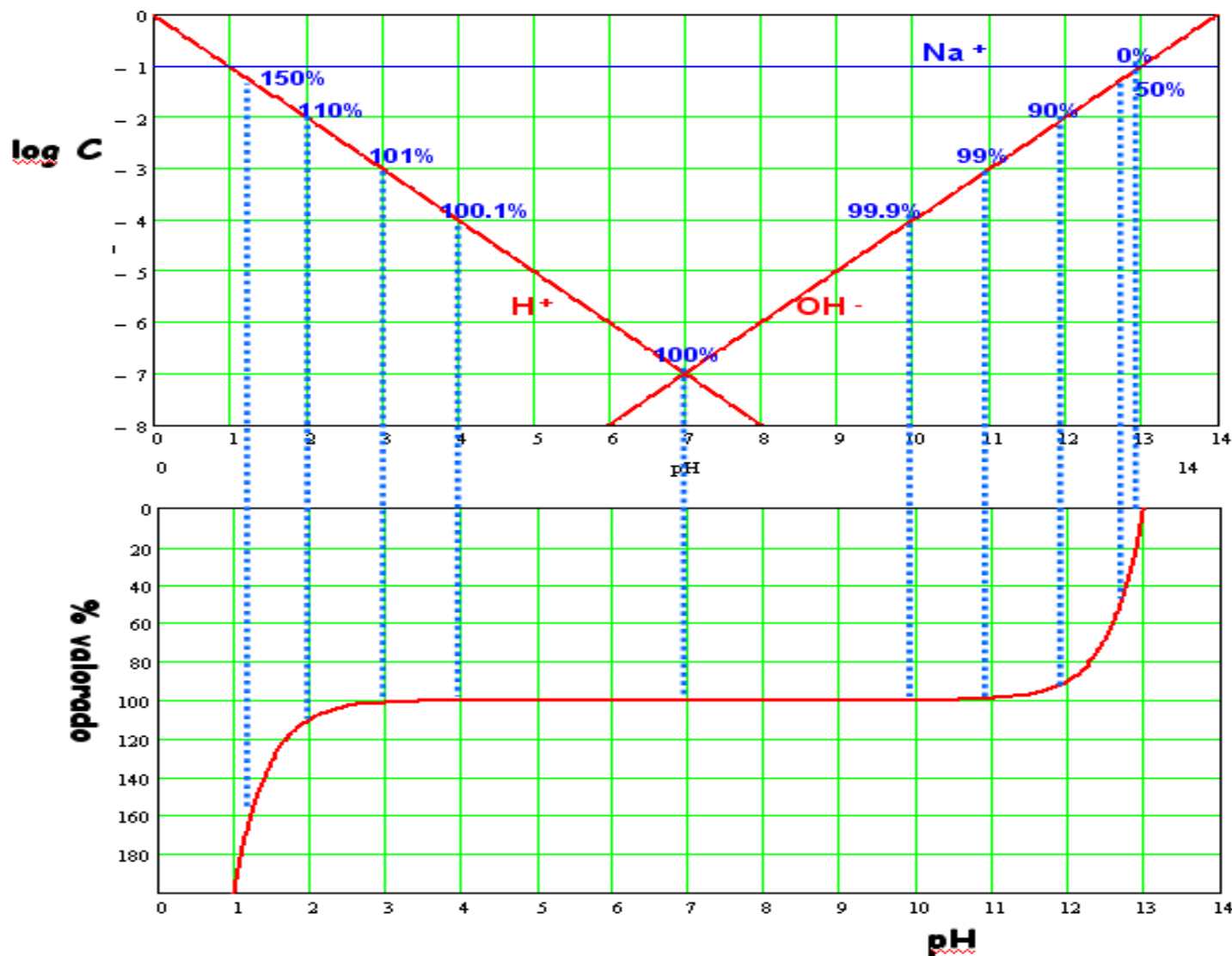
100 mL de NaOH 0.1 M con HCl 0.1 M

<i>ml HCl</i>	<i>mm. HCl</i>	<i>mm., especies presentes, [M]</i>	<i>pOH</i>	<i>pH</i>
0	0	10 <u>NaOH</u> [0.1]	1	13
10	1	9 <u>NaOH</u> [$8.1 \cdot 10^{-2}$] + 1 <u>NaCl</u>	1.1	12.9
50	5	5 <u>NaOH</u> [$3.3 \cdot 10^{-2}$] + 5 <u>NaCl</u>	1.5	12.5
90	9	1 <u>NaOH</u> [$5 \cdot 10^{-3}$] + 9 <u>NaCl</u>	2.3	11.7
99	9.9	0.1 <u>NaOH</u> [$5 \cdot 10^{-4}$] + 9.9 <u>NaCl</u>	3.3	10.7
99.9	9.99	0.01 <u>NaOH</u> [$5 \cdot 10^{-5}$] + 9.99 <u>NaCl</u>	4.3	9.7
100	10	10 <u>NaCl</u>	7	7
100.1	10.01	0.01 <u>HCl</u> [$5 \cdot 10^{-5}$] + 10 <u>NaCl</u>		4.3
101	10.1	0.1 <u>HCl</u> [$5 \cdot 10^{-4}$] + 10 <u>NaCl</u>		3.3
110	11	1 <u>HCl</u> [$4.7 \cdot 10^{-3}$] + 10 <u>NaCl</u>		2.3
150	15	5 <u>HCl</u> [0.02] + 10 <u>NaCl</u>		1.7



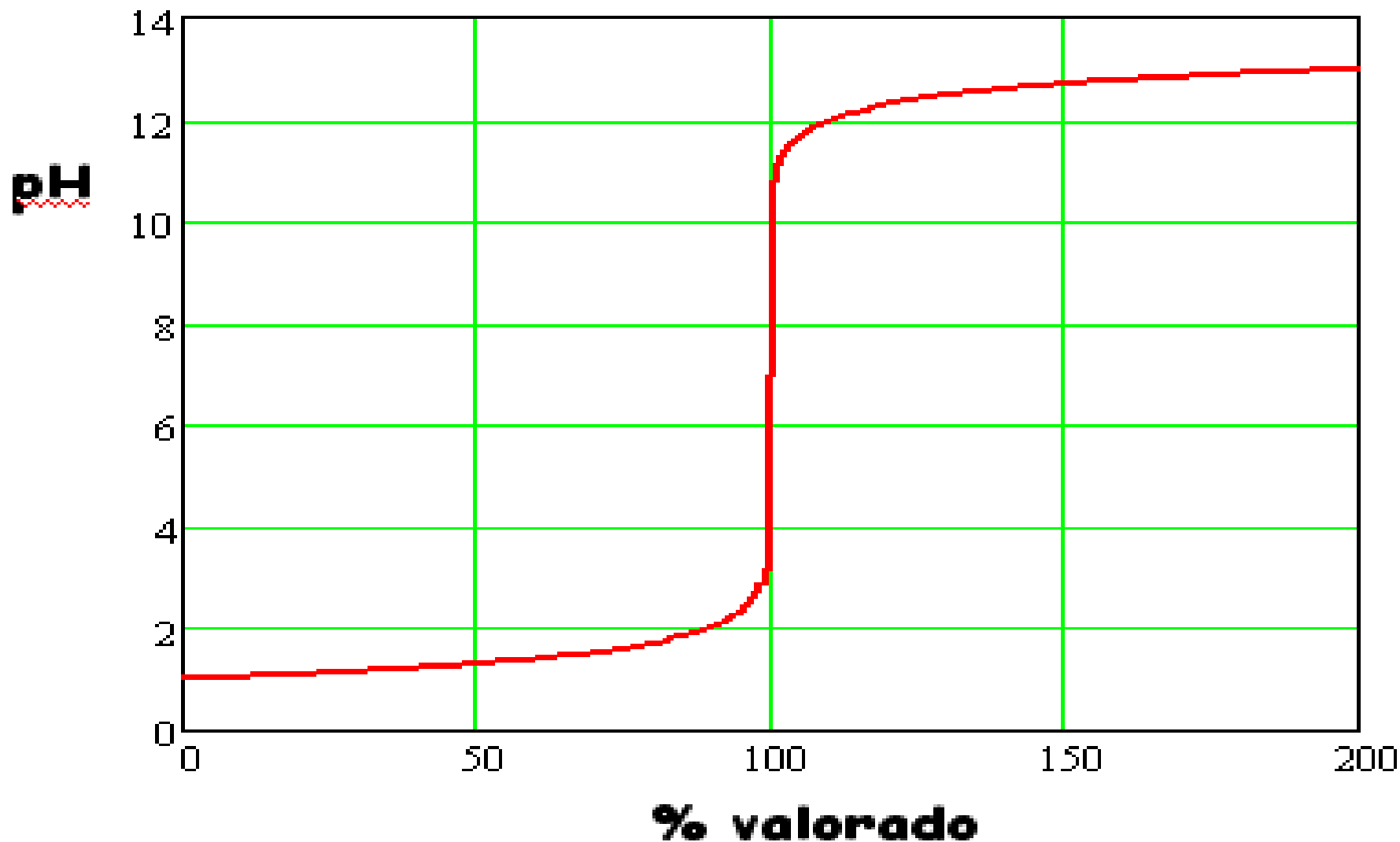
100 mL de NaOH 0.1 M con HCl 0.1 M

Curva de valoración





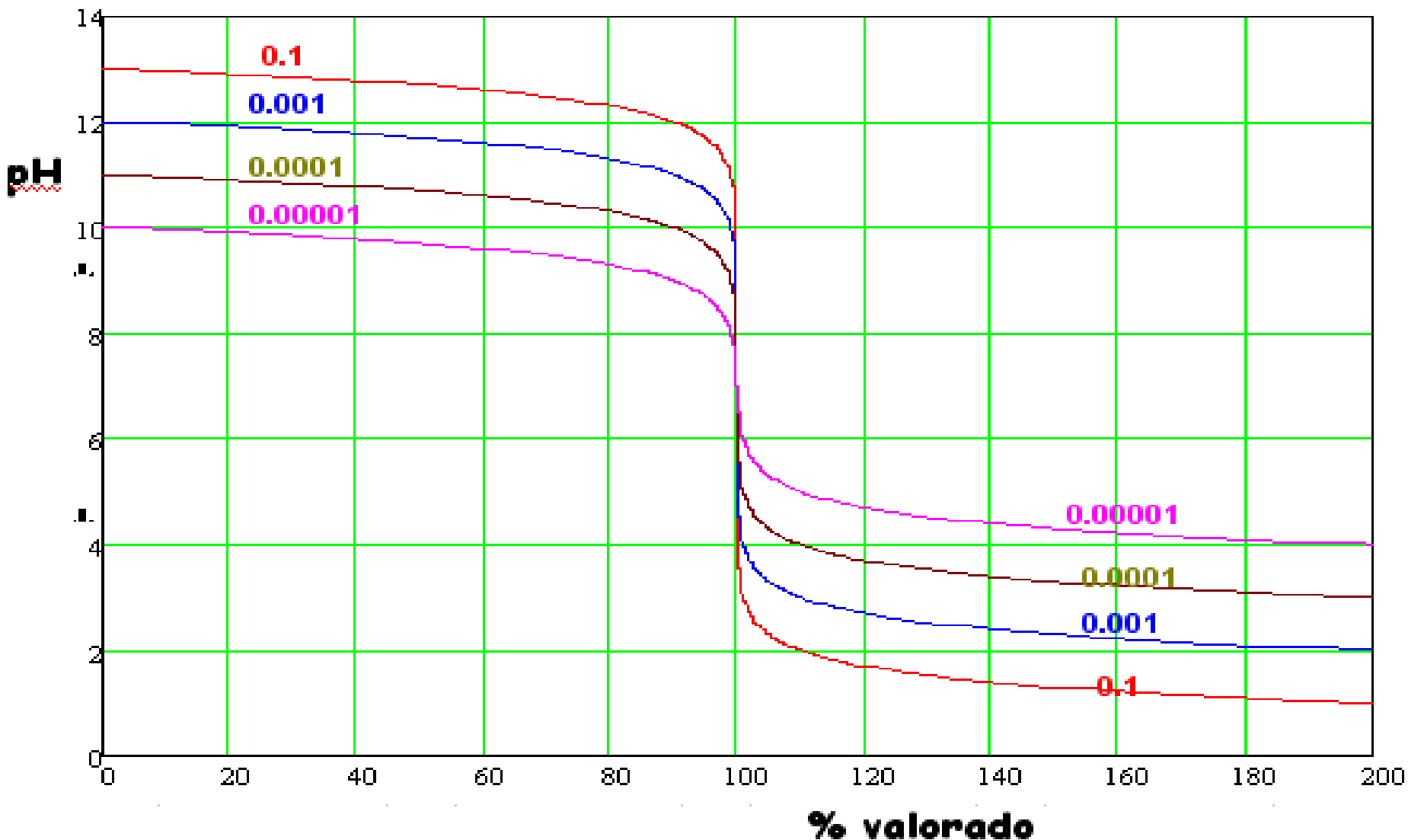
Curva de valoración de HCl 0.1 M con NaOH





Curvas de valoración de NaOH con HCl.

Influencia de la concentración





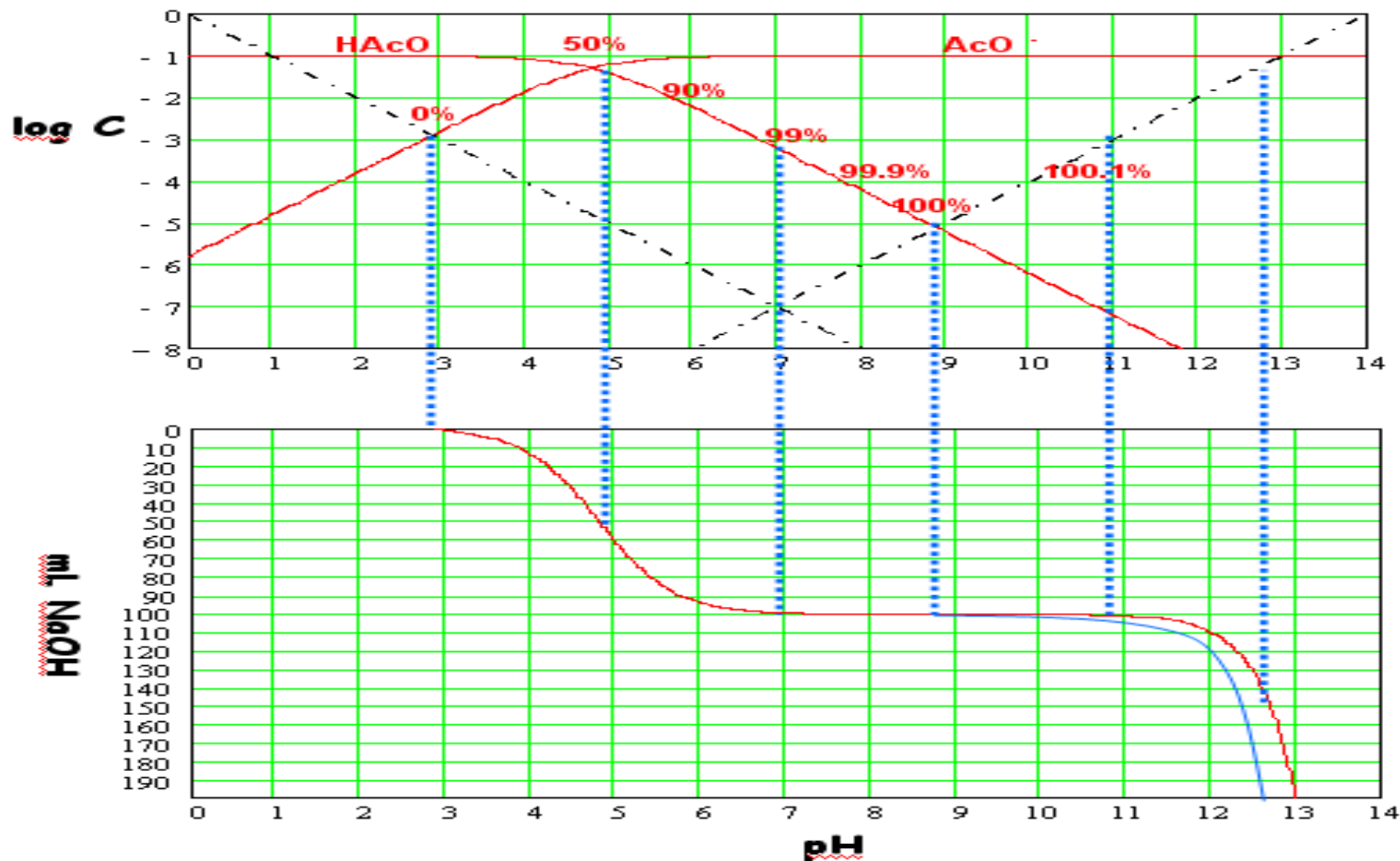
100 mL de HAcO 0.1 M con NaOH 0.1 M

<u>ml NaOH</u>	<u>mm NaOH</u>	<u>mmol., especies presentes, [M]</u>	<u>pH</u>
0	0	10 <u>HAcO</u> (0.1)	2.87
10	1	9 <u>HAcO</u> (0.082) + 1 <u>NaAcO</u> ($9.1 \cdot 10^{-3}$)	3.80
50	5	5 <u>HAcO</u> (0.033) + 5 <u>NaAcO</u> (0.033)	4.75
90	9	1 <u>HAcO</u> ($5.26 \cdot 10^{-3}$) + 9 <u>NaAcO</u> (0.047)	5.70
99	9.9	0.1 <u>HAcO</u> ($5 \cdot 10^{-4}$) + 9.9 <u>NaAcO</u> (0.05)	6.75
99.9	9.99	0.01 <u>HAcO</u> ($5 \cdot 10^{-5}$) + 9.99 <u>NaAcO</u> (0.05)	7.75
100	10	10 <u>NaAcO</u> (0.05)	8.72
100.1	10.01	0.01 <u>NaOH</u> ($5 \cdot 10^{-5}$) + 10 <u>NaAcO</u> (0.05)	9.70
101	10.1	0.1 <u>NaOH</u> ($5 \cdot 10^{-4}$) + 10 <u>NaAcO</u>	10.7
110	11	1 <u>NaOH</u> ($4.76 \cdot 10^{-3}$) + 10 <u>NaAcO</u>	11.7
150	15	5 <u>NaOH</u> (0.02) + 10 <u>NaAcO</u>	12.3



100 mL de HAcO 0.1 M con NaOH 0.1 M

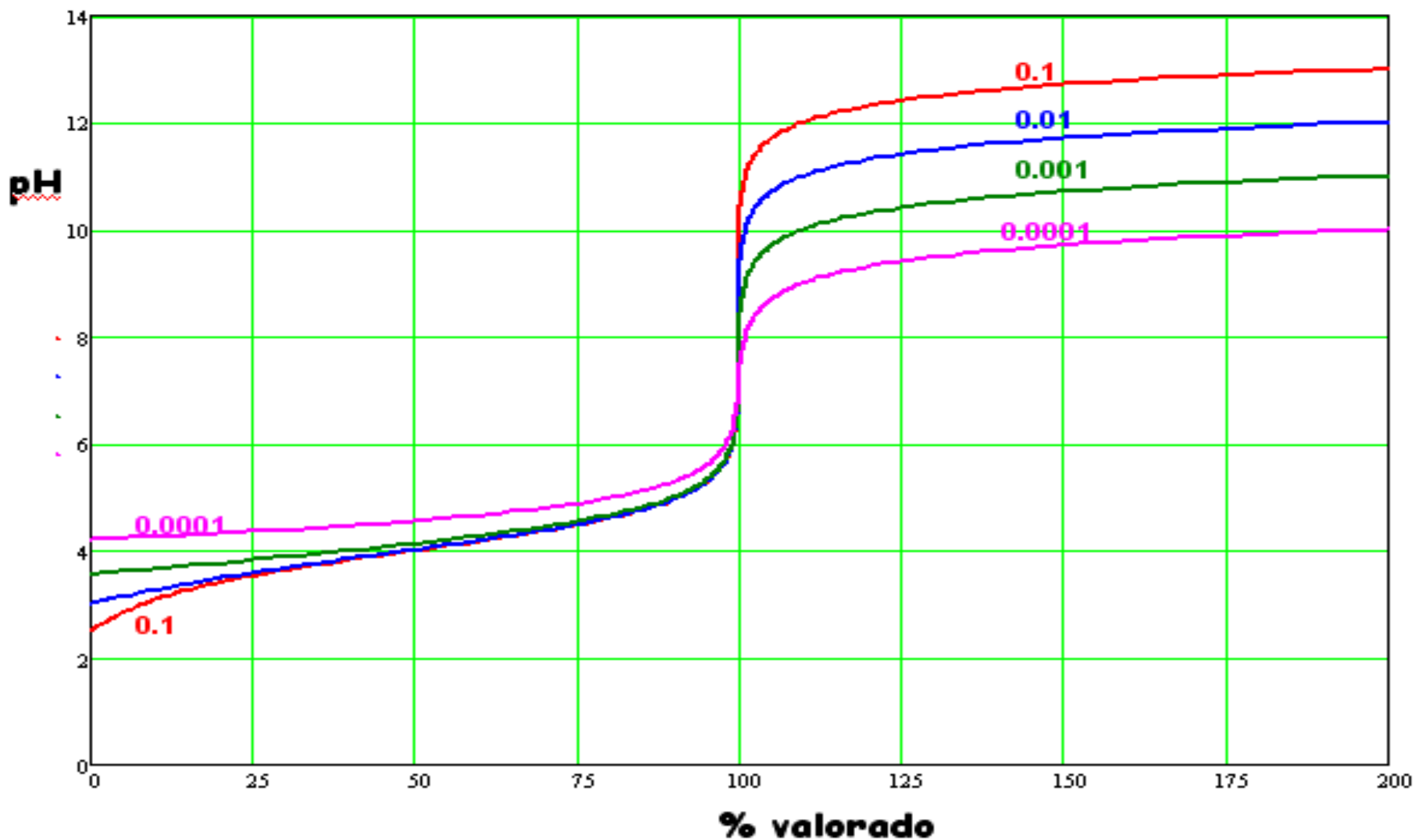
Curva de valoración





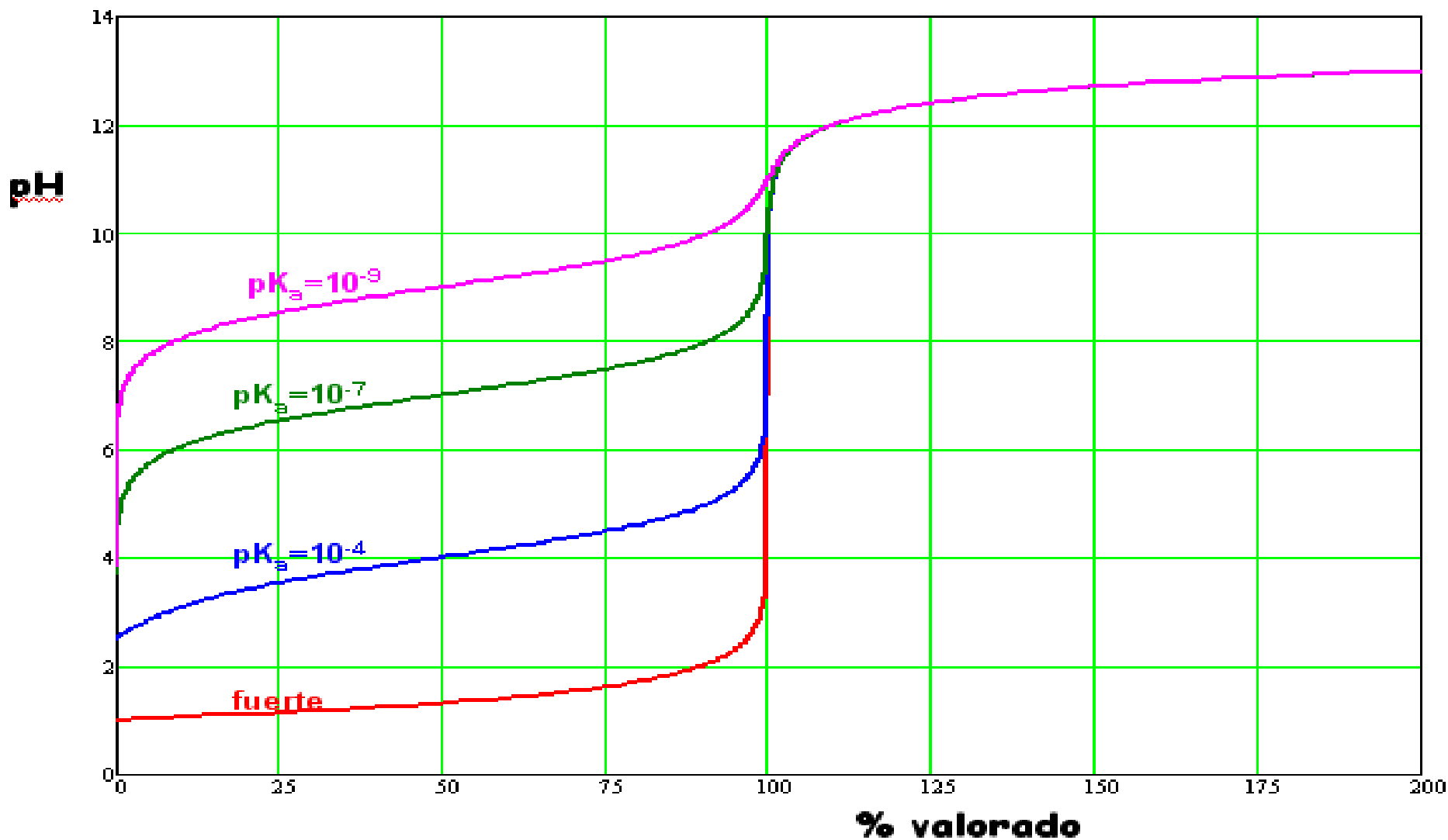
Curvas de valoración de HAcO con NaOH

Influencia de la concentración



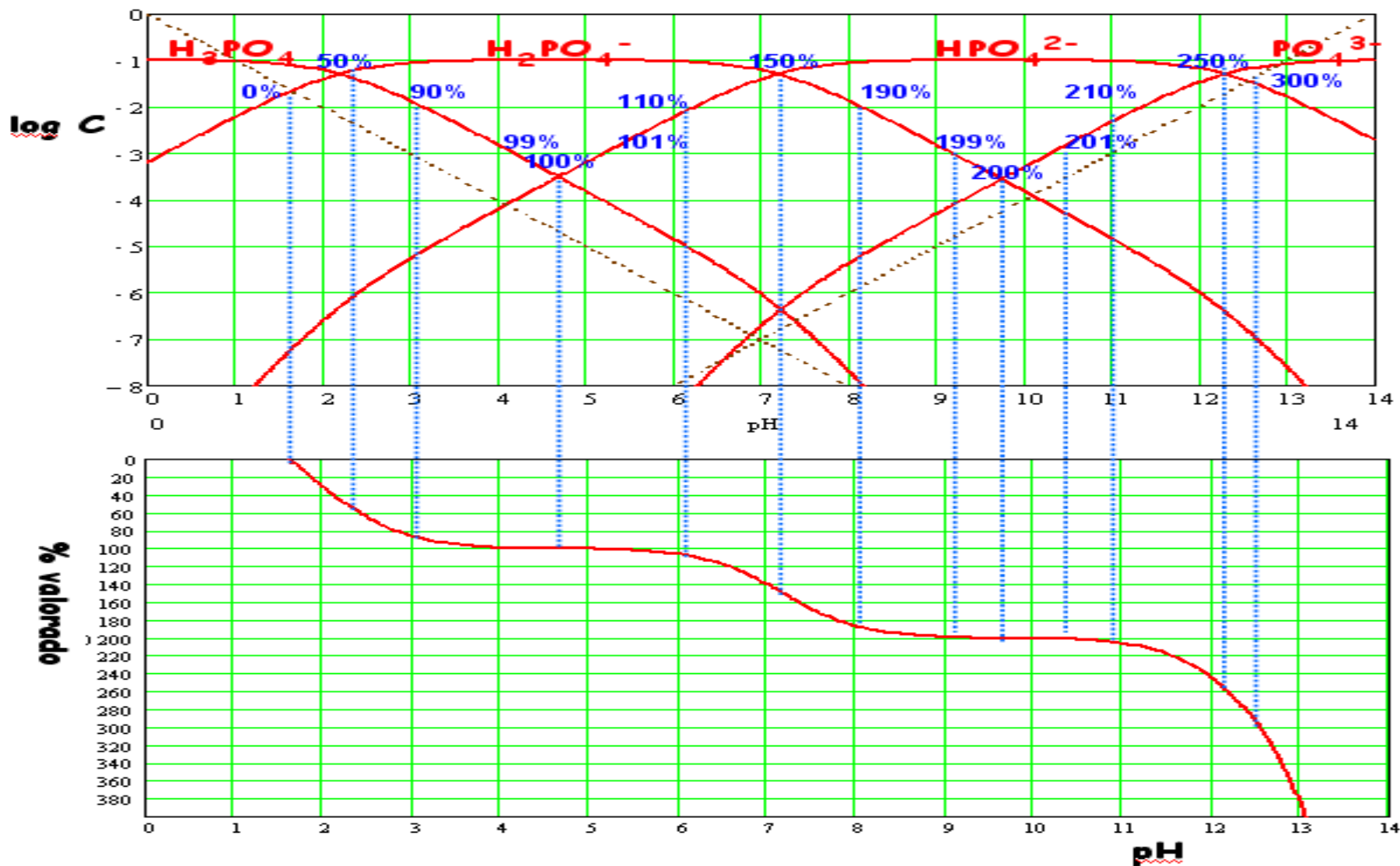


Curvas de valoración de ácidos: influencia de la fuerza del ácido





Curva de valoración del ácido fosfórico





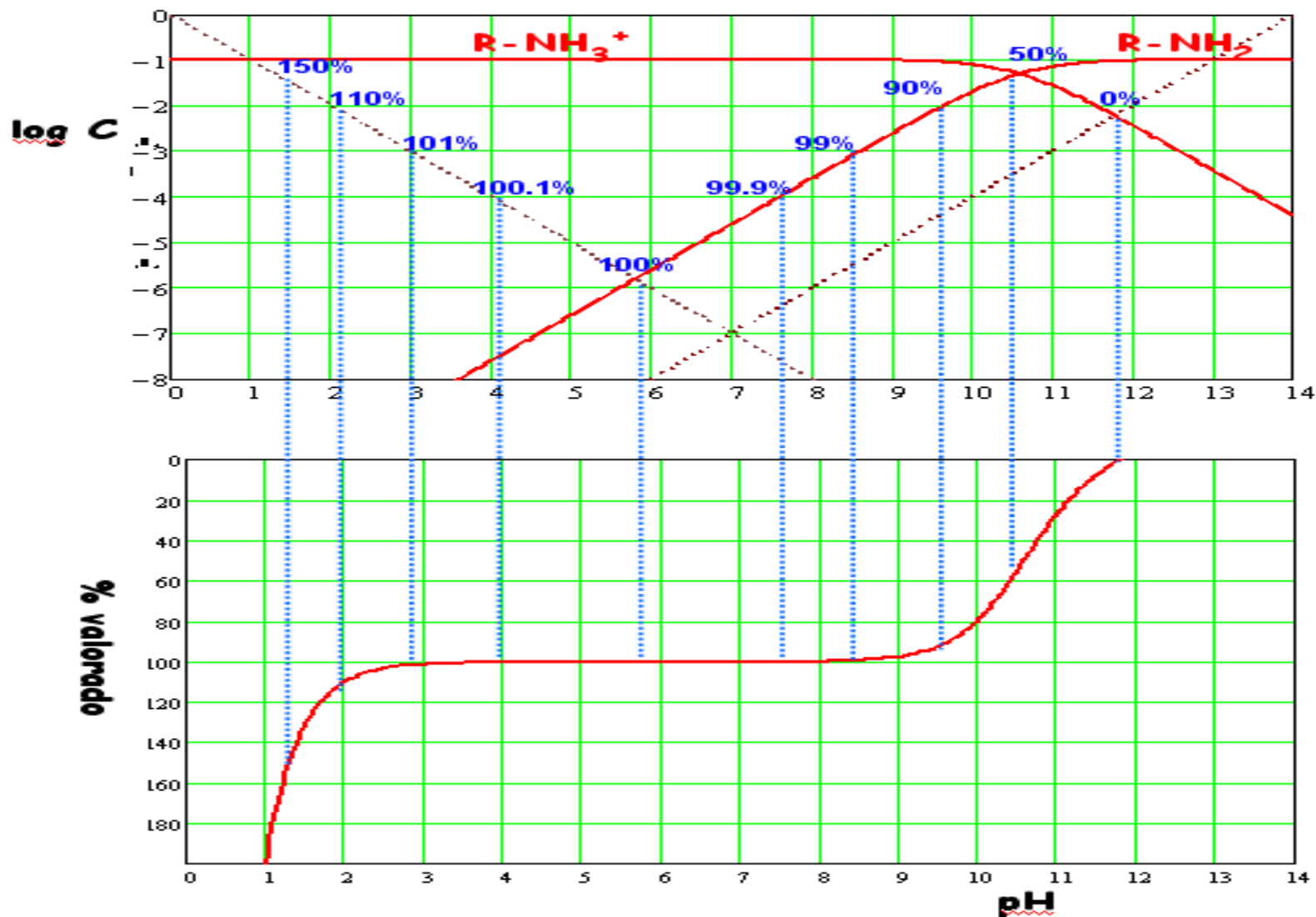
Valoración de $R-NH_2$ con HCl

$pK_b = 3.4$

% valorado	Especies presentes	pH
0	base débil $R-NH_2$	11.8
50	Disoluciones tampón $R-NH_2/R-NH_3^+$	10.6
90		9.6
99		8.6
99.9		7.6
100	ácido débil $R-NH_3^+$	5.8
100.1	Exceso de <u>HCl</u>	4
101		3
110		2
150		1.3

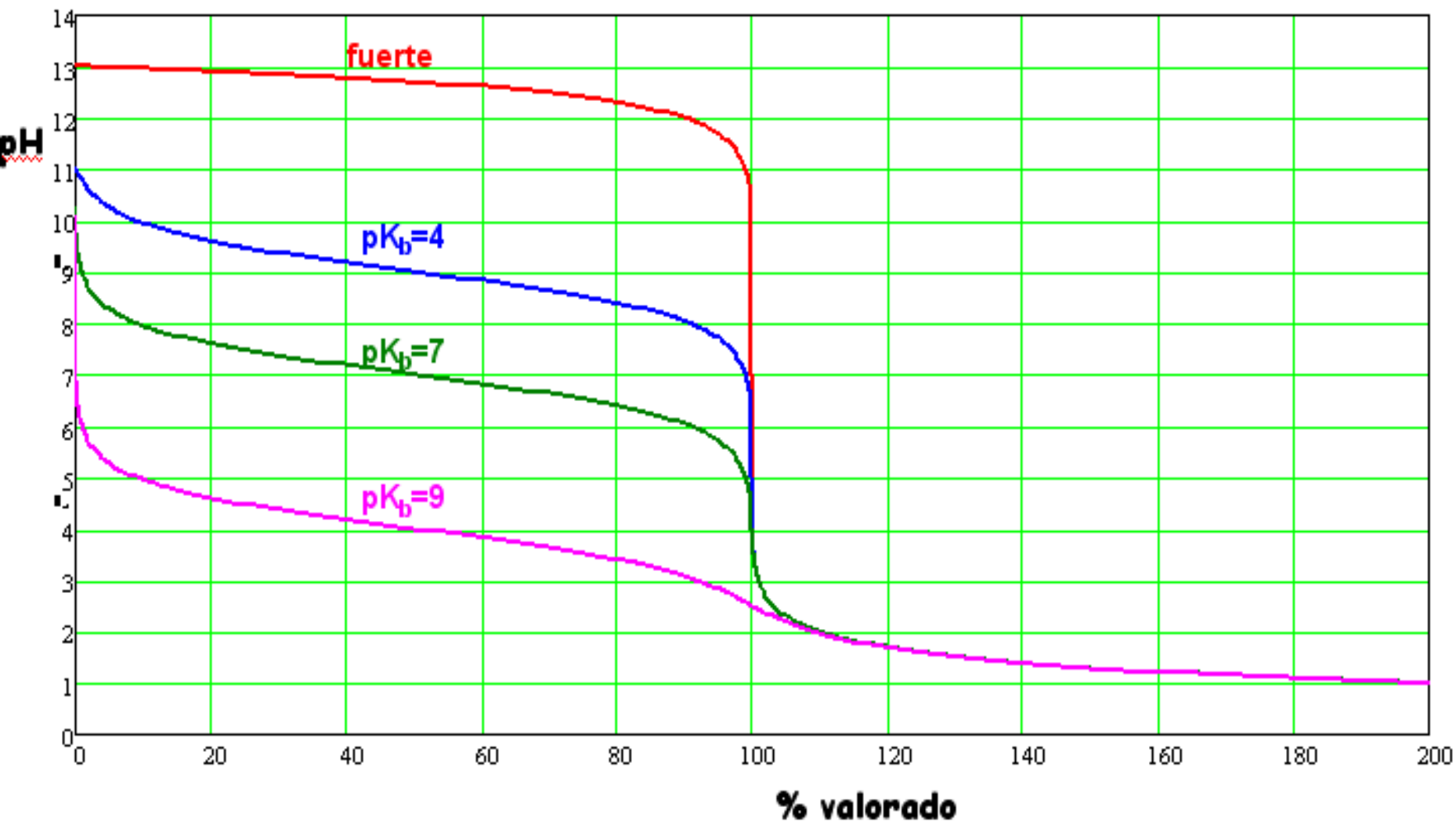


Curva de valoración de $R-NH_2$ 0.1 con HCl



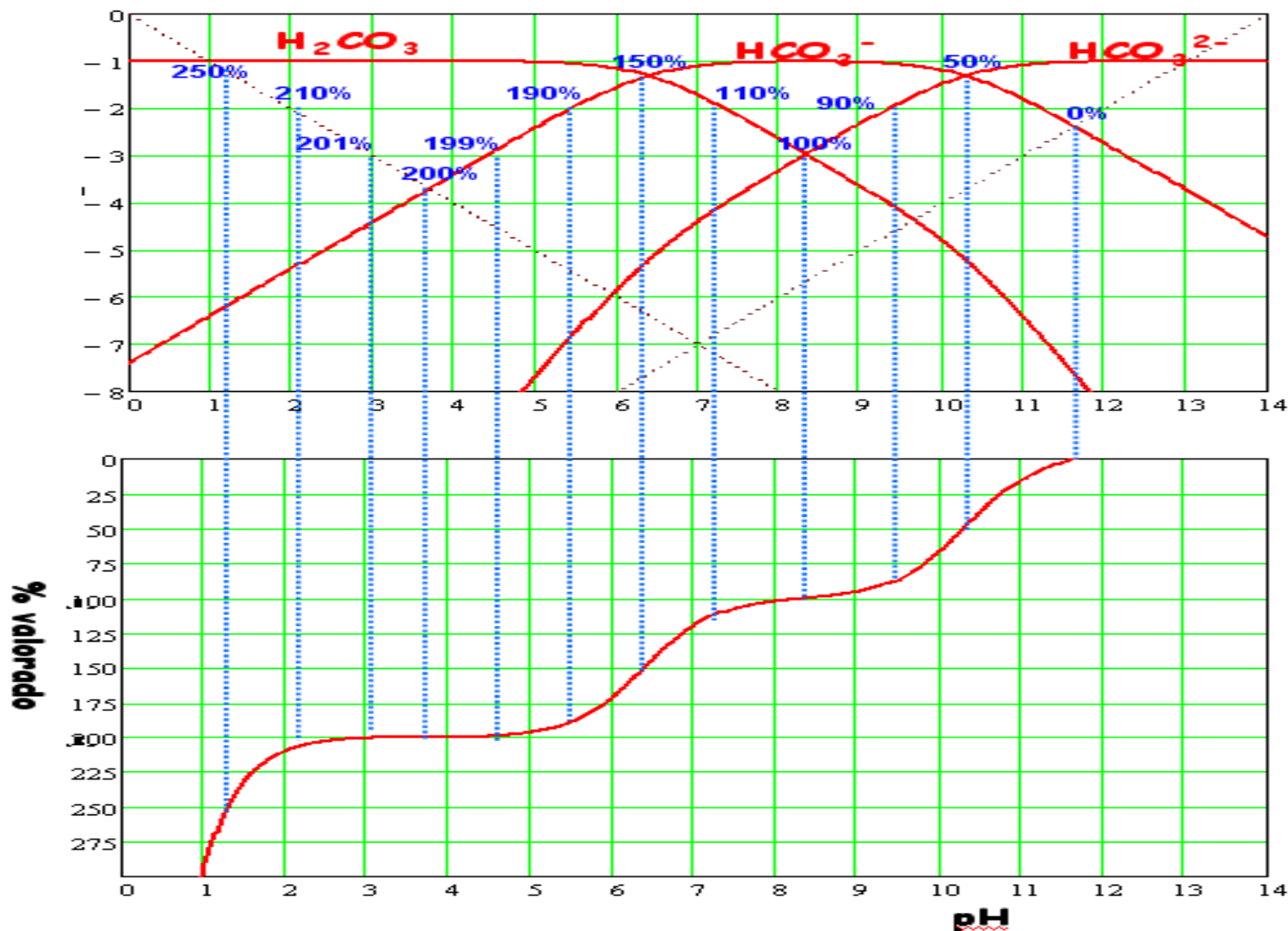


Curvas de valoración de bases con HCl: Influencia de la fuerza de la base



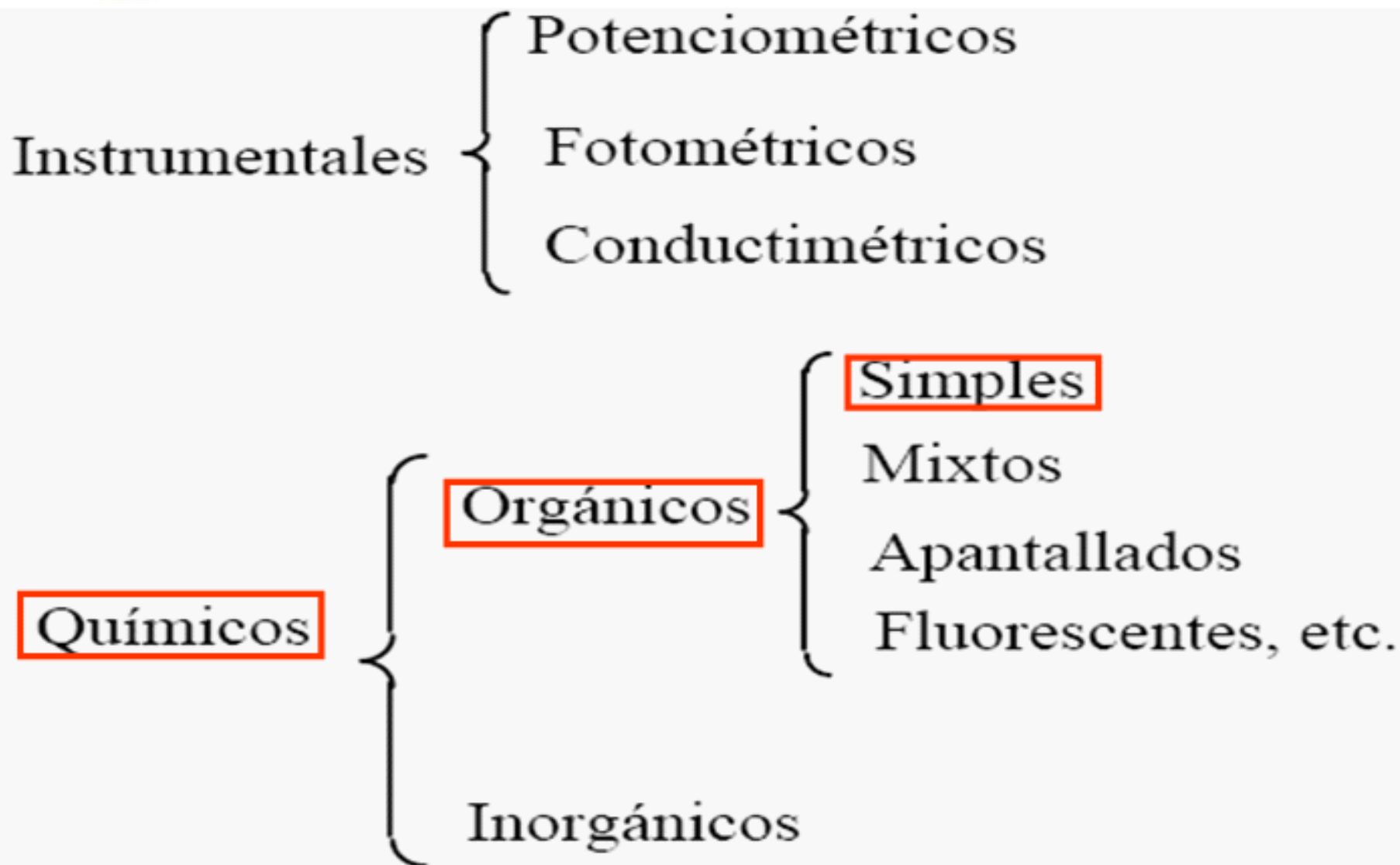


Valoración de carbonato 0.1 M con HCl



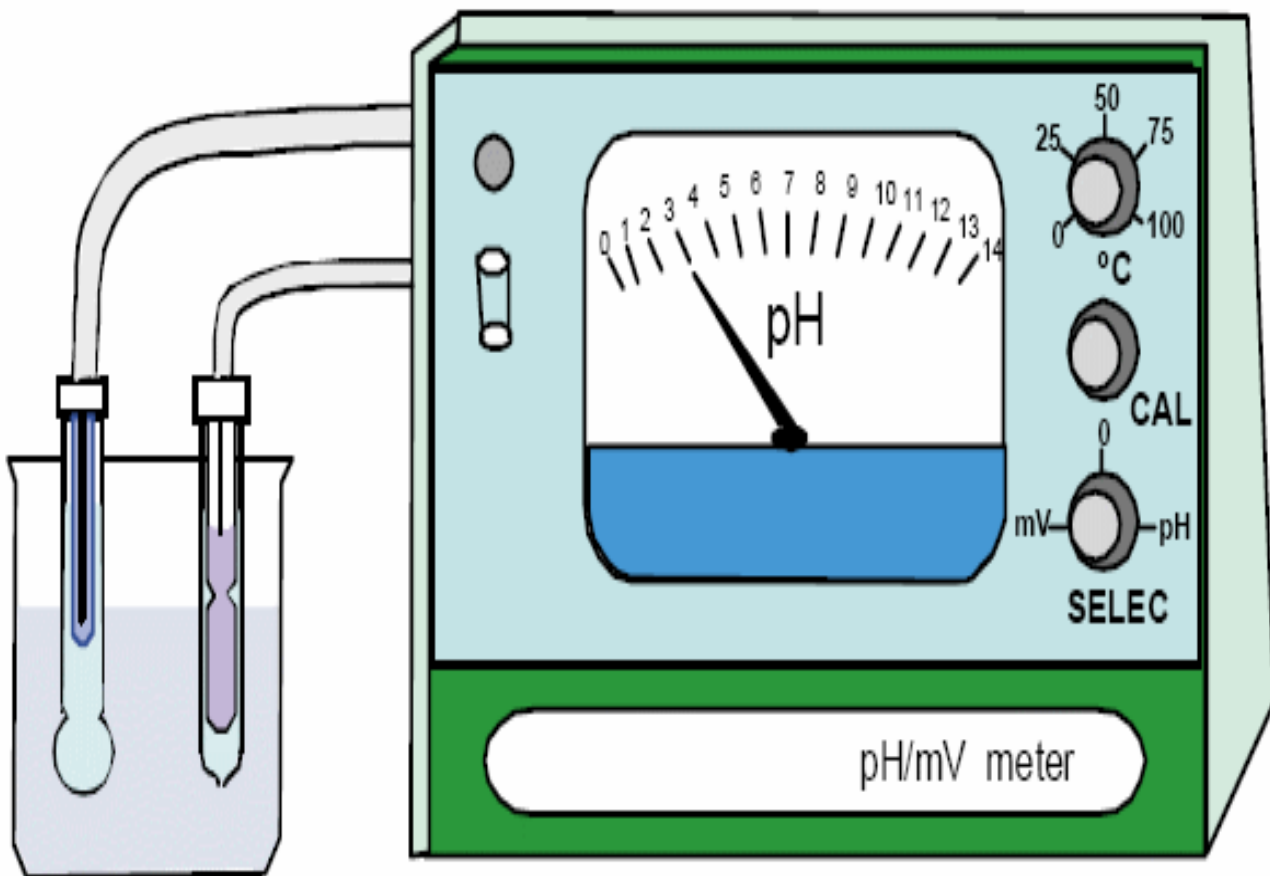


Indicadores ácido-base

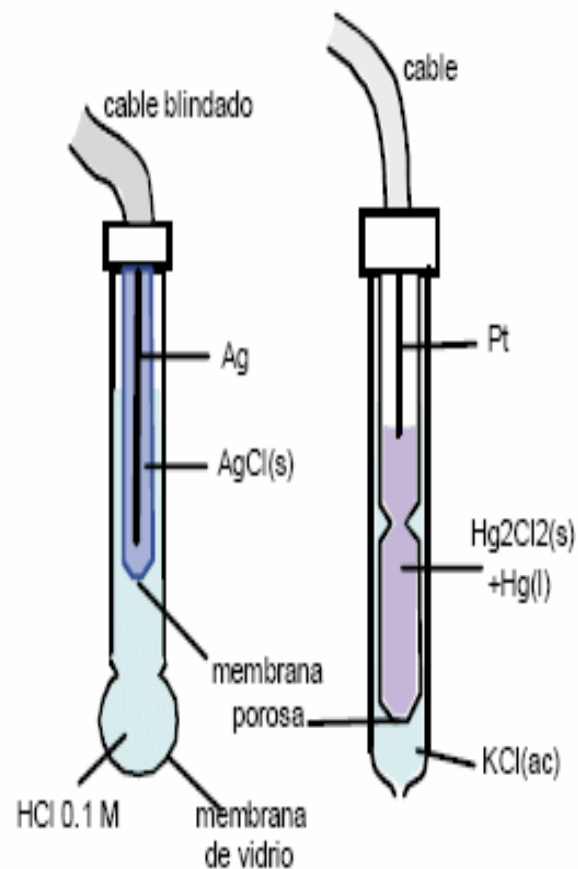




Valoración potenciométrica



A



B

C



Valorador automático





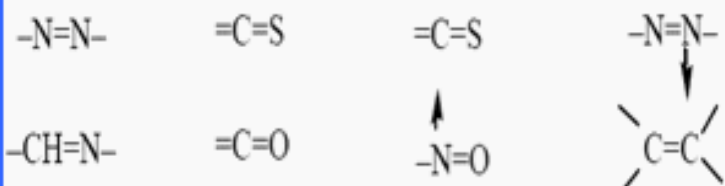
Indicadores químicos

Cambios de color de los indicadores

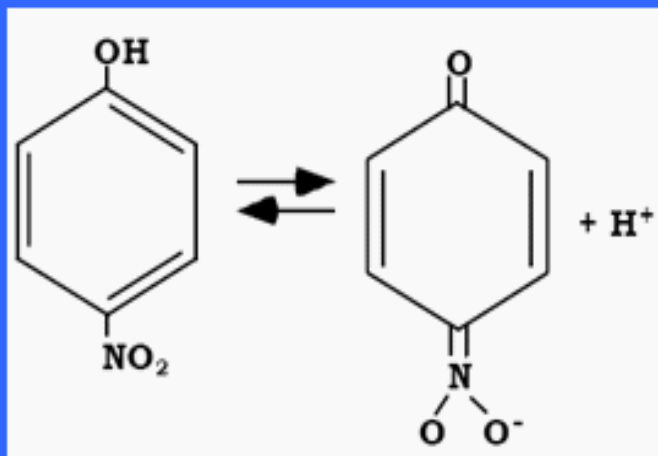
Indicador	Color en medio ácido	Color en medio básico	Margen de pH del cambio de color	pK_a del indicador
Azul de timol	rojo	amarillo	1,2 a 2,8	1,7
Anaranjado de metilo	rojo	amarillo	3,2 a 4,4	3,4
Azul de bromofenol	amarillo	azul	3,0 a 4,6	3,9
Verde de bromocresol	amarillo	azul	4,0 a 5,6	4,7
Rojo de metilo	rojo	amarillo	4,5 a 6,0	5,0
Azul de bromotimol	amarillo	azul	6,0 a 7,6	7,1
Azul de timol	amarillo	azul	8,0 a 9,6	8,9
fenolftaleina	incoloro	rosa	8,3 a 10,0	9,4
alizarina	rojo	violeta	11,0 a 12,4	11,7



Color y estructura química

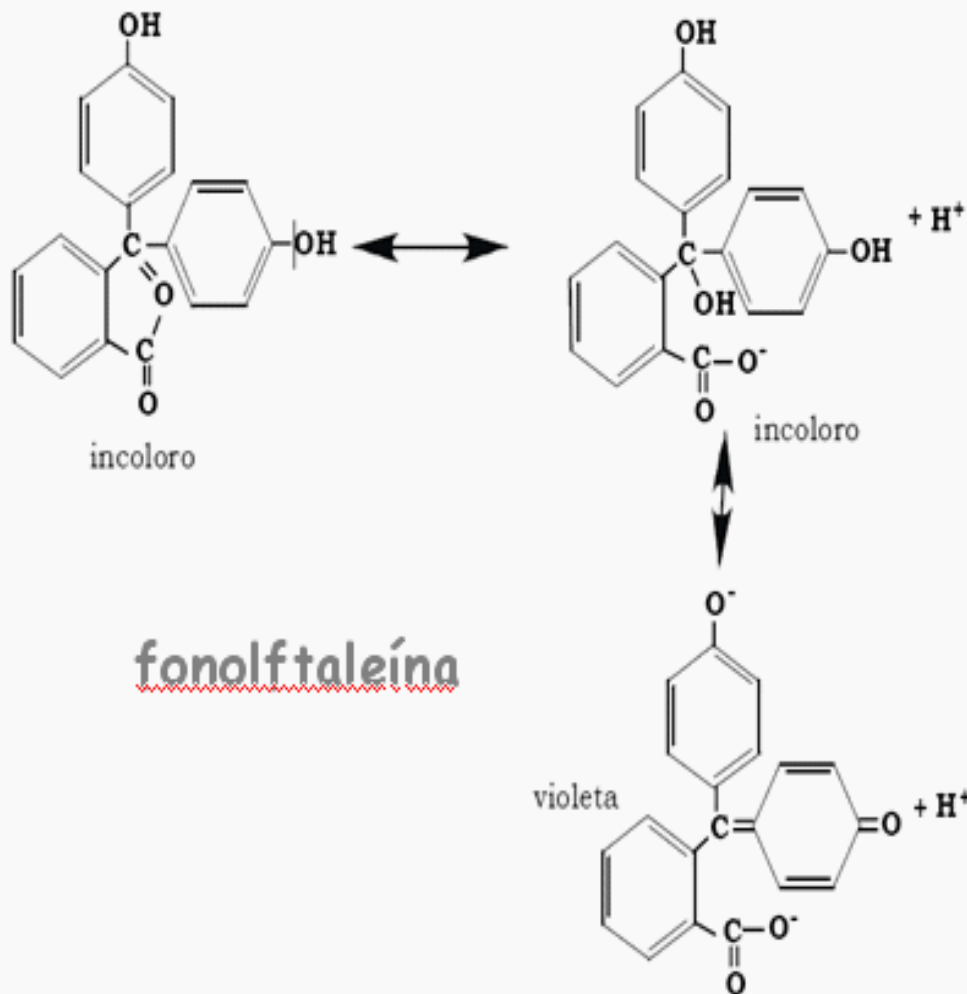


Grupos cromóforos



incolore

amarillo





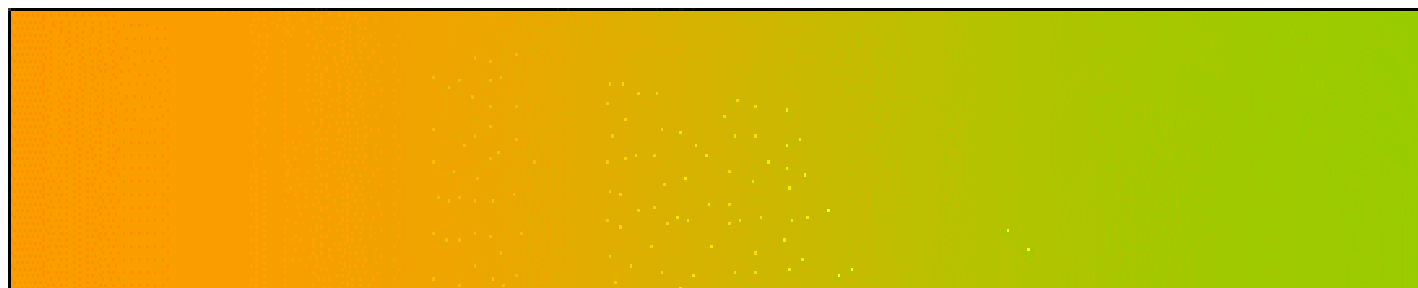
Indicadores mixtos



**Anaranjado de
metilo**



**Verde de
bromocresol**



MEZCLA



Indicador universal

0.2 g de fenolftaleína

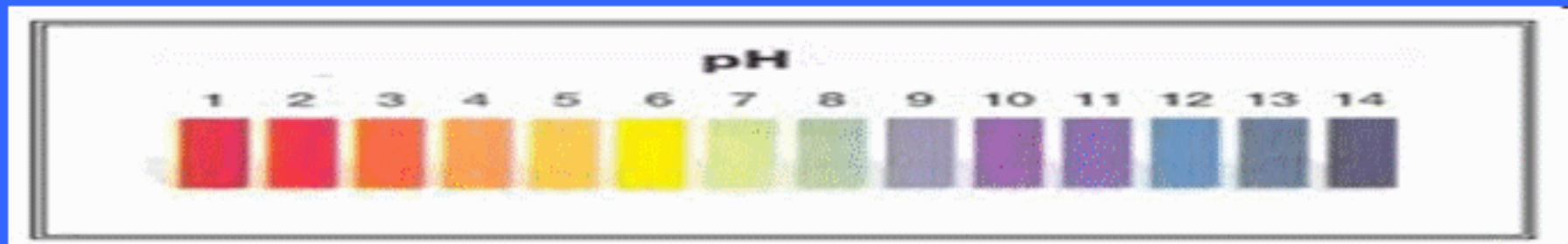
0.4 g de rojo de metilo

0.6 g de dimetilazobenceno

0.8 g de bromotimol

1.0 g de azul de timol

1 litro de etanol absoluto





Indicadores apantallados



indicador 1



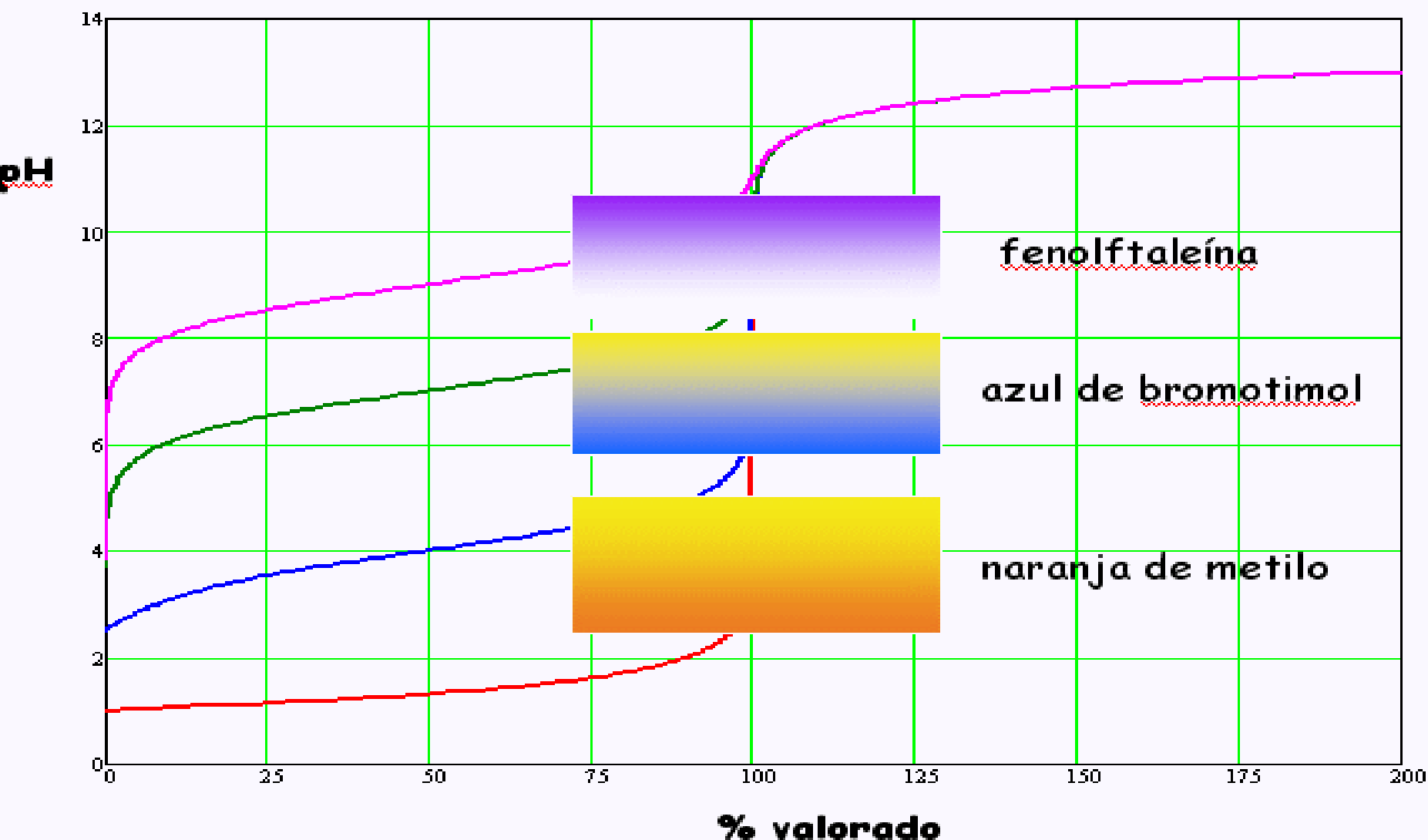
**+ colorante
azul**



MEZCLA



Detección del punto final





Errores de valoración

Valoración de ácido fuerte con base fuerte

[Acido] margen de pH

10^{-1} 4 - 10

10^{-2} 5 - 9

10^{-3} 6 - -8

$$\varepsilon_r = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{P.F.}} - [\text{H}^+]_{\text{P.F.}}}{[\text{H}^+]_{\text{inicial}}} \cdot 100$$

Fenofaleína: 0.06 %

Naranja de metilo: -0.04 %

Valoración de base fuerte con ácido fuerte

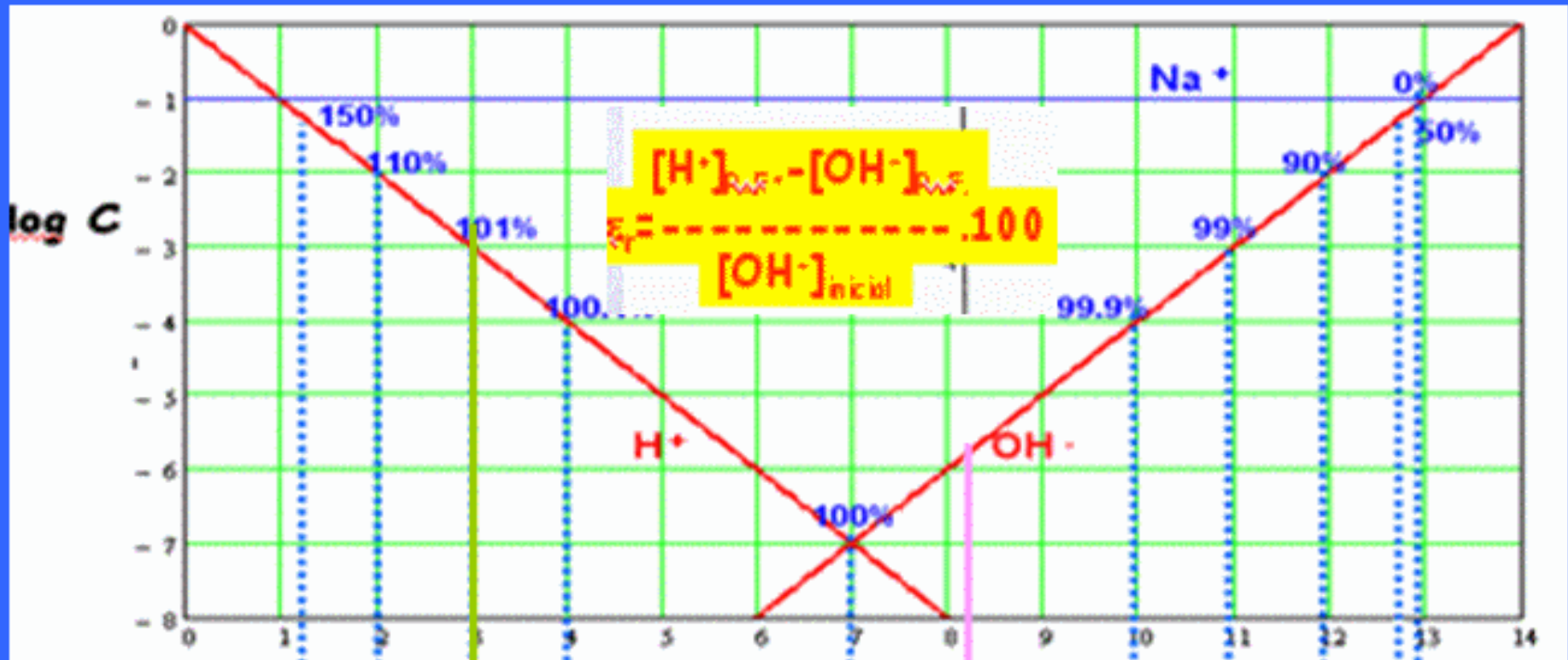
$$\varepsilon_r = \frac{[\text{H}^+]_{\text{P.F.}} - [\text{OH}^-]_{\text{P.F.}}}{[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}} \cdot 100$$

Fenolftaleína: -0.02 %

Naranja de metilo: 0.6 %



Base fuerte con ácido fuerte



Naranja de metilo: 3.1 - 4.4

$$10^{-3.1} - 10^{-10.9}$$

$$\epsilon_p = \frac{10^{-3.1} - 10^{-10.9}}{0.1} \cdot 100 = 0.6 \%$$

Fenolftaleína: 8.2 - 9.8

$$\epsilon_p = \frac{10^{-8.2} - 10^{-9.8}}{0.1} \cdot 100 = -0.02 \%$$



Errores de valoración

Valoración de ácido débil con base fuerte

Fenolftaleína: 0.06 %

Naranja de metilo: -63.1%

$$\varepsilon_r = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{P.F.}} - [\text{HAc}]_{\text{P.F.}}}{[\text{HAc}]_{\text{inicial}}} \cdot 100$$

$$[\text{acido}] \cdot K_a \geq 10^{-8}$$

Valoración de base débil con ácido fuerte

Fenolftaleína: -3.1 %

Rojo de metilo: 0.06 %

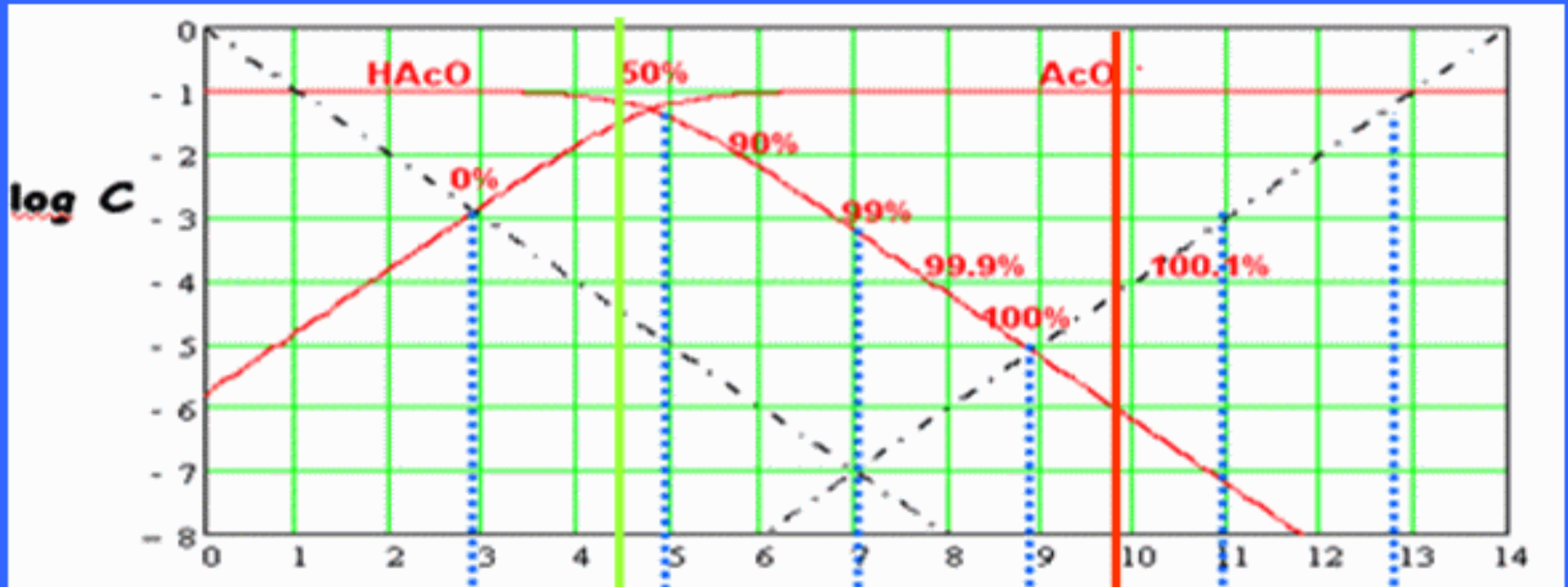
Naranja de metilo: 1 %

$$\varepsilon_r = \frac{[\text{H}^+]_{\text{P.F.}} - [\text{NH}_3]_{\text{P.F.}}}{[\text{NH}_3]_{\text{inicial}}} \cdot 100$$

$$[\text{base}] \cdot K_b \geq 10^{-8}$$



Acido débil con base fuerte



Naranja de metilo

$$10^{-9.6} - 10^{-1.2}$$

$$\epsilon_r = \frac{10^{-9.6} - 10^{-1.2}}{0.1} \cdot 100 = -63.1 \%$$

Fenolftaleína

$$10^{-4.2} - 10^{-6}$$

$$\epsilon_r = \frac{10^{-4.2} - 10^{-6}}{0.1} \cdot 100 = 0.06 \%$$



Disoluciones patrón

- ACIDOS

HCl (36%; 12 M)

Ventajas: soluble, sales solubles, barato

Inconvenientes: no patrón primario, volátil(?)

H₂SO₄ (96%; 18 M)

Ventajas: más fijo que el HCl

Inconvenientes: No patrón primario, sales insolubles

HClO₄

Ventajas: muy estable, muy fijo, muy fuerte

Inconvenientes: No patrón primario, sales potásicas y amónicas poco solubles, caro

HNO₃

Poco uso por ser oxidante

H₂C₂O₄

Ventajas: patrón primario

Inconvenientes: débil



Disoluciones patrón

- **BASES**

- **NaOH**

- **Ventajas:** fuerte, muy soluble, barata

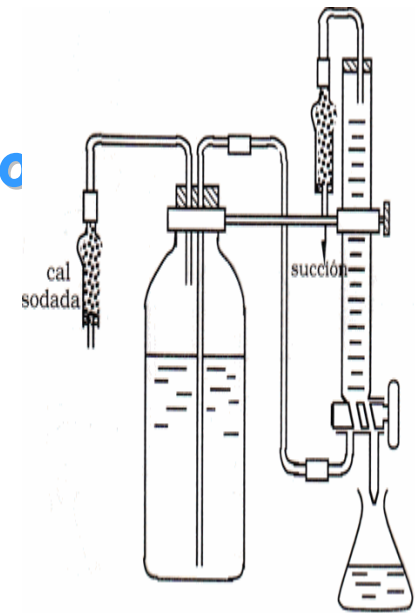
- **Inconvenientes:** no patrón primario (higroscópico, absorbe CO_2)

- **Conservación:** no vidrio

- **$\text{Ba}(\text{OH})_2$**

- **Ventajas:** fuerte, exenta de CO_2

- **Inconvenientes:** No patrón primario, sales insolubles





Patrones primarios

- Para ácidos

- Carbonato sódico

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NaCl}$
 - Inconvenientes: posible presencia de NaHCO_3
 - $(2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ (270-300 } ^\circ\text{C)})$

- Borax

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{BO}_3 + 2 \text{Na}^+$

- Para bases

- Hidrógeno-ftalato potásico (biftalato potásico)

- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COOK}$
 - Inconveniente: ácido débil (indicador: fenolftaleína)

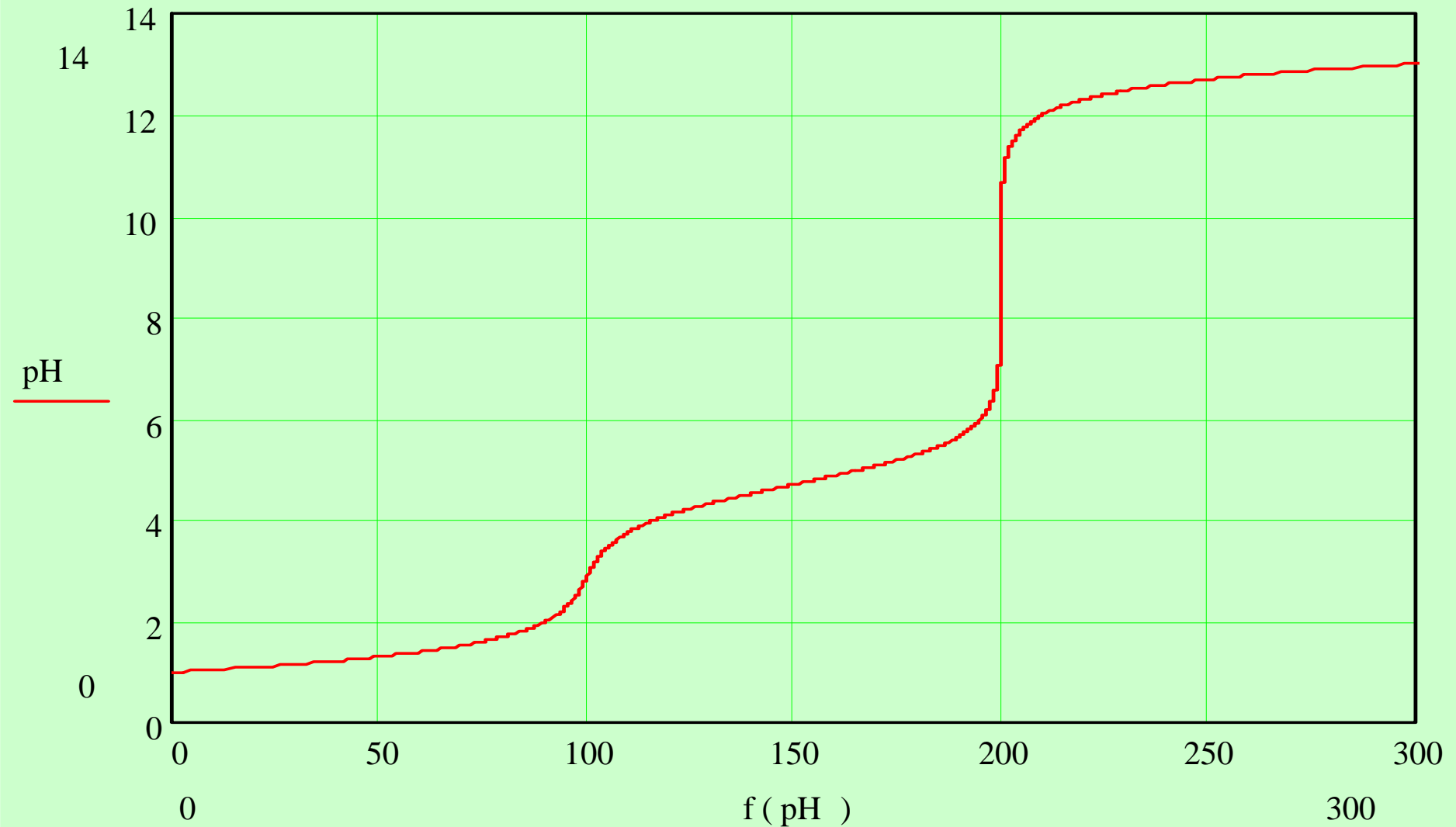


Aplicaciones

- **Acidez**
- **Alcalinidad**
- **Mezclas de ácidos**
- **Productos hidroxicarbonatados**
- **Acido fosfórico y fosfatos**
- **Compuestos nitrogenados**
amoniaco, sales amónicas, nitrato,
nitrito, nitrógeno en compuestos orgánicos
- **Sustancias orgánicas**
grasas



Mezcla de HCl y HAcO





Productos hidroxicarbonatados

HCl

NaOH

Fenolftaleína (F)

Anaranjado de metilo (A.M.)

Na₂CO₃

F.

A.M.

NaHCO₃

F.

A.M.

NaOH

Na₂CO₃

F.

A.M.

NaHCO₃

Na₂CO₃

F.

A.M.



Acido fosfórico y fosfatos

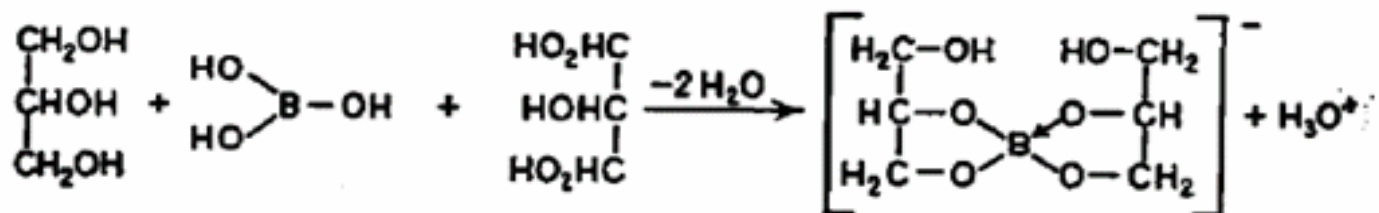
	NaOH (moles)		HCl (moles)	
	Verde de bromocresol	Timolftaleina	Verde de bromocresol	Timolftaleina
H_3PO_4 (x)	x	2x		
H_3PO_4 (x) + H_2PO_4^- (y)	x	2x + y		
H_2PO_4^- (y)		y		
HPO_4^{2-} (z)			z	
PO_4^{3-} (m)			2m	m
PO_4^{3-} (m) + HPO_4^{2-} (z)			2m + z	m
HPO_4^{2-} (z) + H_2PO_4^- (y)		y	z	



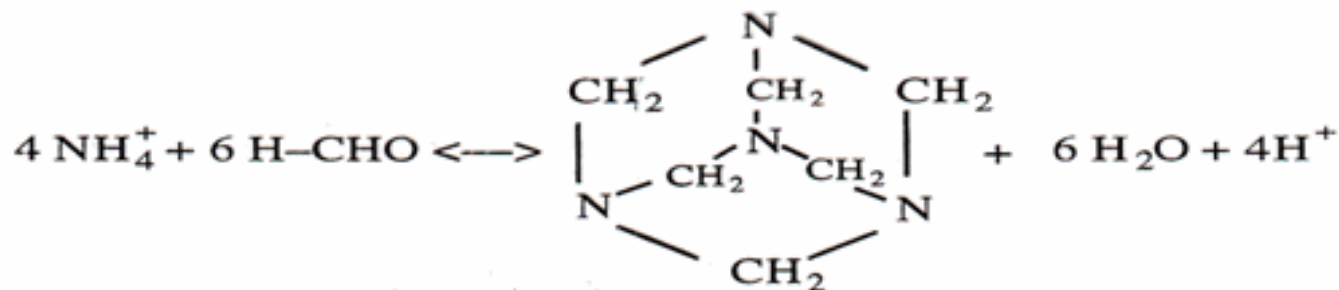
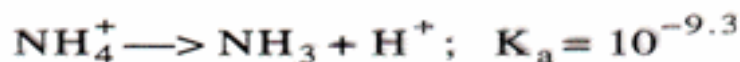
Valoración de ácidos muy débiles

• Ácido bórico

- Exaltación de la acidez por formación de un quelato con la especie básica:

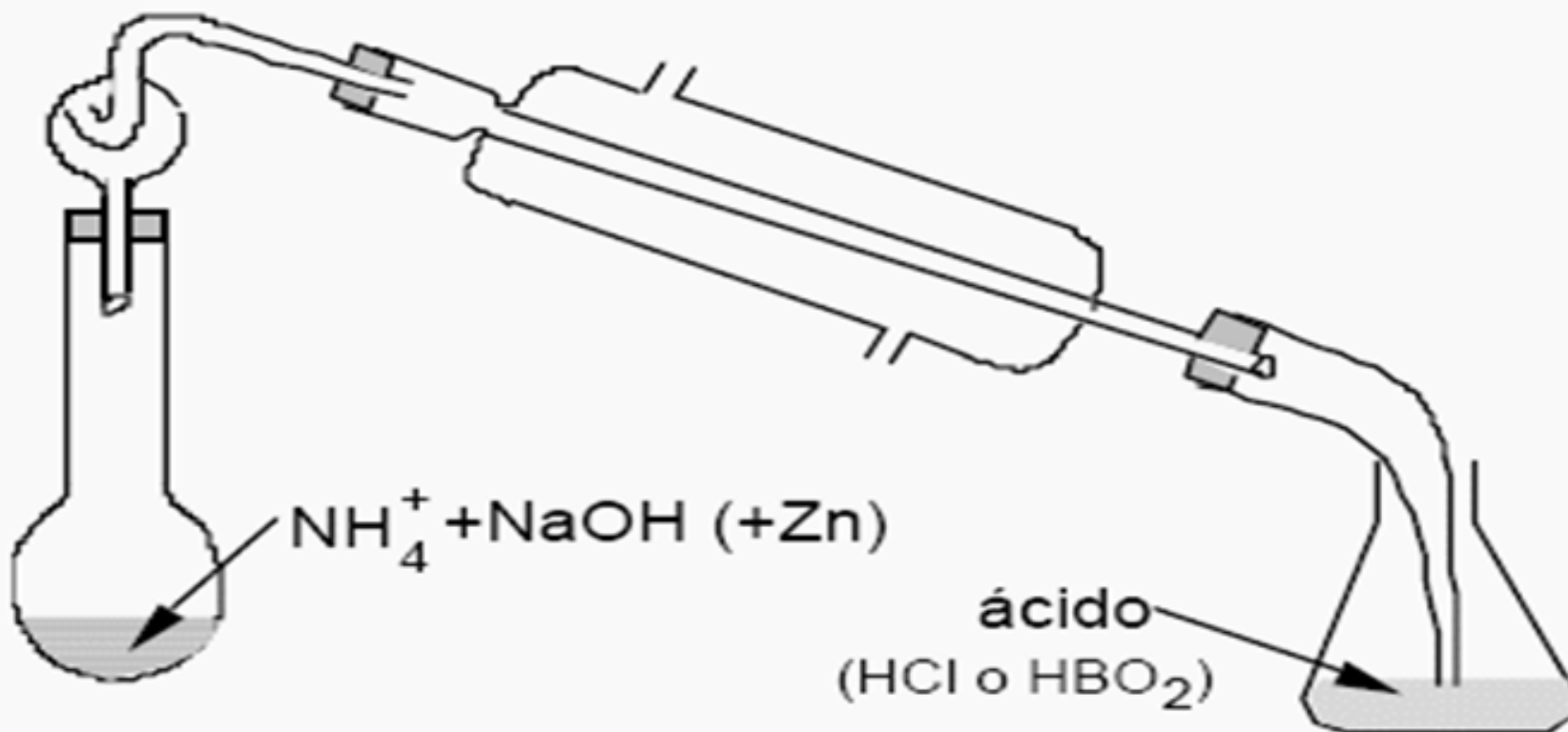
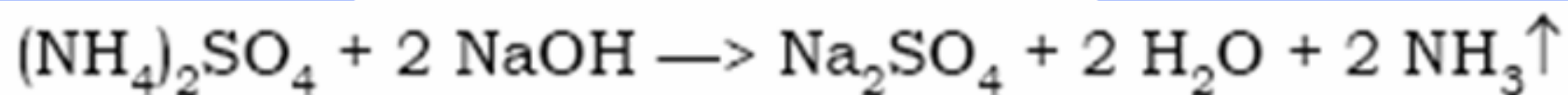


• Ión amonio





Sales amónicas





Sales amónicas: cálculos



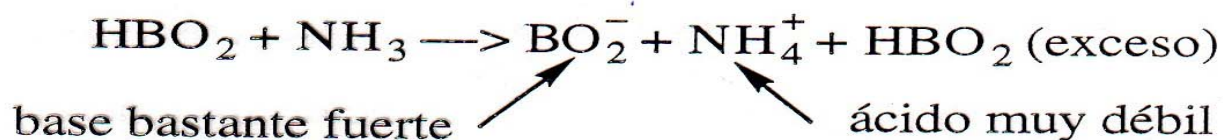
HCl



NH₃ (procedente de NH₄⁺)



NaOH



NH₃ (NH₄⁺)



HBO₂ (exceso; no conocido)



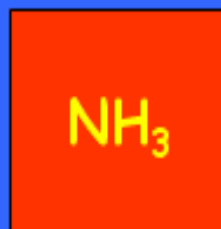
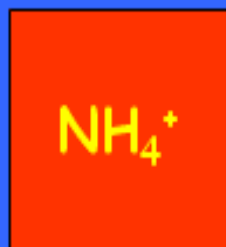
BO₂⁻



HCl



Nitrógeno orgánico



HCl (H_2SO_4) y retroceso



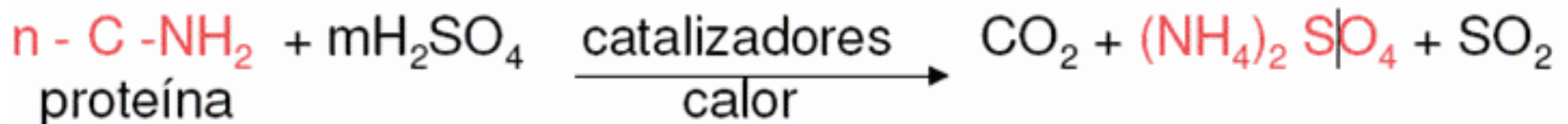
Valorar con HCl o H_2SO_4



Kjeldahl I

Digestión.

- Oxidación de proteínas y compuestos orgánicos por H_2SO_4
- Fijación del nitrógeno como sulfato de amonio



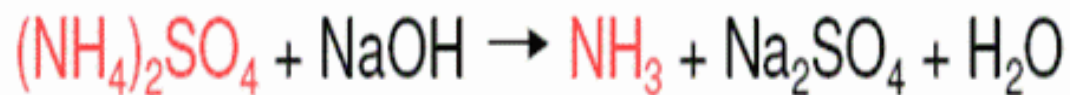


Kjeldahl II



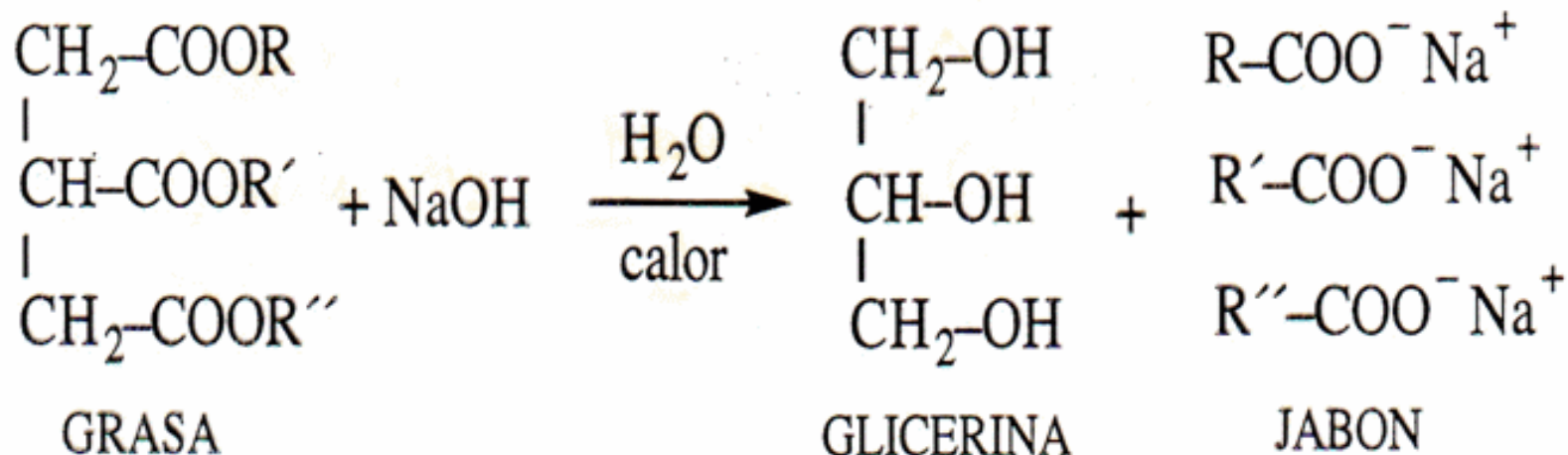
Destilación.

Desprendimiento de amoníaco por una base fuerte





Grasas

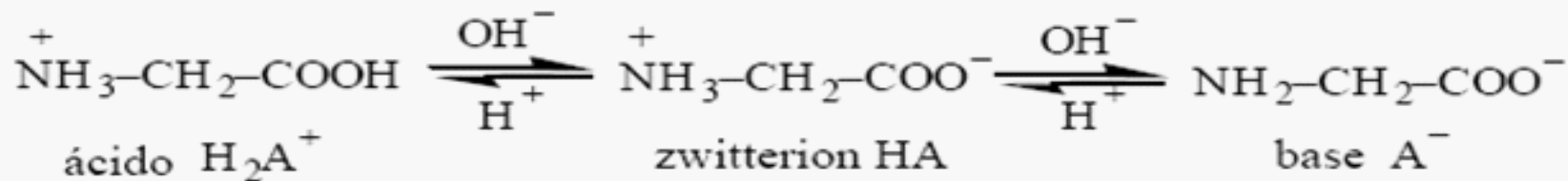
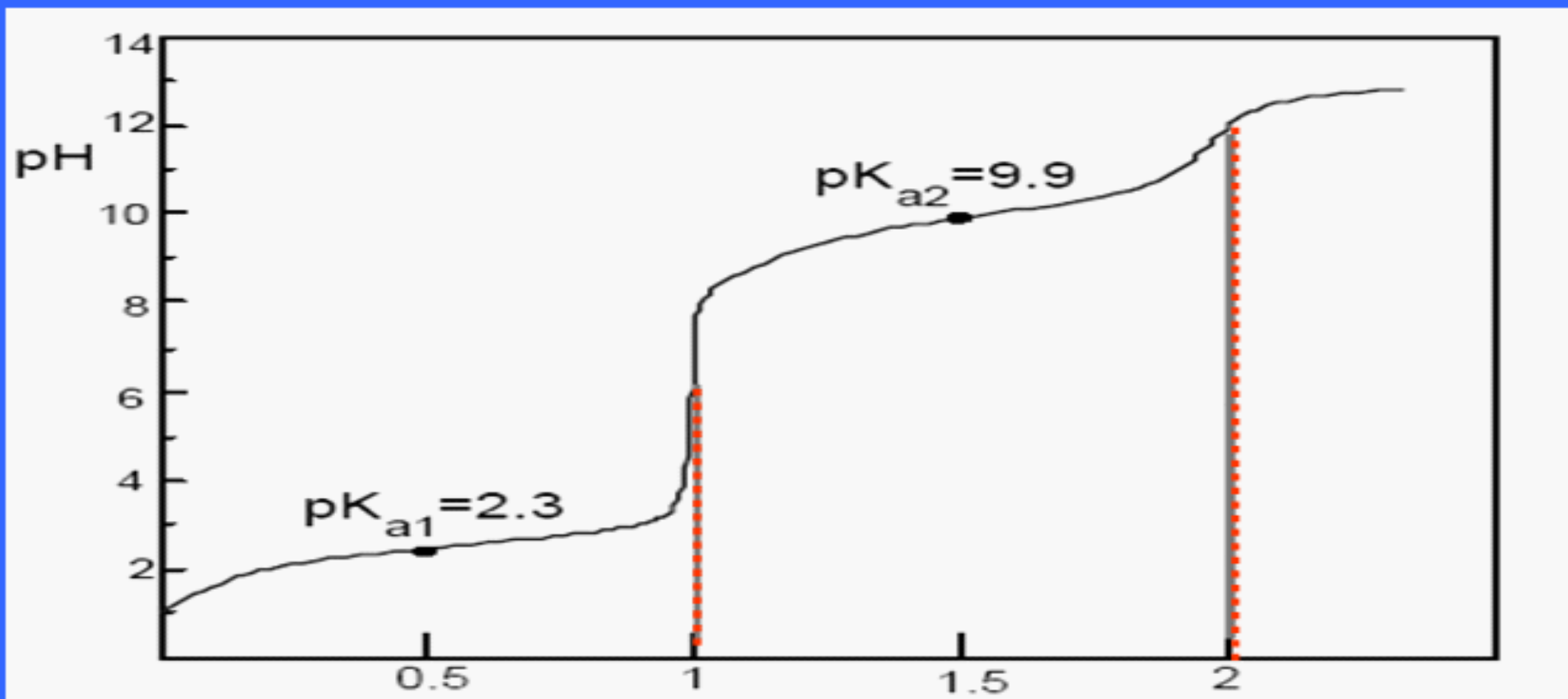


Indice de saponificación: mg de KOH necesarios para saponificar 1 gramo de grasa

Indice de acidez: mg de KOH que neutralizan lo ácidos grasos libres contenidos en 1 g de muestra



Aminoácidos





Acido acetilsalicilico

