

VOLUMETRIAS ACIDO-BASE

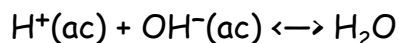
Las volumetrías ácido-base se utilizan de manera sistemática en prácticamente todos los campos de la Química para la determinación de sustancias que participan en reacciones del tipo



En función de la fortaleza de los ácidos y las bases, pueden considerarse los siguientes casos:

Acido fuerte + base fuerte

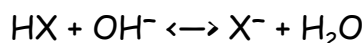
Cuando un ácido fuerte se mezcla con una base fuerte la reacción de neutralización puede representarse por la reacción iónica neta



La constante de esta reacción es 10^{14} , a temperatura ambiente, por lo que la reacción es prácticamente cuantitativa.

Acido débil + base fuerte

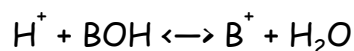
En este caso la reacción puede formularse así:



La constante de la reacción depende de la fortaleza del ácido, $K=K_a/K_w$, y de esta expresión se deduce que, excepto para ácidos muy débiles, la reacción también puede considerarse cuantitativa.

Acido fuerte + base débil

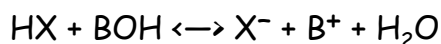
La reacción iónica puede representarse como,



cuya constante vale $K=K_b/K_w$. Análogamente a lo que se indicó para los ácidos débiles, la reacción será prácticamente cuantitativa, excepto cuando se trate de bases muy débiles.

Acido débil + base débil

En este caso, la reacción



estará desplazada hacia un lado u otro dependiendo de la fuerza del ácido y de la base, y, en muchas ocasiones se obtiene un equilibrio sin que se observe un desplazamiento neto hacia ninguno de los dos lados. Por esto, las reacciones de este tipo no son aplicables a la determinación volumétrica de ácidos y bases, al no cumplir alguna de las condiciones mencionadas en el capítulo anterior. De cualquier forma, esto no representa gran dificultad práctica, pues cuando se trate de determinar un ácido o una base débil, siempre se tiene la facultad de que el reactivo antagonista elegido sea fuerte.

CURVAS DE VALORACION

En el curso de una valoración ácido-base, el pH varía a medida que se va añadiendo el reactivo valorante a la muestra. Cuando se representa el pH frente al volumen de reactivo añadido, o, preferiblemente, frente al porcentaje de ácido o base neutralizado, se tiene la **curva de valoración**, de la que se pueden deducir interesantes conclusiones para juzgar la si una determinada valoración es factible, así como para seleccionar el indicador adecuado.

El trazado de la curva de valoración comprende el cálculo del pH en tres zonas o momentos de la valoración:

- *Antes del punto de equivalencia*, donde existirá exceso de sustancia a valorar.
- *En el punto de equivalencia*.
- *Después del punto de equivalencia*, donde habrá exceso del reactivo valorante.

Acido fuerte y base fuerte

Se mostrará la forma de obtener la curva de valoración numéricamente y a partir de los diagramas log C-pH para la valoración de 100 ml de NaOH 0.100 M con HCl 0.100 M.



Las diferentes especies presentes, así como sus correspondientes concentraciones y el pH en cada caso se indican en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.
Valoración de 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 NaOH [0.1]	1	13
10	1	9 NaOH [$8.1 \cdot 10^{-2}$] + 1 NaCl	1.1	12.9
50	5	5 NaOH [$3.3 \cdot 10^{-2}$] + 5 NaCl	1.5	12.5
90	9	1 NaOH [$5 \cdot 10^{-3}$] + 9 NaCl	2.3	11.7
99	9.9	0.1 NaOH [$5 \cdot 10^{-4}$] + 9.9 NaCl	3.3	10.7
99.9	9.99	0.01 NaOH [$5 \cdot 10^{-5}$] + 9.99 NaCl	4.3	9.7
100	10	10 NaCl	7	7
100.1	10.01	0.01 HCl [$5 \cdot 10^{-5}$] + 10 NaCl		4.3
101	10.1	0.1 HCl [$5 \cdot 10^{-4}$] + 10 NaCl		3.3
110	11	1 HCl [$4.7 \cdot 10^{-3}$] + 10 NaCl		2.3
150	15	5 HCl [0.02] + 10 NaCl		1.7

Los cálculos se han realizado de la siguiente forma:

- **Antes del punto de equivalencia**, el exceso de OH^- determina el pH de la disolución. Así, por ejemplo, cuando se añaden 10 ml de HCl 0.1 M ($10 \times 0.1 = 1$ milimoles de HCl) permanecen en la disolución 9 milimoles de OH^- , en un volumen de 110 ml, lo que implica una concentración de $(9/110) = 8.1 \cdot 10^{-2}$ M, o lo que es lo mismo, un pH de 12.9.
- **En el punto de equivalencia** la cantidad de H^+ añadida es la necesaria para reaccionar con la totalidad de los OH^- , formándose agua. El pH viene definido por la disociación del agua, ya que el cloruro sódico presente no interacciona con ella (no se hidroliza).
- **Después del punto de equivalencia** el exceso de H^+ añadidos es el que define el pH.

La curva de valoración puede obtenerse también directamente a partir del diagrama logarítmico $\log C$ -pH, como se muestra en la Figura 4.1., donde se indica el porcentaje neutralizado en todo momento.

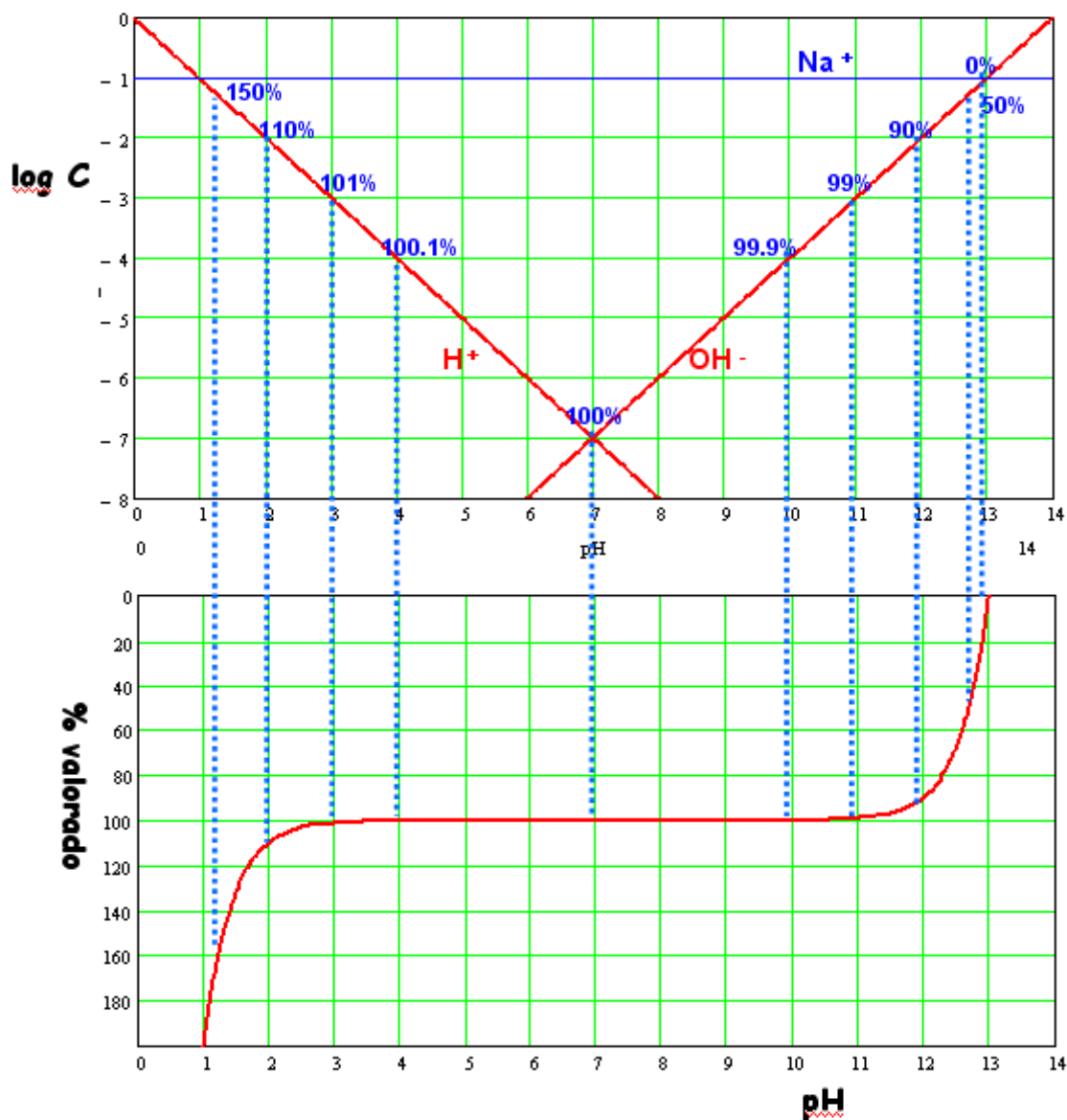


Figura 4.1. Curva de valoración de NaOH 0.1 M con HCl 0.1 M

Según el procedimiento indicado en la Fig 4.1. se obtiene la curva de valoración sin corregir debido a la dilución provocada por la adición del reactivo. La curva corregida se diferencia poco de la teórica, por lo que no se suele efectuar la mencionada corrección. (Ver más adelante)

La curva de valoración de un ácido se obtiene de forma similar. En la figura 4.2. se muestra la curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte obtenida con el programa *Mathcad 14*.

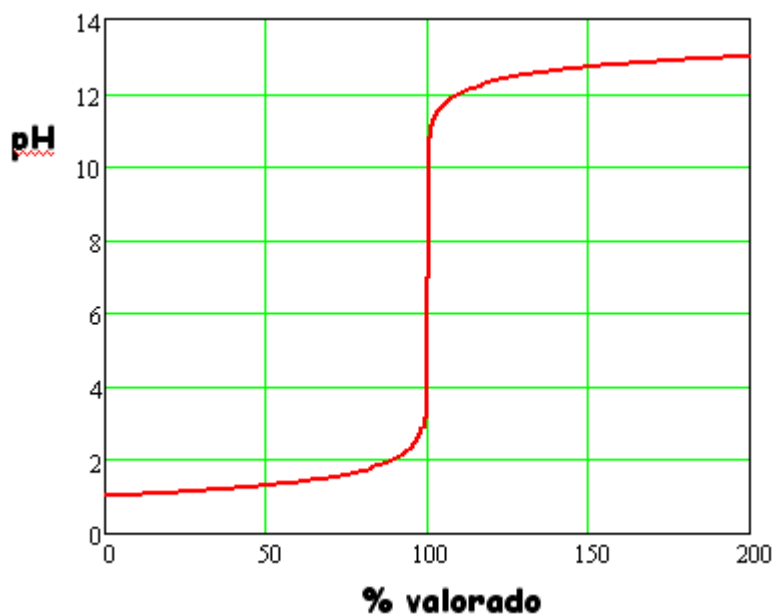


Figura 4.2. Curva de valoración de HCl 0.1 M con NaOH.

Influencia de la concentración

Las curvas de valoración de ácidos y bases fuertes se modifican con la concentración, de forma que al disminuir ésta, los cambios de pH en las proximidades del punto de equivalencia son menos pronunciados, lo cual, como se verá más adelante limita la utilización de indicadores. En la figura 4.3. se muestran las curvas de valoración de NaOH con diferentes concentraciones.

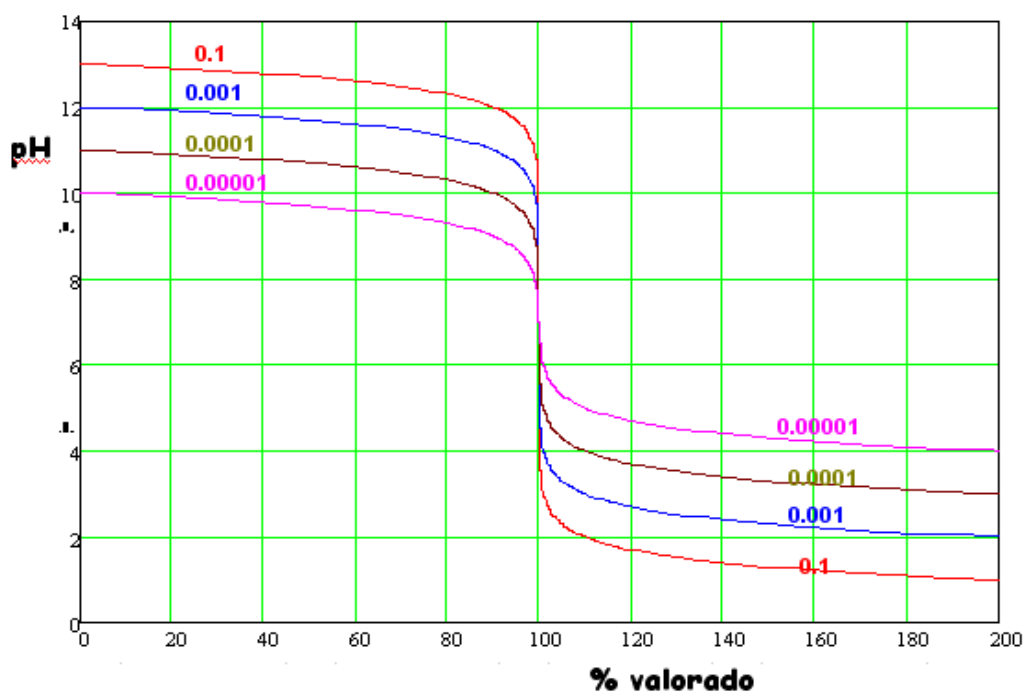


Figura 4.3. Curvas de valoración de NaOH con HCl

Acido débil monoprótico con base fuerte

Se considerará la valoración de 100 ml de ácido acético, HAcO, 0.100 M con NaOH 0.100 M.



Las especies presentes en cada momento y el pH originado se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2.
Valoración de 100 ml de HAcO 0.1 M con NaOH 0.1 M

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

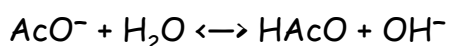
Los valores que figuran en la tabla anterior se han obtenido del modo siguiente:

- *pH inicial.* Se ha considerado únicamente la disociación del ácido, prescindiendo de la del agua.

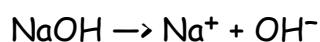
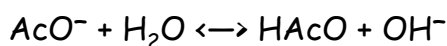
- *Antes del punto de equivalencia.* Desde la primera adición de NaOH hasta el punto de equivalencia se tienen mezclas de HAcO sin reaccionar y Ac⁻ producido en la reacción ácido-base. Se trata de disoluciones tampón, cuyo pH se calcula utilizando la ecuación:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{HAcO}]}$$

- *En el punto de equivalencia,* "todo" el HAcO se ha convertido en AcO⁻. Se tiene una disolución acuosa de una base débil, cuyo pH está determinado por la reacción ("hidrólisis")



- *Después del punto de equivalencia.* Se tiene un exceso de NaOH y AcO⁻. En realidad se originan los procesos:



Es una aproximación satisfactoria considerar que el pH de la disolución se debe únicamente al exceso de NaOH, despreciando la influencia (muy pequeña) de la presencia del AcO⁻.

En la Figura 4.4. se muestra la forma de obtener la curva de valoración directamente a partir del diagrama logarítmico^{*}.

* En la curva representada con color rojo no se ha tenido en cuenta el efecto de la dilución. La corrección por este factor puede realizarse de la forma siguiente: la primera parte de la curva de valoración representa la zona de disoluciones reguladoras, donde el pH depende de la relación [AcO⁻]/[HAcO] y no del volumen, por lo que la curva coincidirá con la teórica. En el punto de equivalencia, el volumen de la disolución será el doble del inicial; la línea del HAcO estará desplazada hacia abajo 0.3 unidades y su intersección con la línea de los OH⁻ corresponderá al pH corregido (del orden de -0.15 unidades). Cuando se hubiera sobrepasado en un 100 % el punto de equivalencia, el volumen de la disolución sería triple del inicial; la línea del AcO⁻ del diagrama tendría por ecuación: $\log [\text{AcO}^-] = -1 - \log 3 \approx -1.5$, por lo que habrá que corregir el pH en -0.5 unidades. Teniendo en cuenta estos cálculos surge la curva corregida (línea de color azul en la Figura 4.4.), que se diferencia muy poco de la teórica y no suele considerarse.

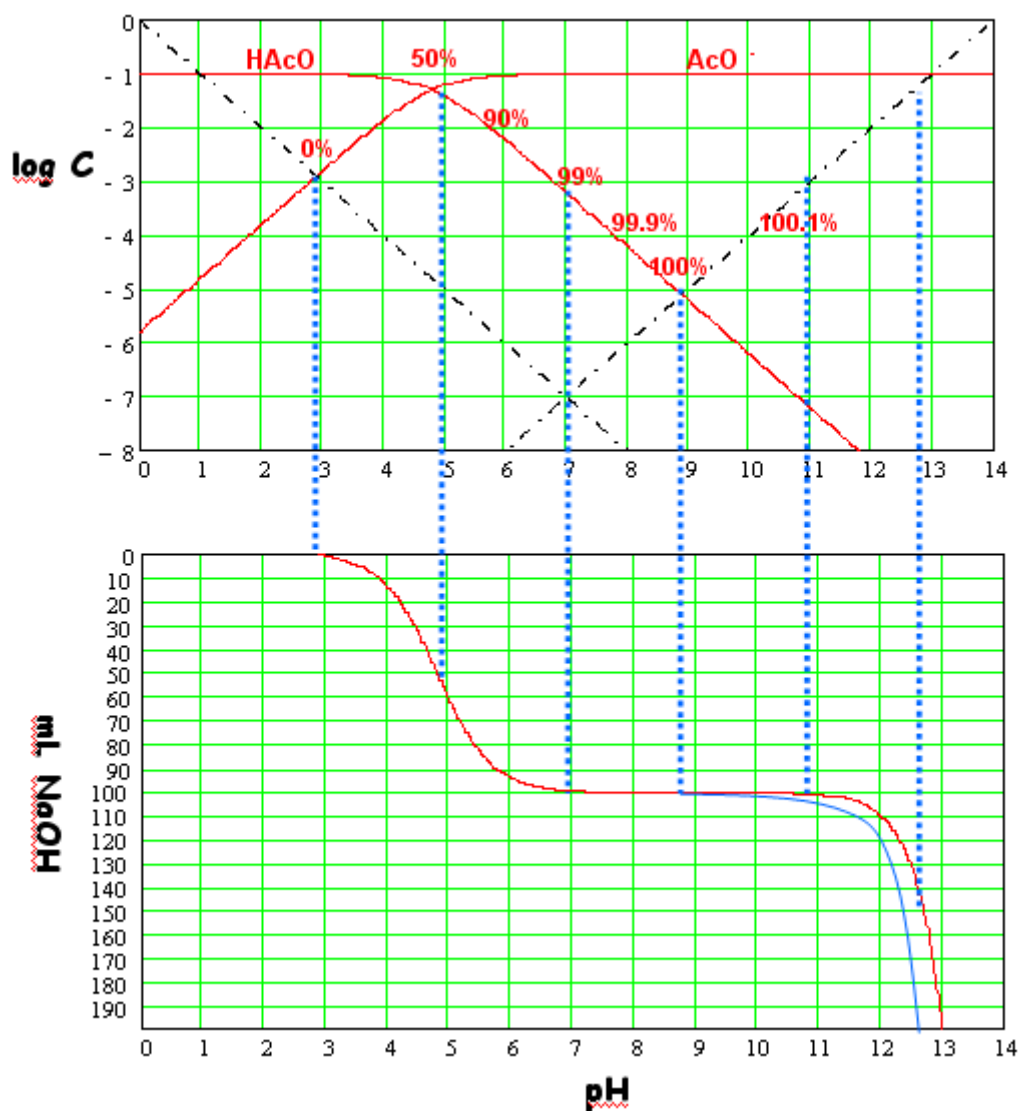


Figura 4.4. Curva de valoración de 100 ml de HAcO 0.1 M con NaOH 0.1 M.

Comparando la figura 4.4. con la figura 4.2., se pueden observar las diferencias siguientes, respecto a la valoración de ácido y base fuertes:

- El pH inicial es mayor, como consecuencia de la debilidad del ácido.
- En los primeros momentos de la valoración el pH aumenta con relativa rapidez.
- En la zona intermedia (10-90 %) la curva es casi lineal (la máxima capacidad reguladora del tampón se observa cuando $\text{pH} = \text{pK}_a = 4.75$).
- En el punto de equivalencia el pH no es 7.

Influencia de la concentración

En la Figura 4.5. se muestra como se modifica la curva de valoración al variar la concentración.

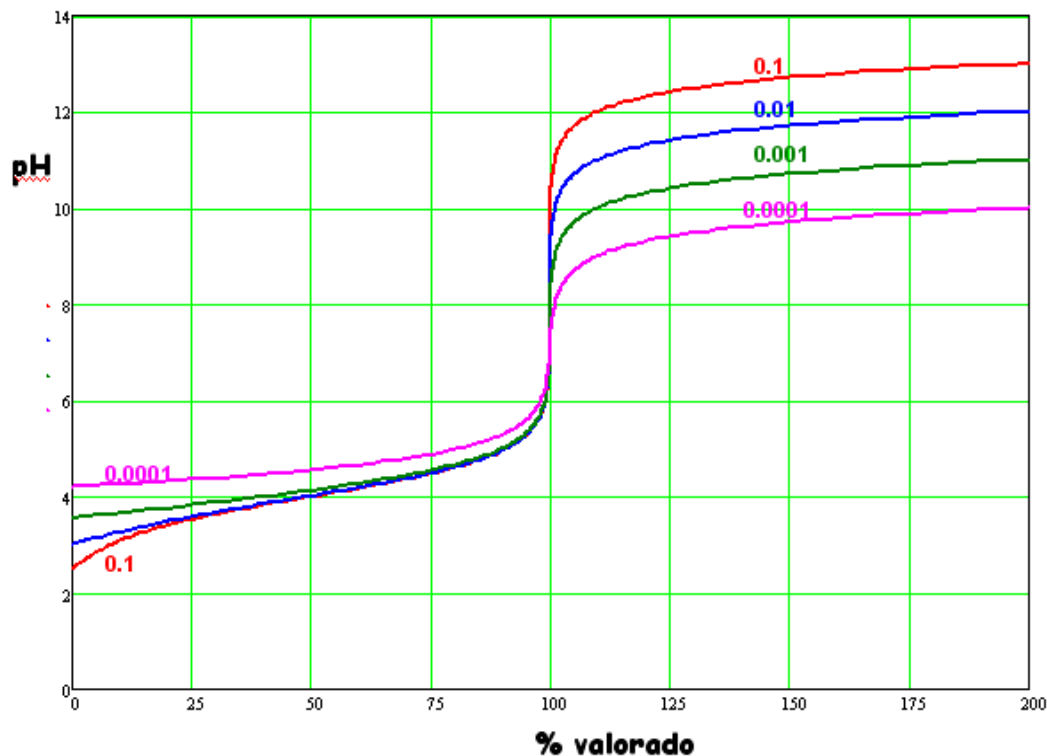


Figura 4.5. Curvas de valoración de HAcO con NaOH

Se observa que al disminuir la concentración,

- a) El pH inicial aumenta ligeramente.
- b) En la zona intermedia (10-90 %) el pH es similar, ya que la relación logarítmica $[AcO^-]/[HAcO]$ no cambia demasiado.
- c) El pH del punto de equivalencia es menor, debido a la menor concentración del anión AcO^- .
- d) Los valores de pH después del punto de equivalencia son menores, por la menor concentración del exceso de base añadido.

Influencia de la fuerza del ácido

La Figura 4.6 ilustra la dependencia de la curva de valoración respecto a la constante de disociación del ácido.

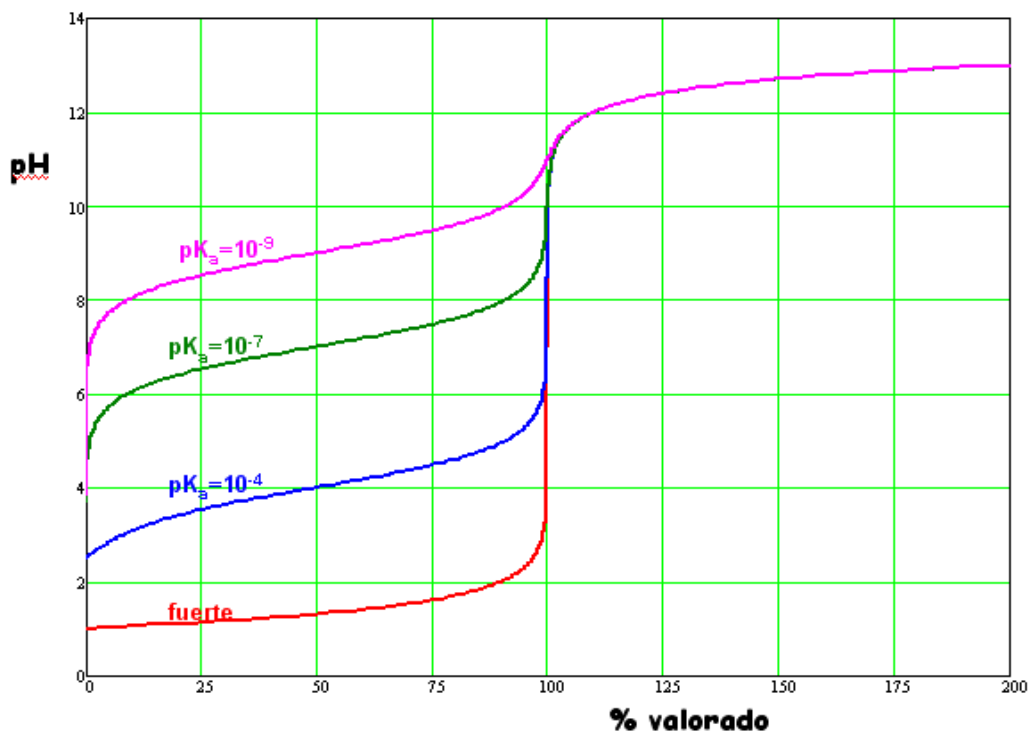


Figura 4.6. Curvas de valoración de ácidos: influencia de la fuerza del ácido

A medida que disminuye la constante de disociación,

- a) El pH inicial es más elevado y el ritmo de variación del pH en los primeros momentos de la valoración es más alto.
- b) La variación de pendiente en las proximidades del punto de equivalencia es más pequeño.
- c) El pH del punto de equivalencia es mayor, como consecuencia de que la "reacción de hidrólisis" del anión se realiza en mayor extensión.

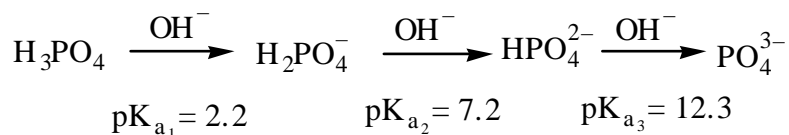
Conclusión importante respecto a la influencia de la concentración y la constante del ácido: **PUEDE LLEGAR A SER INVIABLE LA VALORACIÓN DE UN ÁCIDO (O UNA BASE) CUANDO ES DEMASIADO DÉBIL O ESTÁ DEMASIADO DILUIDO.**

Acido débil poliprótico con base fuerte

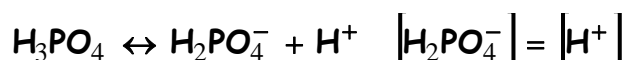
Se considerará la valoración de 100 ml de H_3PO_4 0.1 M con NaOH.

El cálculo del pH en cada punto a lo largo de la curva es muy similar al que se hace para los puntos correspondientes a una especie monoprótica. A continuación se indica muy esquemáticamente la forma de realizar el cálculo,

teniendo en cuenta que existirán tantos puntos de equivalencia como H^+ se neutralicen.



- *Punto inicial.* Teniendo en cuenta los valores de las constantes de disociación del H_3PO_4 , el cálculo de pH se hace considerando únicamente la primera disociación:



- *Antes del primer punto de equivalencia.* Se tienen mezclas de H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$; esto es, disoluciones tampón. Para el caso particular de que ambas concentraciones sean iguales, es decir, cuando se hayan neutralizado el 50 % de los H^+ correspondientes a la primera disociación,

$$pH = pK_{a_1}$$

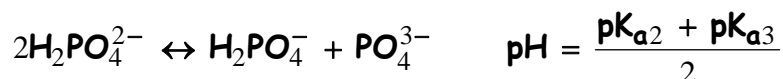
- *En el primer punto de equivalencia.* La especie presente es la sustancia anfótera $H_2PO_4^-$:



El pH en este punto es $pH = (pK_{a_1} + pK_{a_2})/2$

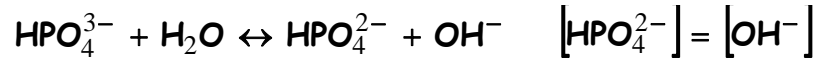
- *Entre el primero y el segundo punto de equivalencia.* De nuevo se obtiene una disolución tampón, constituida por $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} . Cuando se haya neutralizado el 50 % de los H^+ correspondientes a la segunda disociación (150 % desde el principio de la valoración), $pH = pK_{a_2}$

- *En el segundo punto de equivalencia.* Se tiene la especie anfótera HPO_4^{2-} :



- *Entre el segundo y tercer punto de equivalencia.* La disolución tampón está constituida por HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} . Para el 50 % de los H^+ neutralizados, $pH = pK_{a_3}$

- *En el tercer punto de equivalencia.* La disolución contiene la base PO_4^{3-} cuya disociación puede representarse así:



- *Después del tercer punto de equivalencia.* Unicamente es necesario considerar el exceso de NaOH. (En el diagrama, la línea de los OH^-)

En la Figura 4.7. se muestra la curva de valoración obtenida directamente a partir del diagrama logarítmico. Compruébese que se cumplen las premisas anteriormente expuestas para los puntos que se indican.

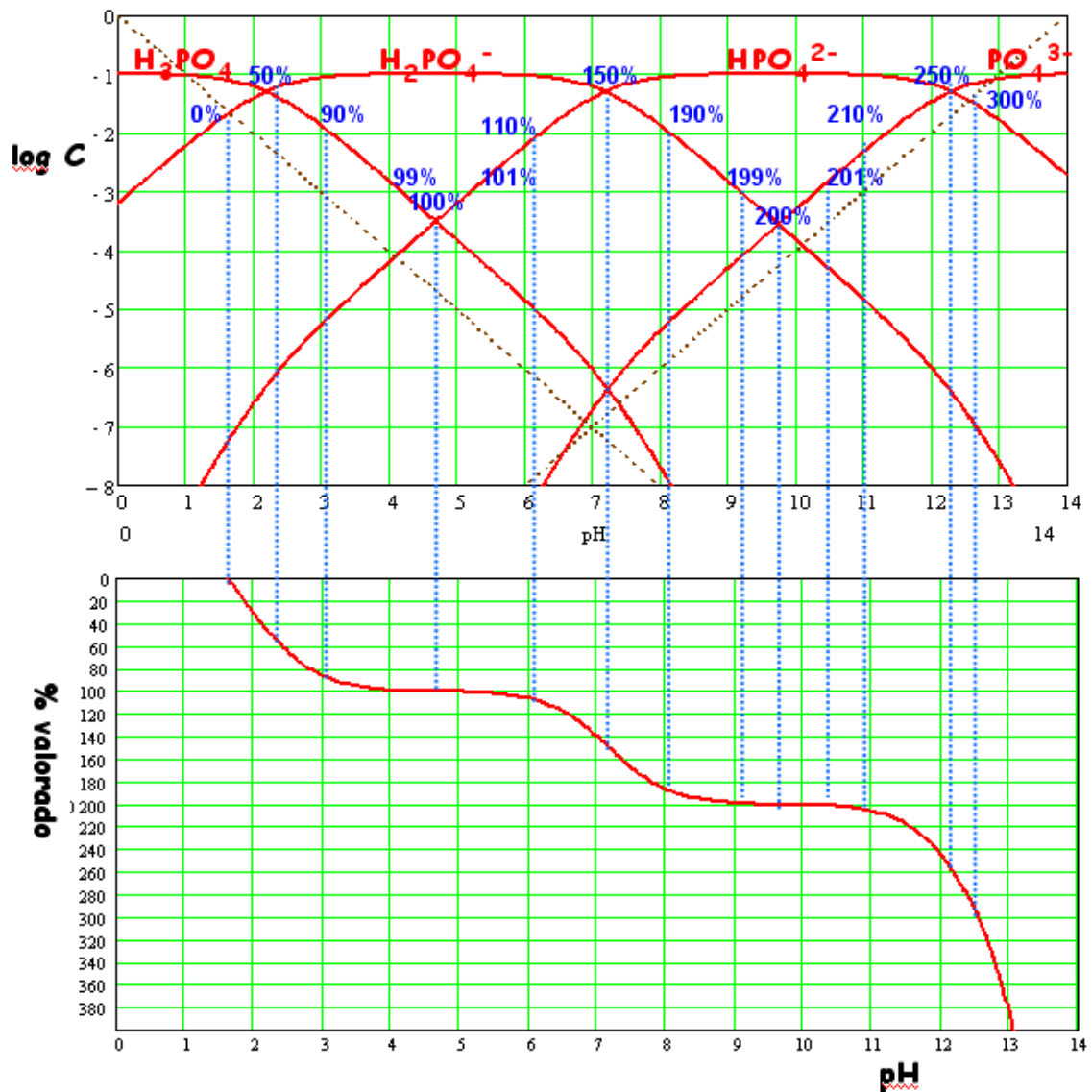


Figura 4.7. Curva de valoración del ácido fosfórico

Las variaciones de pH que se producen en las proximidades de los dos primeros puntos de equivalencia son análogas, mientras que el tercero apenas aparece en la curva de valoración*.

Base débil con ácido fuerte

Se considera la valoración de la base débil R-NH₂ (pK_b=3.4; pK_a=10.6) 0.1 M con HCl 0.1 M.

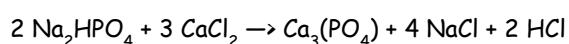


Los valores de pH correspondientes a distintos puntos de la curva de valoración se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3.
Valoración de la base R-NH₂ con HCl

% 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-NH₃⁺	5.8
100.1	Exceso de HCl	4
101		3
110		2
150		1.3

* No es posible valorar hasta el tercer punto de equivalencia, a menos que se elimine el ión PO₄³⁻, lo cual se puede hacer añadiendo un gran exceso de CaCl₂ después de haber alcanzado el segundo punto de equivalencia



En la Figura 4.8. se muestra la curva de valoración obtenida directamente a partir del diagrama logarítmico.

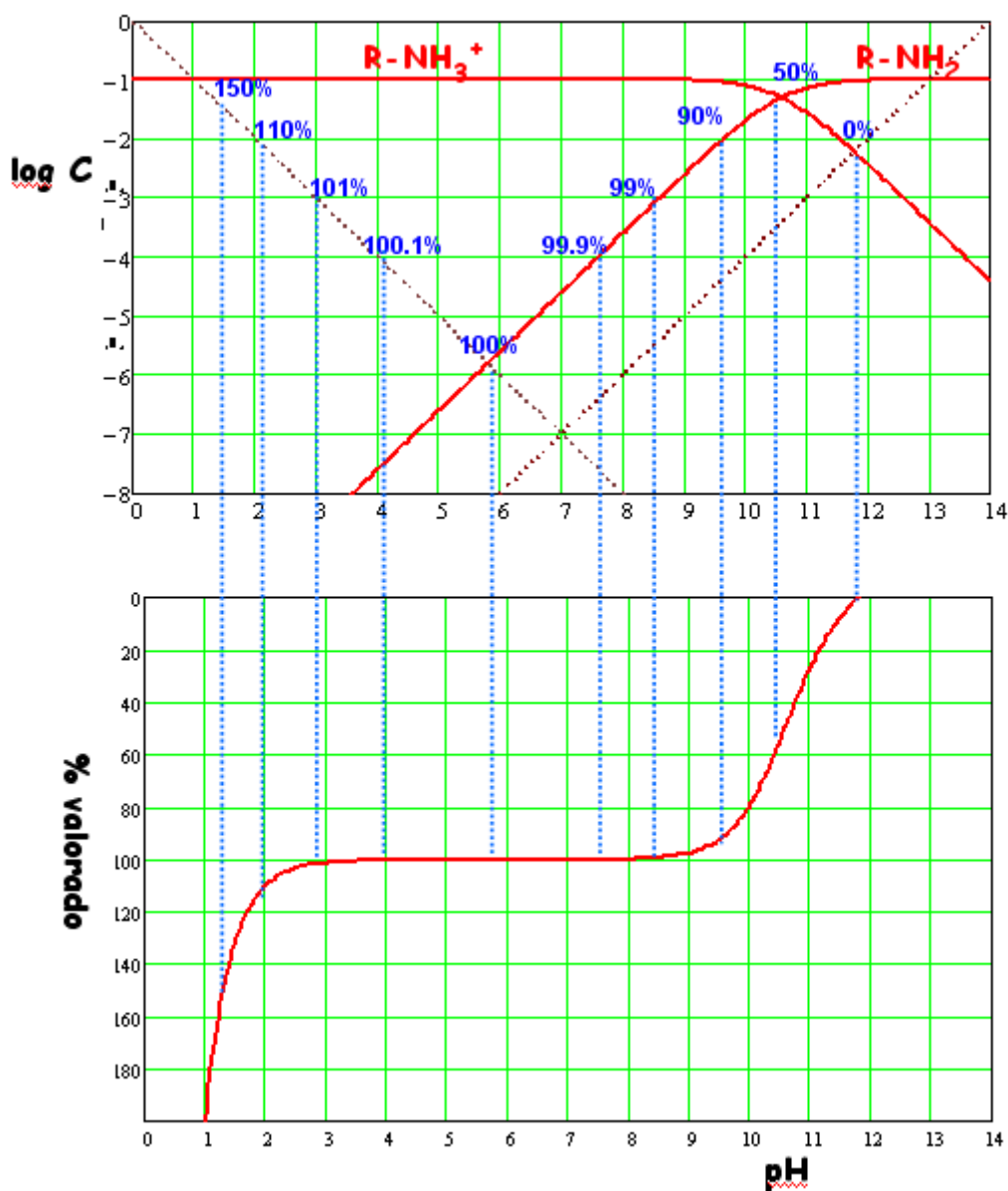


Figura 4.8. Curva de valoración de $R-NH_2$ 0.1 con HCl

Influencia de la concentración y de la fuerza de la base

Análogamente a lo que sucede con los ácidos débiles, la morfología de la curva de valoración depende de la concentración y de la fortaleza de la base. En relación con la concentración, lo más importante reside en que a medida que ésta disminuye, se produce un aumento en el valor del pH correspondiente al punto de equivalencia.

La influencia de la fuerza de la base se pone de manifiesto en la Figura 4.9.

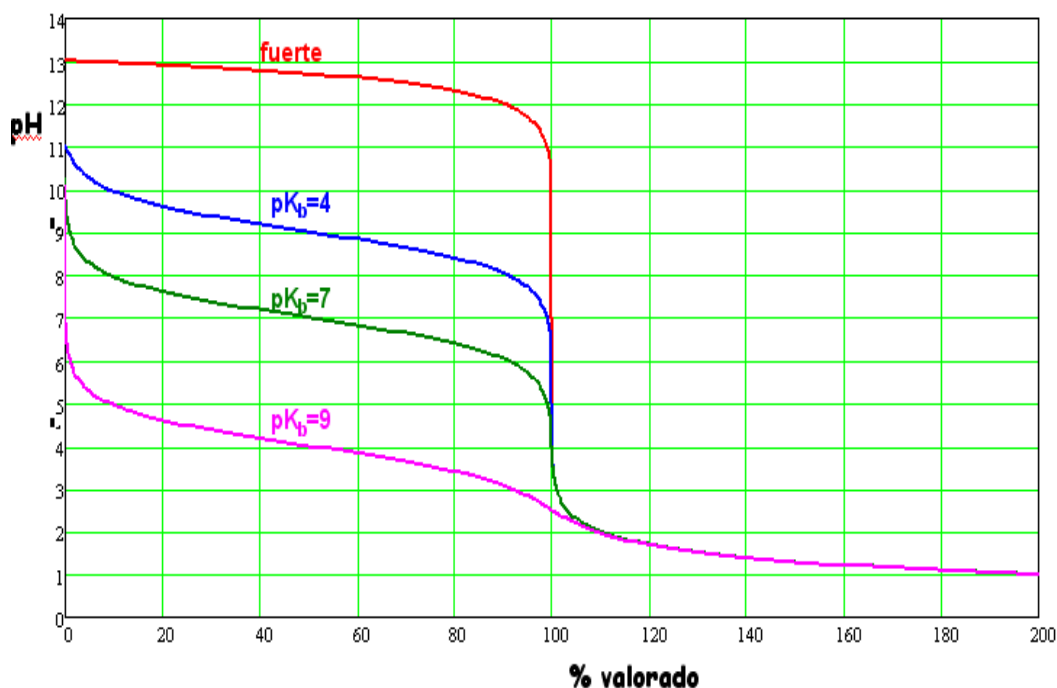
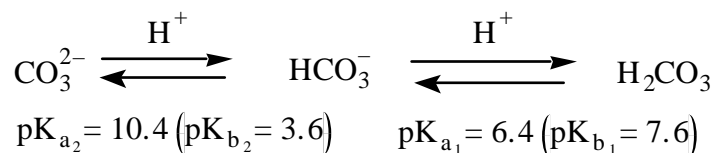


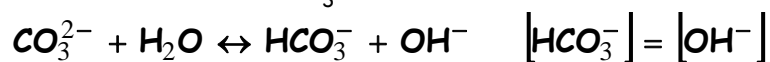
Figura 4.9. Curvas de valoración de bases con HCl

Base débil de sistema poliprótico con ácido fuerte

Se considerará la valoración de carbonato 0.1 M con ácido clorhídrico.

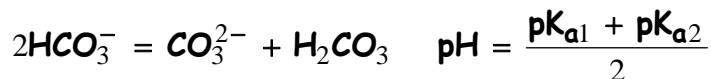


- *Punto inicial.* El cálculo del pH inicial se hace considerando el equilibrio de disociación del CO_3^{2-} :



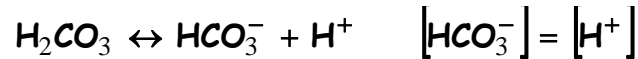
- *Antes del primer punto de equivalencia.* Se tienen mezclas de carbonato y bicarbonato. Cuando las concentraciones de ambas especies sean iguales, $\text{pH} = \text{pK}_{a2}$.

- *En el primer punto de equivalencia.* Todo el carbonato se ha transformado en la especie anfótera HCO_3^-



- *Entre el primero y segundo punto de equivalencia.* En este caso se tienen disoluciones tampón constituidas por mezclas de HCO_3^- y H_2CO_3 . Cuando $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$, $\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a1}$

- *En el segundo punto de equivalencia.* Para calcular el pH en este punto, únicamente es necesario considerar la primera disociación del ácido carbónico



- *Después del segundo punto de equivalencia.* Solamente hay que tener en cuenta los H^+ procedentes del exceso de HCl. (En el diagrama, la línea de los H^+).

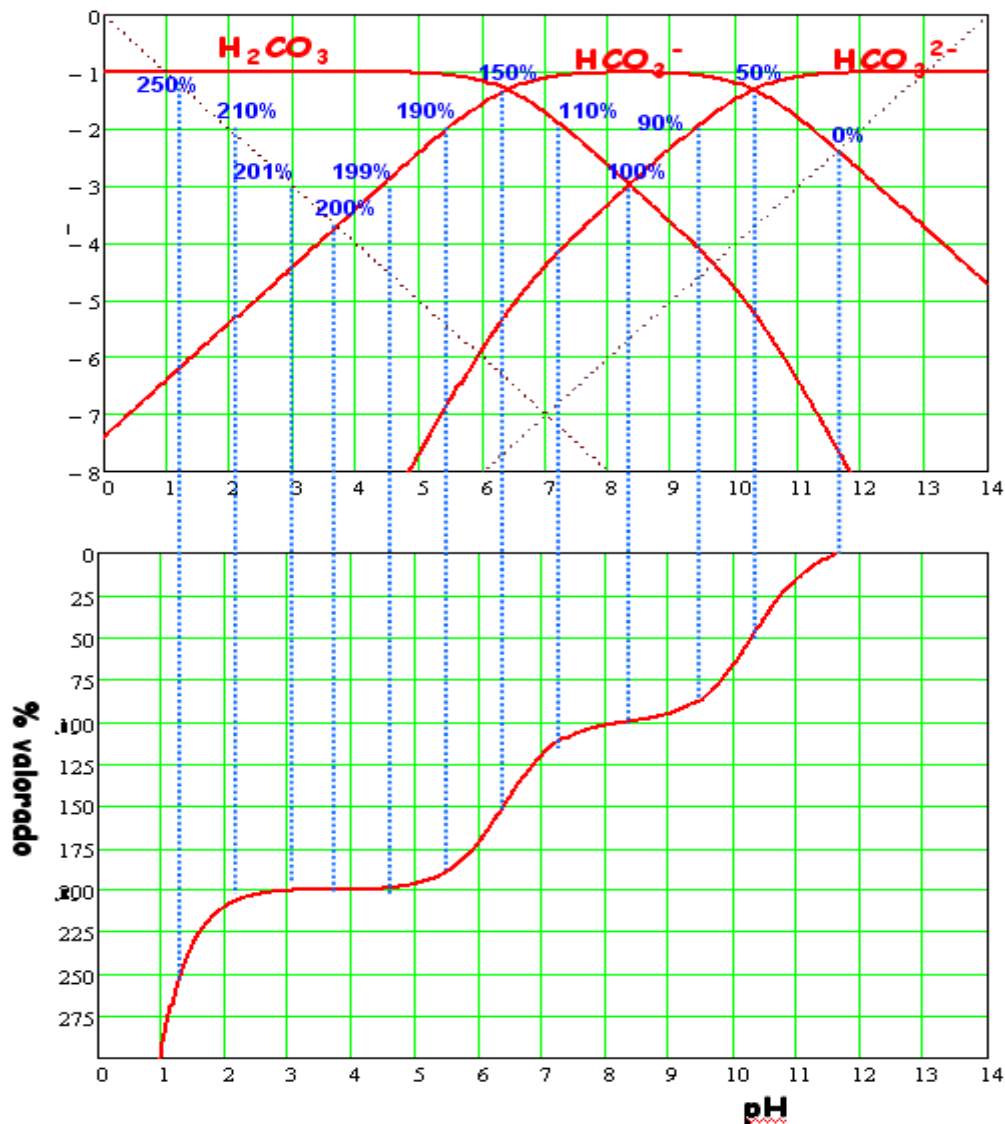
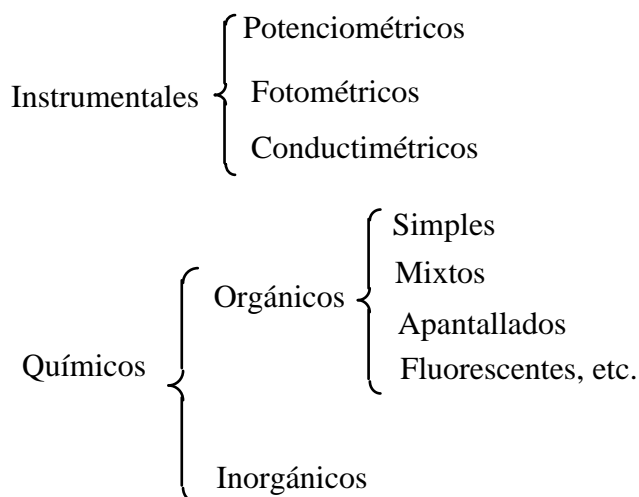


Figura 4.10. Obtención de datos y curva de valoración del CO_3^{2-} .

INDICADORES ACIDO-BASE

Generalmente, las valoraciones ácido-base se utilizan para obtener la composición de una disolución ácida o básica. Para ello es necesario conocer el volumen de reactivo valorante en el punto de equivalencia y con esta finalidad se utilizan diferentes sistemas de indicación, que pueden clasificarse así:



De todos ellos, se hará una breve referencia a los potenciométricos, y se tratarán con mayor extensión los orgánicos coloreados (indicadores ácido-base).

La indicación potenciométrica de la variación de la concentración de H^+ a lo largo de una valoración ácido-base se lleva a cabo con el pH-metro (Fig. 4.11.A.).

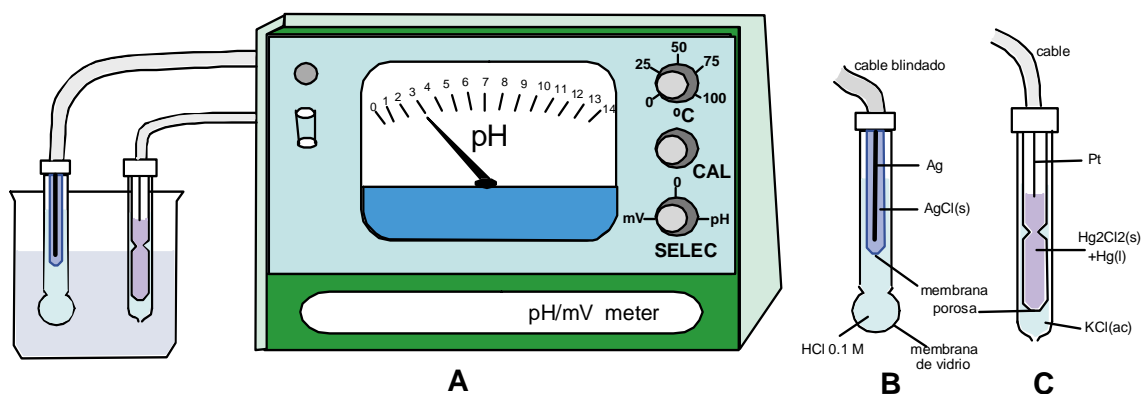
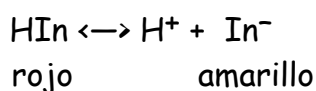


Figura 4.11. pH-metro y electrodos

El pH se determina midiendo la diferencia de potencial que se establece entre dos electrodos en contacto con la disolución*. Uno de ellos se caracteriza por presentar un potencial constante, siendo de los más usados el de calomelanos (nombre vulgar del Hg_2Cl_2) (Fig. 4.11.C.). El potencial que adquiere el otro electrodo es función de la concentración de H^+ . Normalmente se emplea para esta finalidad el electrodo de vidrio (Fig. 4.11.B.), en el cual se establece una diferencia de potencial entre la pared externa e interna de una membrana de vidrio, siendo esta diferencia de potencial función del pH de la disolución.

Indicadores orgánicos coloreados

Los indicadores son compuestos químicos generalmente orgánicos, ácidos o bases débiles que se caracterizan porque en ellos las formas disociada y no disociada presentan distinto color (alguna puede ser incolora). Representando por HIn la forma ácida (por ejemplo, de color rojo) y por In^- la forma básica (por ejemplo, de color amarillo), se tiene el siguiente equilibrio:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}; \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{amarillo}]}{[\text{rojo}]}$$

donde K_a es la constante de disociación del indicador.

Según la ecuación anterior, a cualquier valor de pH están presentes las formas HIn y In^- , o, lo que es lo mismo, se tienen mezclas de colores amarillo y rojo. Sin embargo, el ojo humano tiene una capacidad limitada para percibir cualquiera de los dos colores cuando predomina el otro, de manera que, generalmente cuando la relación $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ sea igual o superior a 10, únicamente se observará el color correspondiente a la forma In^- (amarilla) y cuando la mencionada relación sea igual o inferior a 1/10 solo se observará el color de la forma HIn (rojo):

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + 1 (\text{solo se percibe el color amarillo})$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a - 1 (\text{solo se percibe el color rojo})$$

* Con frecuencia estos dos electrodos se presentan reunidos en uno solo ("electrodo combinado")

Según lo anterior el cambio de color del indicador se *observa* en el intervalo

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

Esta zona de pH en la que se produce el cambio de color se denomina **intervalo de viraje o intervalo de transición** del indicador.

Los límites mencionados de 10 y 1/10 son arbitrarios, dependiendo de la sensibilidad del observador al color y de los colores a observar. Por ello, los intervalos de viraje de muchos indicadores no comprenden el margen exacto de ± 1 unidad respecto al pK_a (tabla 4.4.)

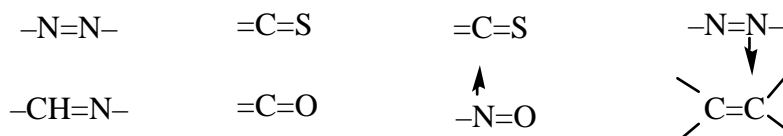
Tabla 4.4.
Indicadores ácido-base

Indicador	color ácido	color básico	intervalo de viraje	pKa
Azul de timol	rojo	amarillo	1.2-2.8	1.65
Anaranjado de metilo	rojo	anaranjado	3.1-4.4	3.4
Verde de bromocresol	amarillo	azul	3.8-5.4	4.9
Rojo de metilo	rojo	amarillo	4.2-6.2	5.0
Azul de bromotimol	amarillo	azul	6.0-7.6	7.3
Rojo de fenol	amarillo	rojo	6.4-8.2	8.0
Fenolftaleína	incoloro	violeta	8.2-9.8	

Relación entre estructura y color

La justificación de los cambios de color de los indicadores puede hacerse mediante la **teoría cromófora**, según la cual dichos cambios de color deben estar acompañados de cambios estructurales en las moléculas orgánicas.

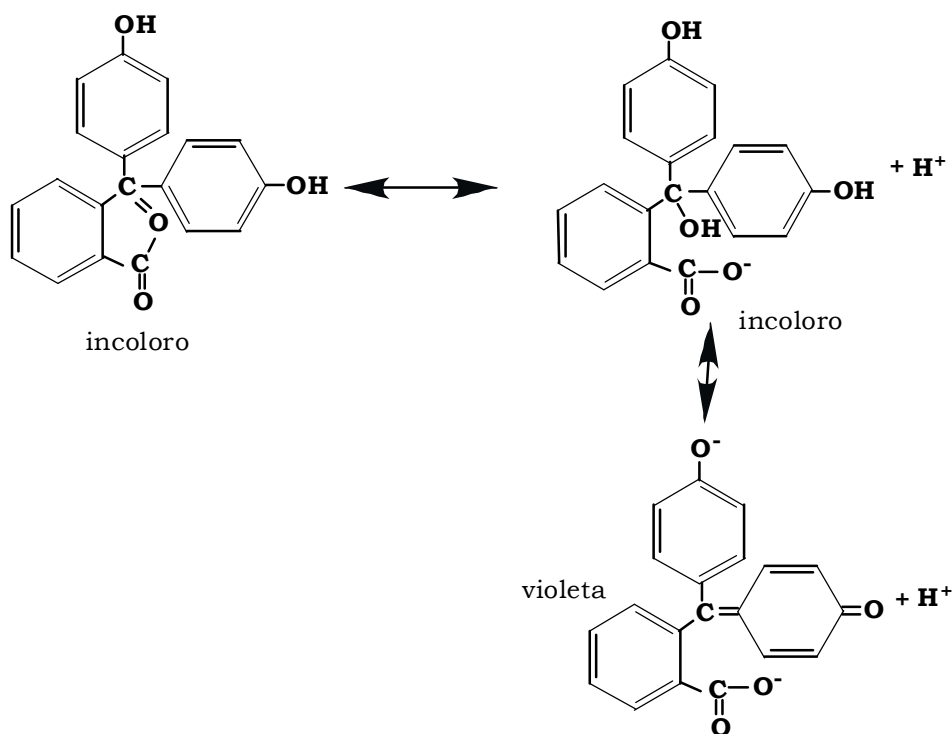
El color de las sustancias se debe a la absorción de radiación visible (longitud de onda comprendida entre 400 y 750 nm) y, en el caso de moléculas orgánicas, esta absorción está ligada a la presencia de determinadas agrupaciones atómicas insaturadas denominados **grupos cromóforos**, algunos de los cuales son:

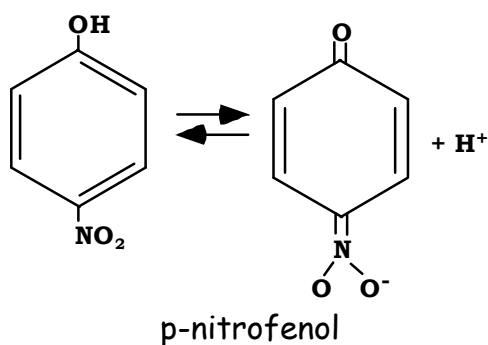


además de los anillos aromáticos con estructura quinoidea.

La influencia de los distintos grupos cromóforos varía de unos a otros. Así, una sustancia es coloreada si contiene alguno de los cuatro primeros grupos cromóforos y un anillo quinónico. Sin embargo, para que una sustancia insaturada presente color, debe contener, al menos, un sistema de seis dobles enlaces conjugados. Generalmente, a medida que crece el número de grupos cromóforos, se incrementa la intensidad de radiación absorbida y el máximo de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores. Un efecto análogo ejercen los denominados **grupos auxocromos**, que son grupos atómicos saturados capaces de reforzar la acción de un grupo cromóforo, aunque de por sí no puedan comunicar color alguno a las moléculas neutras. Algunos de estos grupos son: $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ ó CH_3 .

Como ejemplos se muestran las estructuras de la fenolftaleína y del p-nitrofenol.

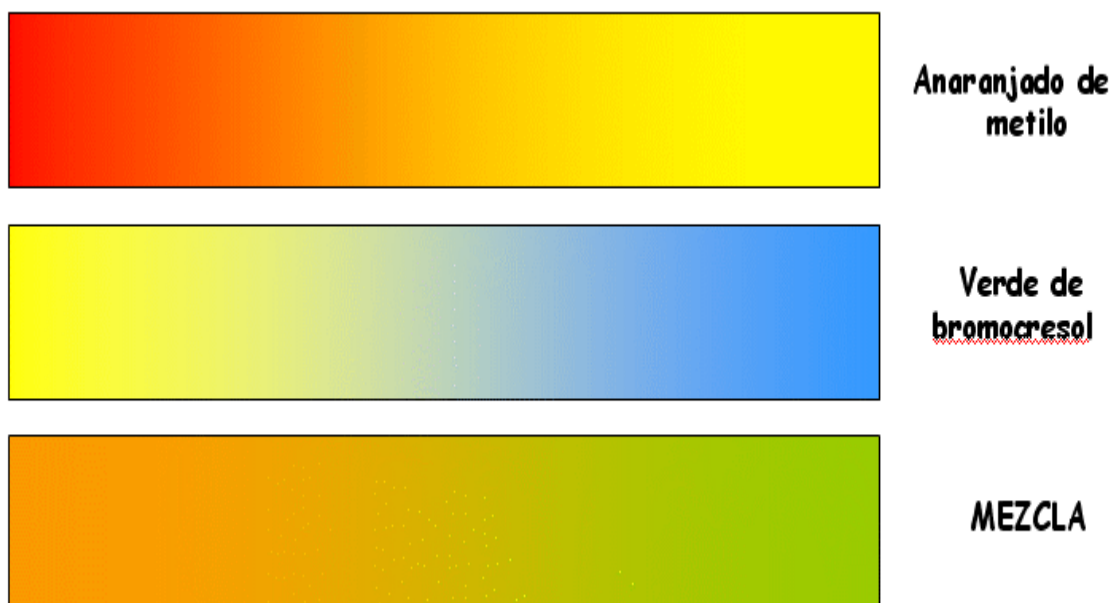




La fenolftaleína es un ácido diprótico (incoloro) que primero se disocia a una forma incolora y, posteriormente, al perder el segundo H^+ da origen a un sistema conjugado de color violeta.

Indicadores mixtos

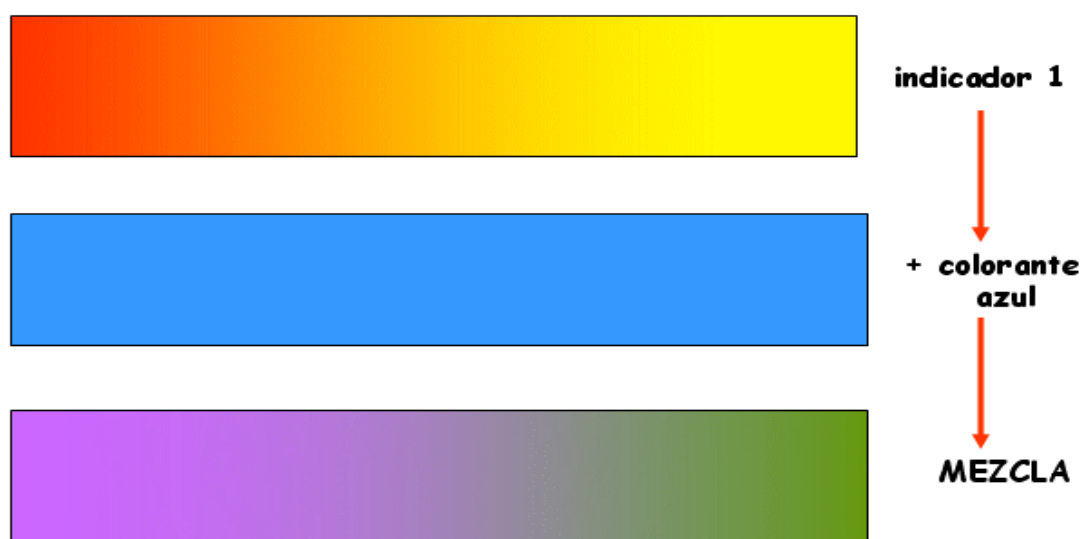
En ocasiones, con objeto de aumentar la nitidez del cambio de color es conveniente utilizar mezclas de indicadores. Así, por ejemplo, cuando se emplean mezclas de anaranjado de metilo y verde de bromocresol, se percibe mucho mejor el cambio de color que cuando se utilizan ambos indicadores individualmente:



Los denominados **indicadores universales** pueden incluirse dentro de los mixtos.

Indicadores apantallados

Son numerosos los indicadores ácido-base cuyas formas coloreadas son amarillo y rojo, con una zona de viraje de color anaranjado, por lo que el cambio de color se percibe con dificultades en disoluciones ligeramente coloreadas. Para paliar esta dificultad se usa en ocasiones una mezcla del indicador con una especie coloreada, generalmente de azul (azul de metileno). De esta manera el cambio de color que tiene lugar al pasar de una a otra forma del indicador es de violeta a verde, como se pone de manifiesto en el esquema siguiente:



La utilización del colorante auxiliar equivale, en cierta medida, a poner una pantalla azul entre el recipiente de valoración y el ojo; de ahí el nombre de indicadores apantallados.

Indicadores fluorescentes

Cuando una especie absorbe radiación electromagnética (por ejemplo, visible o ultravioleta) pasa a un estado activado con un contenido energético superior al que tenía inicialmente. Si el proceso de desactivación se produce de forma que una parte del exceso de energía previamente absorbida se emite en forma de radiación (de mayor longitud de onda que la radiación incidente) y de forma instantánea, se presenta el fenómeno de la fluorescencia, y la sustancia que se comporta de tal manera se denomina fluorescente.

Se conocen muchas sustancias que son fluorescentes a la luz ultravioleta y que experimentan cambios en el comportamiento fluorescente con el pH. Estos cambios pueden consistir en la desaparición de la

fluorescencia al variar el pH (indicadores monofluorescentes) o en el paso de un color a otro como consecuencia del cambio en la longitud de onda de la radiación emitida (indicadores bifluorescentes)..

El empleo de estos indicadores en volumetrías presenta ventajas al valorar disoluciones turbias o coloreadas, como por ejemplo, cuando se trata de determinar directamente la acidez de los vinos tintos. Para la utilización de estos indicadores es preciso trabajar en una cámara oscura, bajo luz ultravioleta y preferiblemente con un recipiente de valoración de cuarzo, ya que muchas radiaciones ultravioletas son absorbidas por el vidrio.

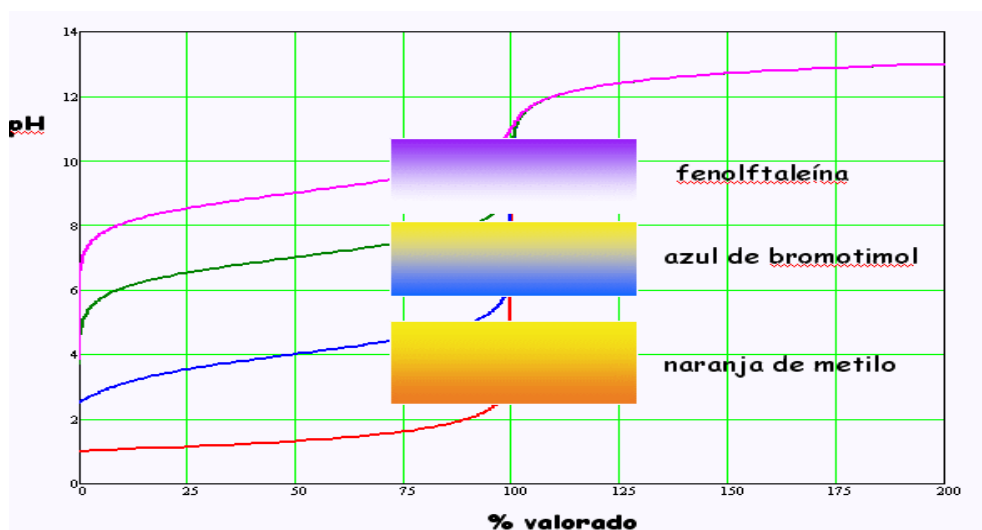
Características que debe reunir un indicador

Para que una sustancia pueda considerarse como un buen indicador debe reunir las siguientes características:

- a) **Color intenso**. Como hay que "valorar" también el propio indicador interesa que la intensidad de las formas coloreadas sea alta, con objeto de que sea necesario utilizar una cantidad muy pequeña de indicador.
- b) El **equilibrio de disociación entre las formas ácida y básica del indicador debe ser reversible**.
- c) Las formas ácida y básica, responsables de los colores observados tienen que ser **estables**.

EMPLEO DE INDICADORES EN VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

En la figura siguiente se muestran tres zonas correspondientes a los intervalos de viraje de los indicadores naranja de metilo, azul de bromotimol y fenolftaleína.



Es evidente que cuando se trate de la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, en concentraciones relativamente altas, cualquiera de los tres indicadores puede utilizarse para la determinación del punto final. Sin embargo, cuando se trate de ácidos débiles, o más diluidos, las opciones para elegir los indicadores son mucho más limitadas.

Algo similar podría aplicarse a la valoración de bases débiles, así como a especies poliprótidas. *Deberá elegirse un indicador que cambie de color en la proximidad del punto de equivalencia.*

ERRORES DE VALORACION

El error de valoración se debe a que no coinciden el punto de equivalencia (momento en que se ha añadido la cantidad de reactivo exactamente equivalente a la de analito) y el punto final (momento en que se da por terminada la valoración porque se ha producido el viraje del indicador).

Se considerarán los siguientes casos:

Valoración de ácido fuerte con base fuerte

Representando por C_a la concentración analítica del ácido y por C_b la cantidad correspondiente de base valorada, en el punto de equivalencia se cumple que $C_a = C_b$. En otros puntos, la diferencia $C_b - C_a$ representa el error, y puede ser positivo o negativo.

Cuando el ácido y la base son fuertes,

$$C_a = [H^+] \text{ y } C_b = [OH^-]$$

y en el punto final, $C_b - C_a = [OH^-]_{P.F.} - [H^+]_{P.F.}$

El error relativo será,

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

Como el error de valoración depende del indicador, los errores que se obtienen cuando se usa fenolftaleína y anaranjado de metilo, para C_a inicial de 0.1 M, son los siguientes:

Fenolftaleína. Al valorar un ácido con una base, el viraje de la fenolftaleína se produce a $\text{pH}=9.8$, por lo que $[\text{OH}^-]_{\text{P.F.}} = 10^{-4.2}$ y, en consecuencia, para una C_a inicial de 0.1 M,

$$\epsilon_r = \frac{10^{-4.2} - 10^{-9.8}}{0.1} \cdot 100 = 0.06\%$$

Anaranjado de metilo. El color amarillo aparece a $\text{pH}=4.4$, y, en consecuencia,

$$\epsilon_r = \frac{10^{-9.6} - 10^{-4.4}}{0.1} \cdot 100 = -0.04\%$$

Estos errores, evidentemente, son despreciables. Se deduce que cuando se trata de ácidos 0.1 M cualquier indicador con intervalo de viraje comprendido entre 4 y 10 es adecuado para detectar el punto final de la valoración. Este margen se estrecha al disminuir la concentración, según se indica a continuación:

<i>$[\text{Acido}]_{\text{inicial}}$</i>	<i>Margen de pH</i>
10^{-1}	4 — 10
10^{-2}	5 — 9
10^{-3}	6 — 8
-----	-----
-----	-----
10^{-4}	7

Se observa que la valoración de disoluciones 10^{-4} M es prácticamente inviable.

Valoración de base fuerte con ácido fuerte

En este caso se obtienen resultados análogos al caso anterior en lo referente a concentraciones de base y margen de pH utilizable para la selección de los indicadores adecuados.

con fenolftaleína:

$$\epsilon_r = \frac{10^{-8.2} - 10^{-5.8}}{0.1} \cdot 100 = -0.02\%$$

con naranja de metilo:

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

Valoración de ácido débil con base fuerte

Considérese la valoración de HAcO 0.1 M con NaOH. En este caso se tiene que,

$$C_a = [\text{HAcO}] + [\text{AcO}^-]$$

$$C_b = [\text{AcO}^-] + [\text{OH}^-]$$

y en el punto final,

$$C_b - C_a = [\text{AcO}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{HAcO}] - [\text{AcO}^-] = [\text{OH}]_{\text{P.F.}} - [\text{HAcO}]_{\text{P.F.}}$$

El error relativo es,

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

Cuando se utiliza fenolftaleína el viraje se produce a pH=9.8 ($[\text{OH}^-]=10^{-4.2}$) y a ese valor de pH, $[\text{HAc}]=10^{-6}$, según se puede observar directamente del diagrama de la Figura 6.3.

El error es,

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

Si se emplea anaranjado de metilo, el error es,

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

de donde se deduce lo inadecuado de este indicador.

Análogamente a lo que sucedía cuando el ácido y la base eran fuertes, el margen de pH disponible depende de la concentración,

<i>[Acido]_{inicial}</i>	<i>Margen de pH</i>
10^{-1}	7.8 — 10
10^{-2}	7.8 — 9
10^{-3}	≈ 9

Los márgenes de pH indicados en la tabla anterior se modifican al hacerlo la constante del ácido débil a valorar. De forma general, puede concluirse que la valoración, en principio, es factible si el producto de la concentración del ácido a valorar por su constante de disociación es mayor que 10^{-8} .

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

Valoración de base débil con ácido fuerte

Razonando de forma análoga al caso anterior, los errores que se obtienen al utilizar los indicadores siguientes, son:

fenolftaleína = -3.1 %

rojo de metilo = 0.06 %

anaranjado de metilo = 1 %

Los márgenes de pH disponibles en orden a la selección del indicador, para la valoración de amoníaco son:

<i>[Base]_{inicial}</i>	<i>Margen de pH</i>
10^{-1}	7.6 — 4
10^{-2}	7.6 — 5
10^{-3}	7.6 — 6

Considerando también la fuerza de la base, la valoración es factible cuando

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

Errores debidos al ácido carbónico

La presencia de CO_2 en la atmósfera es una fuente de error potencial en las volumetrías ácido-base, sobre todo cuando se trabaja con disoluciones alcalinas. Es difícil encontrar NaOH en forma sólida o en disolución que no contenga algo de carbonato. El error que se comete debido a la presencia de esta especie depende del grado de carbonatación de la disolución alcalina y del indicador empleado. En este sentido, cuanto mayor sea el pH al que se produzca el viraje del indicador, mayor es el error cometido. Así, con fenolftaleína, el carbonato eventualmente presente queda como bicarbonato y el error que se comete por esta causa coincide con el contenido del mismo (Si el NaOH está carbonatado un 3 %, el error es de 3 %). Sin embargo, con indicadores cuyo viraje tenga lugar a valores de pH inferiores a 4, el error es nulo, ya que en esas condiciones el CO_3^{2-} estará como H_2CO_3 y no consumirá reactivo.

DISOLUCIONES PATRON: PREPARACION Y NORMALIZACION

Los solutos utilizados como reactivos para la determinación volumétrica de ácidos y bases deben presentar las características siguientes:

a) *Ácidos y bases fuertes.* Como se indicó anteriormente, los ácidos fuertes pueden valorarse fácilmente con bases fuertes. Los ácidos débiles también se valoran con bases fuertes, pero es preciso tener mayor cuidado en la elección del indicador, mientras que si se utilizaran bases débiles como reactivos, la localización del punto final podría ser muy problemática en algunas ocasiones.

Análogamente, para la determinación de bases, los reactivos valorantes deben ser ácidos fuertes.

b) *Solubles y formar sales solubles* con un gran número de sustancias. Es necesario evitar que la aparición de cualquier precipitado en el curso de una valoración, que pueda perturbar la observación del punto final, o provocar la adsorción del indicador utilizado.

c) **Estables.** Los reactivos empleados deben ser lo suficientemente estables para que no den origen a reacciones redox con especies que puedan estar presentes, tales como materia orgánica, gases de la atmósfera, o los propios indicadores. Asimismo, su volatilidad debe ser pequeña para evitar que se pierdan cantidades apreciables de los mismos durante su manejo.

Para la preparación de las disoluciones patrón es conveniente utilizar agua destilada exenta de CO_2 , lo cual se puede conseguir fácilmente hirviéndola durante unos minutos, o bien haciendo burbujear aire previamente purificado.

A continuación se indican de forma esquemática las características más peculiares de algunas sustancias empleadas como reactivos en volumetrías ácido-base:

ACIDOS

Acido clorhídrico

Se presenta en el comercio en forma de disolución al 36 % (d=1.80 g/ml) .

Ventajas: muy soluble en agua, así como también la mayor parte de los cloruros. Barato.

Inconvenientes: No es patrón primario*. Es relativamente volátil. (Sin embargo, las disoluciones de concentración 0.1 M pueden hervirse durante 1 hora sin pérdida apreciable del ácido).

Acido sulfúrico

El producto comercial contiene 96 % de H_2SO_4 ($\approx 18\text{M}$)

Ventajas: Más fijo que el ácido clorhídrico.

Inconvenientes: Forma mayor cantidad de sales insolubles que el HCl. No es patrón primario**.

* Sus disoluciones forman una mezcla azeotrópica que puede usarse para preparar disoluciones. La composición de la mezcla azeotrópica es función de la presión a la que se hace la destilación. El método es bastante laborioso y la exactitud no es mayor del 4 ‰.

** La concentración de las disoluciones de H_2SO_4 con una riqueza de 32 al 39 % en peso puede conocerse "exactamente" a partir de su densidad mediante una ecuación sencilla. Estas disoluciones son estables por lo menos durante seis meses, prácticamente no higroscópicas y pueden usarse para preparar disoluciones patrón directamente.

Acido perclórico

Ventajas: Muy estable. Muy fijo. No forma complejos. Muy fuerte.

Inconvenientes: No es patrón primario. Sus sales potásicas y amónicas son poco solubles. Es caro.

(Este ácido es especialmente adecuado para las valoraciones en disolventes no acuosos).

Acido nítrico

Muy poco usado, debido a su carácter oxidante (sobre todo en caliente), a su volatilidad y a que no es patrón primario.

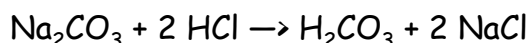
Acido oxálico

A pesar de que no es un ácido fuerte, tiene la ventaja de que su disolución patrón puede prepararse por pesada directa a partir de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólido. Por ello se utiliza en ocasiones para la valoración de bases fuertes.

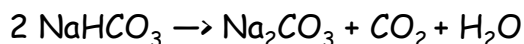
Patrones primarios usados para normalizar ácidos

Carbonato sódico

La valoración de ácidos con carbonato sódico se lleva siempre hasta ácido carbónico utilizando el indicador apropiado, como anaranjado de metilo.



Usualmente el carbonato sódico está impurificado con NaHCO_3 . Este inconveniente se soluciona por tratamiento a 270 -300 °C hasta peso constante, con lo que tiene lugar la reacción,

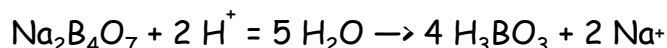


Es necesario mantener la temperatura entre los límites indicados, ya que si no se llega a 270 °C, la transformación no es completa, y si se rebasan los 300°C, se forma algo de Na_2O .

Otro inconveniente que presenta el Na_2CO_3 es que su peso equivalente es pequeño. Por ello, la cantidad pesada no será inferior a 0.2 g., y el volumen de ácido consumido en la valoración no debe ser inferior a 40 ml.

Borax

El tetraborato sódico decahidratado (borax), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, reacciona con ácidos fuertes según la ecuación,

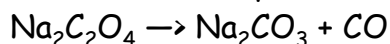


utilizando anaranjado de metilo como indicador para detectar el punto final. El ácido bórico originado no es volátil y está presente al final de la valoración.

El borax tiene la ventaja sobre el carbonato sódico de su mayor peso equivalente y de que no es higroscópico. Sin embargo, tiene el inconveniente de presentar cierta dificultad para obtener el hidrato de composición definida.

Oxalato sódico

El oxalato sódico, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, presenta las ventajas de no ser higroscópico ni contener agua de cristalización. Se transforma en carbonato sódico por calentamiento hasta fusión incipiente,

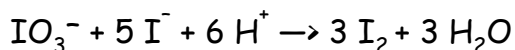


El Na_2CO_3 formado se utiliza para valorar ácidos.

(El oxalato sódico se utiliza también para valorar permanganato).

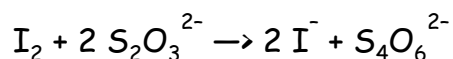
Yodato potásico

La utilización del yodato potásico para valorar ácidos se basa en que la reacción



se produce estequiométricamente a valores de pH inferiores a 7.

Si a una disolución neutra de yodato se añade un exceso de yoduro y de tiosulfato, y entonces se valora con un ácido, los H^+ son consumidos hasta que todo el yodato se ha reducido a I_2 , el cual reacciona con tiosulfato



La disolución permanece neutra porque el ácido tetratiónico es fuerte y además, se mantiene incolora. Cuando se consume todo el yodato, cualquier exceso adicional de ácido produce una variación brusca en el pH y puede detectarse con un indicador.

BASES

Hidróxido sódico

Es la sustancia más empleada.

Ventajas: Base fuerte, muy soluble en agua, así como casi todas las sales sódicas. Barato.

Inconvenientes: Higroscópico (delicuescente). Absorbe CO_2 carbonatándose:



(El proceso de carbonatación de disoluciones alcalinas no modifica el número de equivalentes, ya que $2 \text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$. Sin embargo, el problema se presenta en relación con el indicador, pues como ya se indicó, el pH del punto de equivalencia es diferente para el NaOH y para el Na_2CO_3).

Hidróxido bórico

Ventajas: Base fuerte. La principal ventaja es que su disolución está siempre exenta de carbonato. Cuando se disuelve en agua el producto sólido, el CO_2 presente precipita en forma de BaCO_3 , que se separa por filtración. Si una disolución ya preparada absorbe CO_2 , se origina un enturbiamiento, que indica la necesidad de filtrarla y valorarla de nuevo.

Inconvenientes: La mayor parte de las sales de bario son insolubles en agua y en disoluciones alcalinas.

Preparación y conservación de disoluciones de NaOH

Un procedimiento rápido para preparar disoluciones de NaOH puede ser el siguiente*:

Pesar una cantidad de lentejas que sea un 50 % superior al teórico, lavándolas con varias porciones de agua para disolver el eventual recubrimiento de carbonatos y disolver el resto en el volumen necesario de agua exenta de carbónico. Finalmente valorar la disolución.

Las disoluciones de hidróxido sódico (y las alcalinas en general) deben **conservarse** en botellas de polietileno, debido al ataque del vidrio. Por el mismo motivo, debe reducirse todo lo posible el tiempo de permanencia en las buretas.

En cuanto a la absorción de CO_2 atmosférico, una corta exposición a la atmósfera no es muy peligrosa, al menos si la temperatura de la disolución no difiere mucho de la del ambiente**, de forma que en el transvase a la bureta puede despreciarse la contaminación por el CO_2 . No obstante, pueden utilizarse dispositivos de protección como el indicado en la Figura 4.12.

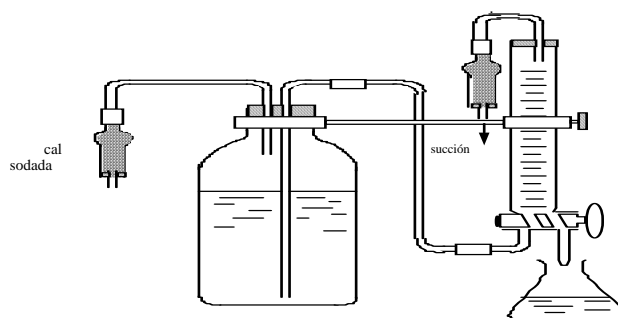


Figura 4.12. Dispositivo para la conservación y manejo de disoluciones alcalinas

* Para preparar disoluciones rigurosamente exentas de carbonato pueden utilizarse los siguientes procedimientos:

a) Reacción de sodio con agua: $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$. Como la reacción es muy violenta se opera en presencia de éter. El sodio se suspende en la capa etérea y va reaccionando lentamente con el agua.

b) Electrólisis de una disolución de NaCl con cátodo de mercurio y ánodo de platino. Se obtiene así una amalgama de sodio que una vez separada de la disolución de NaCl se descompone por el agua, originándose NaOH. Midiendo la cantidad de electricidad empleada en la electrólisis se puede saber el sodio producido. El método es muy tedioso, pues la electrólisis requiere varias horas, y la descomposición de la amalgama varios días.

c) Un procedimiento cómodo y rápido consiste en pasar una disolución de NaCl sobre una resina aniónica, donde tiene lugar el proceso: $\text{R-OH} + \text{Na}^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{R-Cl} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

** La velocidad de absorción de CO_2 aumenta el 60 % manteniendo las disoluciones a 70-75 °C.

Patrones primarios para normalizar bases

Hidrógeno-ftalato potásico (biftalato potásico)

El biftalato potásico, $C_6H_4(COOH)COOK$, se puede preparar fácilmente en forma pura y anhidra. El secado se lleva a cabo a 110-125 °C, pues a temperaturas superiores se transforma parcialmente en anhídrido, que es relativamente volátil.

La sustancia no es higroscópica y tiene un peso equivalente alto (204.23).

Como es un ácido débil ($pK_a=5.5$), el punto final de la reacción de neutralización con bases se detecta con fenolftaleína.

Acido oxálico

Se obtiene cristalizado con dos moléculas de agua, $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$. Para eliminar el agua ocluida que pueda contener se calienta o se pone en un desecador sobre ácido sulfúrico a 60 °C, con lo que se pierde también el agua de cristalización. Para rehidratarlo se expone al aire o, preferiblemente, se mantiene en un desecador sobre bromuro sódico deliquescente hasta peso constante.

En volumetrías ácido-base siempre se valora como ácido diprótico, con fenolftaleína como indicador.

Acido benzoico

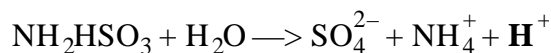
Tiene el inconveniente de que es una sustancia muy ligera y voluminosa, por lo que es difícil de manipular durante la pesada ("vuela"). Por ello se recomienda fundirlo en cápsula de platino, dejar enfriar y trituirarlo en un mortero de ágata.

Para la valoración de bases, se disuelve la cantidad pesada en unos mililitros de alcohol, que ha sido previamente neutralizado con un álcali en presencia de fenolftaleína, se diluye con agua y con la disolución así obtenida se valora la base empleando el mismo indicador.

El **ácido trinitrobenzoico** tiene en peso equivalente mayor, es cristalino, no higroscópico, bastante fuerte y el propio ácido actúa de indicador al cambiar a rojo en el punto final.

Acido sulfámico

Es un sólido cristalino, no higroscópico, que interacciona con el agua según la reacción



Como es un ácido fuerte, puede usarse rojo de metilo para indicar el punto final de la valoración de bases.

APLICACIONES ANALITICAS

Las aplicaciones de las volumetrías ácido-base son tan numerosas y variadas que no es posible hacer un estudio exhaustivo de todas ellas. Se extienden a todos los campos de la Química y de la industria química, así como a Ciencias más o menos afines, como Biología, Medicina, etc. Por ello, únicamente se citarán algunas aplicaciones seleccionadas en orden a su interés práctico.

1. Determinación de la acidez

La acidez de una sustancia se determina por valoración con una base de concentración conocida, teniendo en cuenta lo siguiente:

- Si se trata de ácidos débiles, cuyas constantes de disociación sean mayores que 10^{-6} , se utiliza NaOH 0.1 M como reactivo valorante, con fenolftaleína como indicador.
- Cuando no se conoce la naturaleza del ácido a valorar, se usa siempre fenolftaleína como indicador, por si el ácido fuera débil.
- Los ácidos muy débiles (cianhídrico, bórico, fenol, etc.) no se pueden determinar por valoración directa utilizando indicadores coloreados. (Existen métodos especiales para mucho de ellos que se comentarán posteriormente).
- Los ácidos polipróticos se pueden valorar con una base fuerte, y si hay suficiente diferencia entre los valores de sus constantes es posible valorar separadamente las distintas formas.

Ejemplo: Determinación de la acidez total del vinagre.

"Tomar con una pipeta 25.0 ml de vinagre, ponerlos en un matraz aforado de 250 ml, enrasar con agua y mezclar. Tomar ahora 25.0 ml de esta

disolución diluida, transferirlos a un erlenmeyer, añadir 3 gotas de disolución de fenolftaleína y valorar con disolución de NaOH 0.1 M. Expresar el resultado en gramos de ácido acético por 100 ml de vinagre."

2. Acidez libre en disoluciones de metales pesados

La mayor parte de las disoluciones ácidas que contienen metales pesados no se pueden valorar directamente con una base porque se produce la precipitación del metal como hidróxido o sal básica. Para evitar esto, se puede recurrir al enmascaramiento del metal por formación de complejos. Así, el Fe^{3+} se puede enmascarar con tartrato o el Al^{3+} con fluoruro.

3. Determinación de la alcalinidad

Análogamente a lo indicado para la acidez, hay que tener en cuenta si se trata de una base fuerte, débil o muy débil. En cualquier caso, como reactivo valorante siempre hay que utilizar un ácido fuerte.

- Si se trata de bases fuertes, la elección del indicador no presenta dificultades, sobre todo si las disoluciones son relativamente concentradas.
- Cuando la base es débil, es necesario utilizar un indicador con intervalo de viraje en la zona ácida, tal como el anaranjado de metilo.
- Si la base es excesivamente débil ($K < 10^{-8}$) no puede valorarse al no tener lugar un cambio de pH suficientemente brusco en las proximidades del punto de equivalencia.

Al valorar sustancias o disoluciones alcalinas hay que tener en cuenta siempre la posibilidad de que puedan estar carbonatadas en mayor o menor grado.

*Ejemplo: Análisis de trietanolamina**

"Tomar con una pipeta una cantidad (inicialmente) de 5 ó 10 ml de una disolución de trietanolamina, cuya concentración esté comprendida entre 2 y 6 % aproximadamente. Añadir el agua necesaria para que el volumen obtenido pueda manejarse fácilmente, 3 gotas de rojo de

* La trietanolamina es un producto industrial que se obtiene por reacción entre óxido de etileno y amoníaco, y cuyas principales aplicaciones son las siguientes: jabones empleados en limpieza en seco, cosméticos, detergentes domésticos, descrudado de lana, agente antihumo e impermeabilizante textil, inhibidor de la corrosión, insecticida.

metilo y valorar hasta color rosa son disolución 0.1 M de HCl. Expresar el resultado en gramos de $N(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH})_3$ por 100 ml de disolución."

4. Valoración simultánea o sucesiva de dos ácidos

En la práctica, no es extraño que en una misma disolución estén presentes dos o más sustancias ácidas o básicas.

- Si coexisten dos ácidos, y los dos son fuertes, como clorhídrico y perclórico, al añadir una base fuerte, se valora la suma, siendo imposible la distinción entre ambos^{**}. Algo similar ocurriría si se tiene una mezcla de dos ácidos débiles con constantes de disociación parecidas.
- Si la mezcla contiene un ácido fuerte y un ácido débil, o dos ácidos débiles de distinta fuerza, el más fuerte se valora primero. Cuando la fuerza de los ácidos es lo suficientemente diferente, en la curva de valoración aparecen dos "saltos" de pH que corresponden a las dos valoraciones sucesivas. En la Figura 4.13. se muestra la curva de valoración de una mezcla de ácido clorhídrico y acético con NaOH.

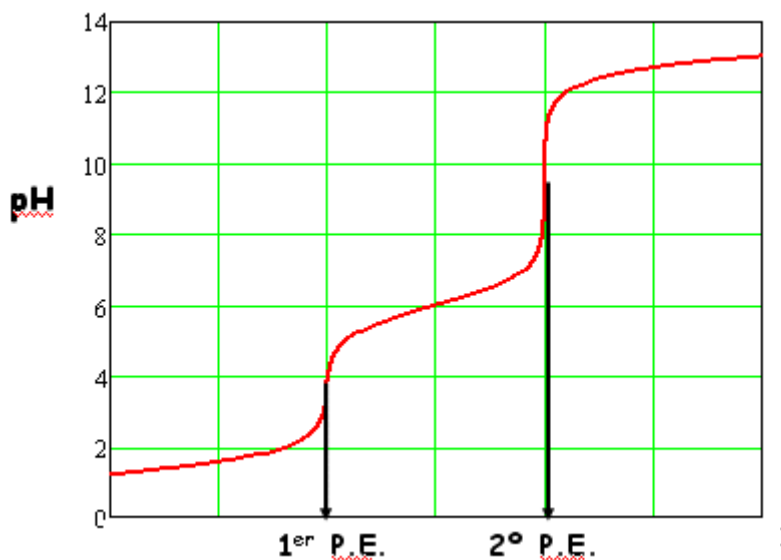


Figura 4.13. Curva de valoración de una mezcla de HCl y HAcO con NaOH.

Al comenzar la adición de NaOH se valora solo el HCl, pues el acético está prácticamente sin dissociar. Cuando se neutraliza todo el HCl (primer punto de equivalencia) el pH debería ser 7, pero la presencia de acético hace que el pH sea ácido

$$[\text{H}^+]_{\text{P.E.}} = \sqrt{K_a[\text{HAcO}]}$$

^{**} Es posible la valoración sucesiva en medios no acuosos.

Este primer punto de equivalencia está mal definido porque el ácido acético ha comenzado ya a reaccionar antes de valorar todo el HCl. Después del primer punto de equivalencia el proceso consiste en la valoración del ácido débil exclusivamente.

En general, **la valoración sucesiva de mezclas de ácidos (o de bases) es factible si la diferencia entre las constantes de disociación es al menos de 10^{-4}** , a no se que se use un pH-metro para construir la curva de valoración. Esta norma es aplicable también a los ácidos polipróticos, solos o mezclados con otros ácidos. Así, por ejemplo, en el H_2SO_4 , la primera disociación es completa, mientras que la segunda tiene una constante del orden de 10^{-2} . Por ello, el segundo protón está lo suficiente ionizado para valorarlo como un ácido fuerte, con lo que la curva de valoración del ácido sulfúrico presenta un solo punto de equivalencia.

Análogamente, cuando se tiene una mezcla de ácidos fosfórico y clorhídrico, el primer protón del H_3PO_4 se valora junto con el HCl, y a continuación se obtendría el punto de equivalencia correspondiente al segundo protón del ácido fosfórico. El tercer protón de este ácido está tan poco ionizado que no se valora.

5. Productos hidroxicarbonatados

Desde el punto de vista práctico, el análisis de estos productos tiene interés por lo siguiente: el hidróxido sódico comercial contiene siempre cantidades variables de carbonato sódico y de humedad, debido a la absorción de vapor de agua y CO_2 de la atmósfera. Por otra parte, el carbonato sódico se prepara comercialmente por descomposición térmica del bicarbonato sódico, por lo que en muchas ocasiones pueden encontrarse mezclas de ambas sustancias.

La determinación analítica de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 y mezclas compatibles se basa en las siguientes consideraciones:

- La neutralización de disoluciones de NaOH puede detectarse con fenolftaleína y con anaranjado de metilo.
- La reacción del Na_2CO_3 con un ácido fuerte (HCl), transcurre en dos fases: en la primera se transforma en HCO_3^- , con punto de equivalencia a pH=8.35, detectable con fenolftaleína (mejor con azul de timol). En la segunda, se forma H_2CO_3 , siendo 3.7 el pH del punto de equivalencia,

que puede ponerse de manifiesto con anaranjado de metilo (ver Figura 4.14). Ninguno de los dos puntos finales está perfectamente definido, pero es posible mejorar el segundo eliminando el CO_2 . Por ello, en la práctica, las muestras que contienen solo carbonato se neutralizan hasta el viraje del anaranjado de metilo, añadiendo un exceso de ácido, eliminando el CO_2 por ebullición y valorando por retroceso.

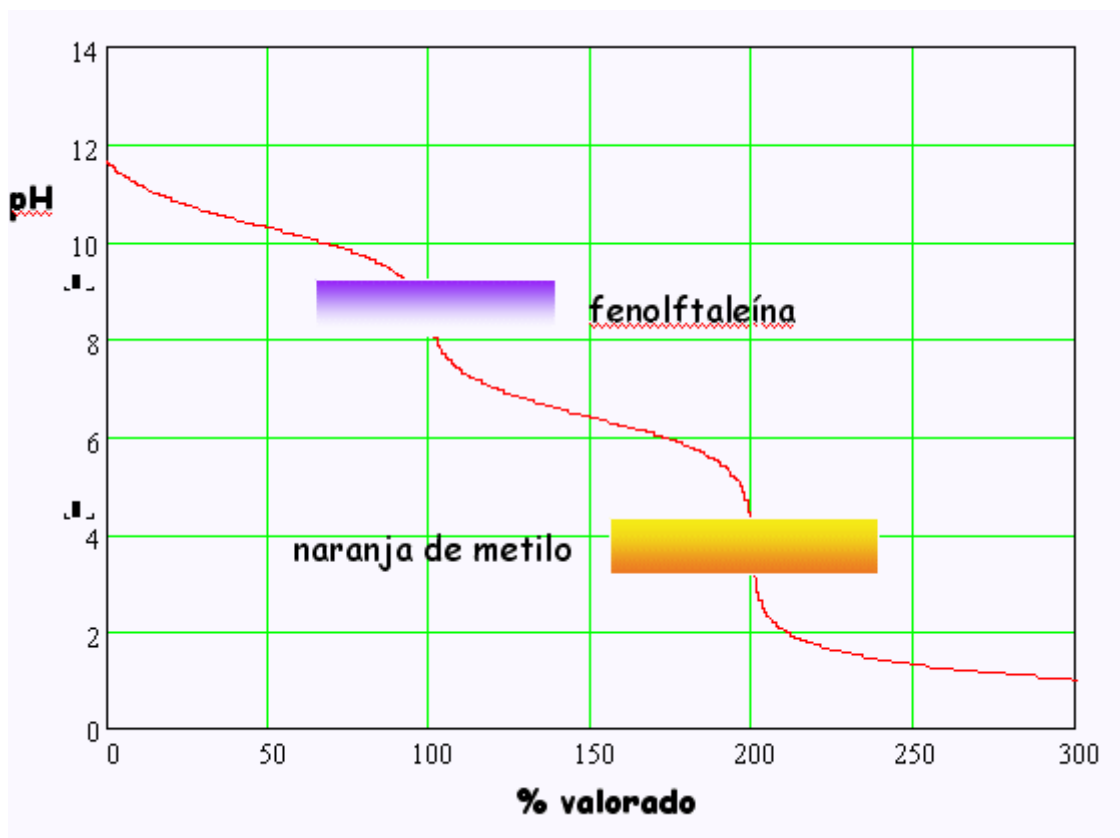


Figura 4.14. Valoración de carbonato.

- Al valorar con HCl , utilizando los dos indicadores mencionados, la cantidad de HCl necesaria con cada uno de ellos hasta su punto final permite establecer no solamente la identidad de cada componente, sino que, además sirve de base para calcular las cantidades correspondientes.

Pueden presentarse los siguientes casos:

NaOH. Se necesita el mismo volumen de HCl con fenolftaleína que con anaranjado de metilo (Figura 4.15). Si se utilizan *sucesivamente* los dos indicadores, se requiere el mismo volumen con fenolftaleína que en la segunda mitad de la valoración con anaranjado de metilo.

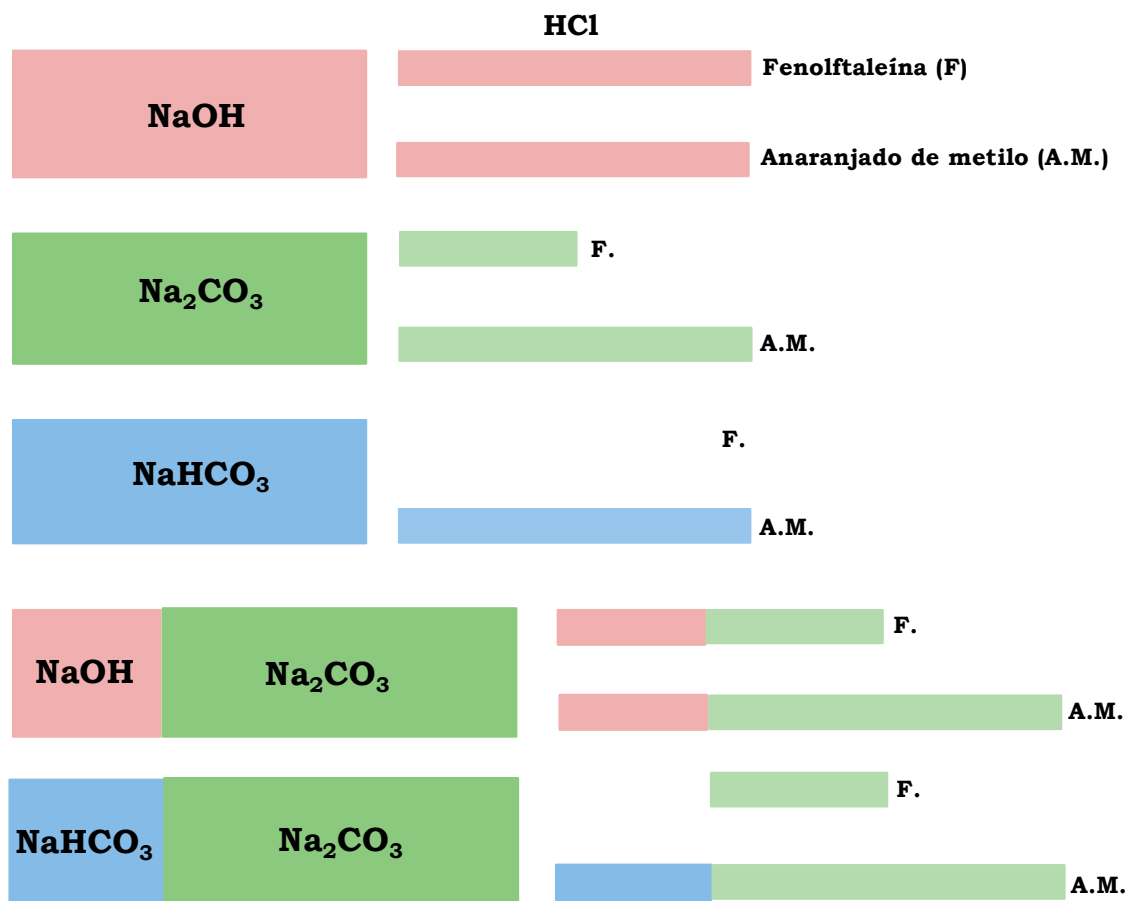


Figura 4.15. Valoración de productos hidroxicarbonatados con dos indicadores

Na₂CO₃. La cantidad de ácido necesaria con anaranjado de metilo es exactamente el doble que con fenolftaleína. Si se usan *sucesivamente*, la cantidad *adicional* de ácido para alcanzar el segundo punto final (anaranjado de metilo) es exactamente igual a la necesaria para llegar al primer punto final (fenolftaleína).

NaHCO₃. La fenolftaleína ya ha virado (disolución incolora).

Mezcla de NaOH y Na₂CO₃. La cantidad de HCl necesaria para el viraje del anaranjado de metilo es menos del doble de la que se necesita para el viraje de la fenolftaleína.

En la práctica, el análisis de este tipo de muestras puede realizarse por dos procedimientos. El primero, método de Warder, consiste en utilizar los dos indicadores mencionados: la fenolftaleína, que vira cuando se ha neutralizado todo el hidróxido y la mitad del carbonato. Seguidamente se añade anaranjado de metilo, con lo que se determina la alcalinidad total.

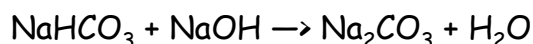
El principal problema del método mencionado reside en la dificultad para apreciar el viraje de la fenolftaleína. Por ello, se aconseja usar una

disolución de comparación conteniendo NaHCO_3 en concentración aproximadamente igual a la del punto final y con la misma cantidad de indicador.

El otro procedimiento consiste en determinar la alcalinidad total en presencia de anaranjado de metilo, precipitar el carbonato con un ligero exceso de BaCl_2 y determinar la alcalinidad correspondiente al hidróxido valorando con fenolftaleína.

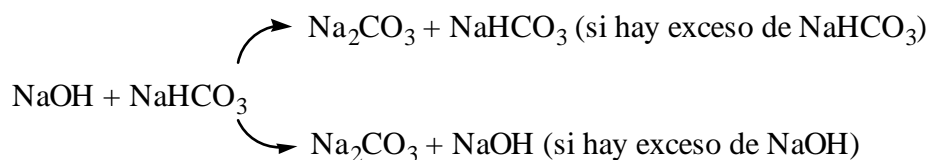
Mezcla de Na_2CO_3 y NaHCO_3 . La cantidad de HCl que se necesita para el viraje del anaranjado de metilo es más del doble del que se requiere para el viraje de la fenolftaleína.

Para la determinación práctica se pueden utilizar también los dos métodos indicados para el análisis de mezclas NaOH y Na_2CO_3 . El segundo de los métodos es recomendable cuando en la muestra hay poco bicarbonato y mucho carbonato, ligeramente modificado de la forma siguiente: se determina primero la alcalinidad total con HCl en presencia de anaranjado de metilo, como ya se indicó, y a continuación se determina el contenido de bicarbonato añadiendo un exceso de base valorada, con lo que el carbonato se transforma en bicarbonato



Seguidamente se precipita el carbonato como BaCO_3 y se valora por retroceso el exceso de base, con fenolftaleína como indicador.

Mezcla de NaOH y NaHCO_3 . Aunque estas sustancias pueden existir en estado sólido, son incompatibles en disolución, por reaccionar entre sí para originar carbonato



6. Ácido fosfórico y fosfatos

Como se indicó anteriormente (ver Figura 4.7) el ácido fosfórico puede valorarse con una base hasta el segundo punto de equivalencia*. Asimismo, el

* Si se desea valorar el tercer H^+ , una vez neutralizados los dos primeros, se añade disolución de CaCl_2 que precipita el ión fosfato y hace posible la valoración en presencia de timolftaleína o de un indicador mixto: $2 \text{HPO}_4^{2-} + 3 \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 2 \text{H}^+$

ión PO_4^{3-} puede valorarse con un ácido hasta el segundo punto de equivalencia. Los valores de pH en los puntos de equivalencia son 4.7 y 9.8, que corresponden con el viraje del verde de bromocresol [3.8 (amarillo)-5.4 (azul)] y timolftaleína [9.3 (incolore)-10.5 (azul)] respectivamente.

En disolución únicamente pueden coexistir especies fosfatadas adyacentes, puesto que entre las demás se producen reacciones del tipo



Mediante un razonamiento análogo al llevado a cabo en el apartado anterior (mezclas hidroxycarbonatadas), y representando por **x**, **y**, **z** y **m** las cantidades, en moles, de H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} respectivamente, se deducen las cantidades de NaOH o HCl necesarias (Tabla 6.5) para la valoración de las distintas especies con los indicadores mencionados.

Tabla 4.5.

Valoración de ácido fosfórico y fosfatos (muestras separadas)

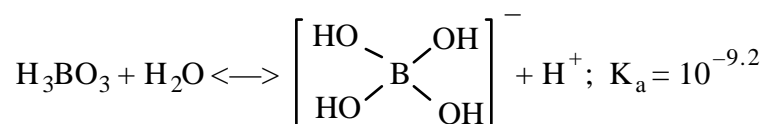
	NaOH (moles)		HCl (moles)	
	Verde de bromocresol	Timolftaleína	Verde de bromocresol	Timolftaleína
H_3PO_4 (x)	x	2x		
H_3PO_4 (x) + H_2PO_4^- (y)	x	2x + y		
H_2PO_4^- (y)		y		
HPO_4^{2-} (z)			z	
PO_4^{3-} (m)			2m	m
PO_4^{3-} (m) + HPO_4^{2-} (z)			2m + z	m
HPO_4^{2-} (z) + H_2PO_4^- (y)		y	z	

7. Desplazamiento de reacciones: ácido bórico y NH_4^+

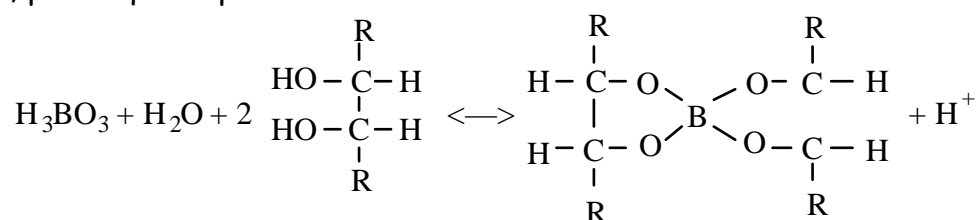
En ocasiones se consigue la exaltación de la acidez de ácidos muy débiles recurriendo a procesos de desplazamiento de reacciones, tal como sucede con el ión amonio o con el ácido bórico.

Acido bórico. El ácido bórico es tan débil ($\text{pK}_a=9.2$) que no puede valorarse con exactitud de forma directa. Sin embargo, en presencia de sustancias polihidroxiladas, como glicerina, manita, etc se produce una exaltación de la acidez como consecuencia de la formación de especies complejas.

En ausencia de un polialcohol, la disociación del ácido bórico puede representarse así:



mientras que en presencia de una sustancia polihidroxilada se forma un éster, por lo que el proceso sería:



En resumen, cuando el polialcohol fuese manitol,



cuya constante, K_1 sería:

$$K_1 = \frac{[\text{éster}][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{manitol}]^2}$$

Por otra parte, la disociación del éster corresponde al proceso,



cuya constante es:

$$K_{\text{ester}} = \frac{[\text{B(OH)}_4^-] \cdot [\text{manitol}^2]}{[\text{ester}]} = 10^{-4.7}$$

de donde,

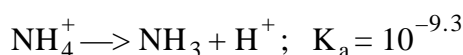
$$[\text{ester}] = \frac{[\text{B(OH)}_4^-] \cdot [\text{manitol}^2]}{K_{\text{ester}}}$$

que sustituido en la ecuación correspondiente a K_1 , se obtiene,

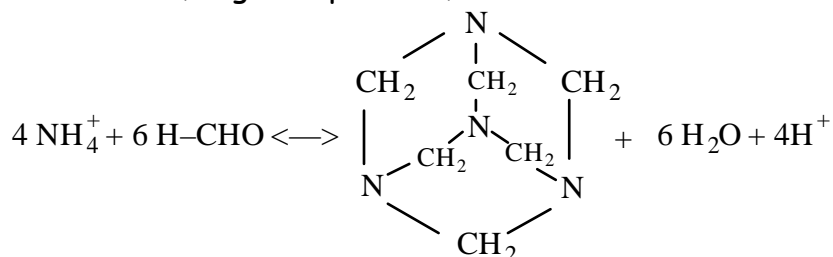
$$K_1 = \frac{[\text{B(OH)}_4^-] \cdot [\text{manitol}]^2 \cdot [\text{H}^+]}{K_{\text{ester}} [\text{H}_3\text{BO}_3] [\text{manitol}]^2} = \frac{K_a}{K_{\text{ester}}} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-4.7}} = 10^{-4.5}$$

En la práctica, el efecto conseguido al operar en presencia de un polialcohol es aumentar la fuerza de ácido, ya que en estas condiciones la valoración sería la correspondiente a un ácido de $\text{p}K_a=4.5$, cuyo punto final en la reacción con NaOH se pondría de manifiesto con fenolftaleína.

Ion amonio. Esta especie es un ácido tan débil como el ácido bórico:



En presencia de formaldehído, H-CHO , se forma hexametilentetramina, según el proceso,



La reacción es rápida y cuantitativa. Análogamente a lo que sucedía con el ácido bórico, se produce una exaltación de la acidez, y en estas condiciones el punto final se detecta fácilmente con fenolftaleína.

8. Compuestos nitrogenados

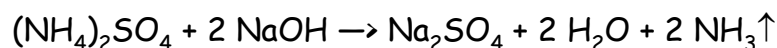
Las especies químicas en las que más frecuentemente se encuentra el nitrógeno son: amoníaco, sales amónicas, nitratos, nitritos y compuestos orgánicos.

Amoniaco

La determinación de amoniaco en disolución se lleva a cabo por valoración directa con un ácido fuerte (HCl) en presencia de anaranjado de metilo como indicador.

Amonio en sales amónicas

Como el amoniaco es una base débil y volátil, cuando una sal amónica se calienta en presencia de una base fuerte, como NaOH, tiene lugar el desplazamiento del NH_3 según el proceso:

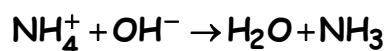


La determinación de NH_4^+ basada en la reacción anterior puede llevarse a cabo por dos métodos:

a) **Método indirecto**. Se trata la sal amónica con un exceso de disolución valorada de NaOH, se calienta para eliminar el NH_3 producido y se valora el exceso de NaOH con un ácido.

Este método no puede usarse, evidentemente, en presencia de metales que precipiten con los iones OH^- , y en caso de que la sal amónica contenga algún ácido libre, éste debe determinarse en una operación previa.

b) **Método "directo"**. Este método consiste en valorar el amoniaco producido en la reacción



La primera operación es destilar el NH_3 , para lo cual se utiliza un aparato como el de la Figura 4.16. Consiste en un matraz de cuello largo, en cuya parte superior se adapta una trampa para evitar que las burbujas de gas arrastren hasta el refrigerante gotas del líquido fuertemente alcalino.

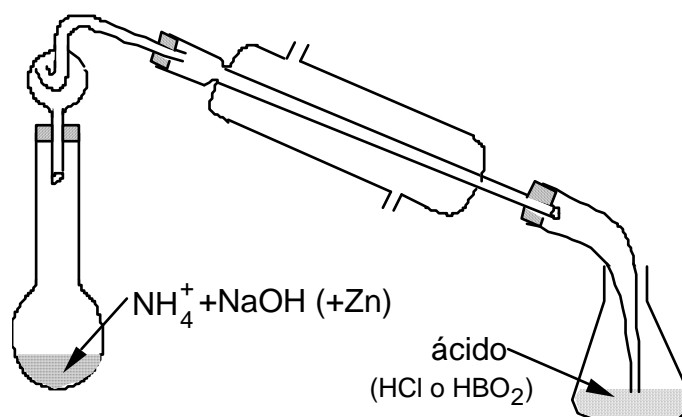
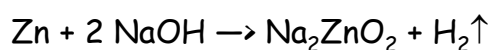


Figura 4.16. Aparato para la destilación de amoníaco

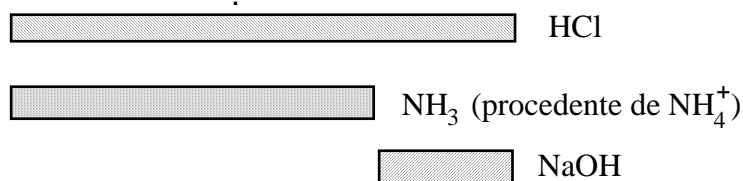
El extremo de la alargadera se sumerge en el ácido contenido en un erlenmeyer que sirve como receptor. La destilación se lleva a cabo en presencia de Zn metálico, con objeto de favorecer el desprendimiento de NH_3 , ya que el H_2 producido en la reacción



lo facilita.

La determinación de la cantidad de NH_3 destilado puede hacerse de dos formas:

- 1) *Recogiéndolo sobre un ácido fuerte*, por ejemplo HCl , en exceso y valorando el exceso de ácido no consumido con una base (NaOH). Los cálculos a realizar se ilustran en el esquema:

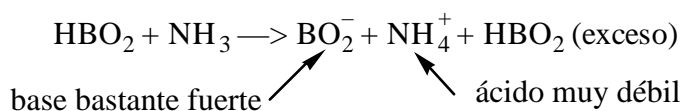


$$\text{n}^\circ \text{ de moles de } \text{NH}_3 (\text{NH}_4^+) = \text{n}^\circ \text{ de moles de } \text{HCl} (\text{puesto}) - \text{n}^\circ \text{ de moles de } \text{NaOH}$$

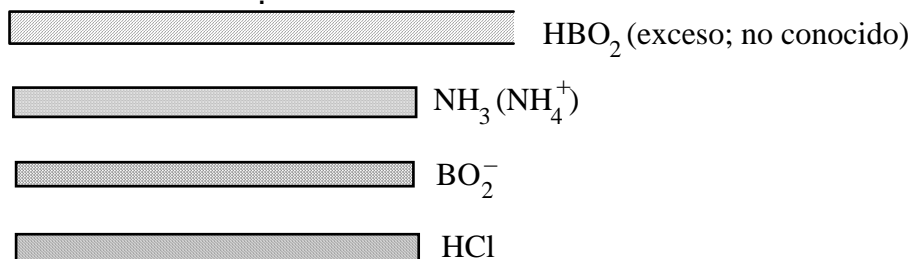
Uno de los inconvenientes del método es que el NH_3 se determina por diferencia, con lo que al procesar los resultados, los errores pueden ser altos.

- 2) *Recogiéndolo sobre ácido bórico*, en exceso que no necesita estar valorado*. Ocurre el proceso siguiente:

* Suele usarse una disolución acuosa fría de ácido bórico al 4 % aproximadamente.



La base BO_2^- producida se puede valorar con HCl de concentración conocida.

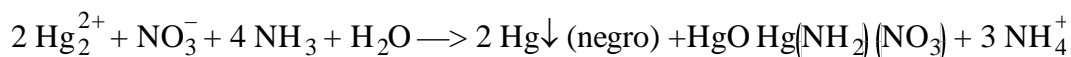


$$n^\circ \text{ de moles de HCl} = n^\circ \text{ de moles de } \text{BO}_2^- = n^\circ \text{ de moles de } \text{NH}_3 \text{ (} \text{NH}_4^+ \text{)}$$

Operando de esta forma, solo hay que utilizar una disolución valorada de ácido (HCl).

Algunos aspectos prácticos a considerar en relación con estos dos métodos son los siguientes:

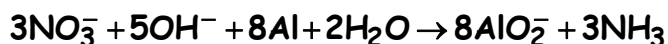
- Es fundamental que la disolución receptora sea ácida en todo momento, para lo cual se opera en presencia de un indicador (anaranjado de metilo).
- Para comprobar que ha finalizado la destilación del NH_3 se acerca un trozo de papel de filtro impregnado en una sal mercuriosa al extremo de la alargadera. Si continua desprendiéndose NH_3 , se produce un ennegrecimiento del papel, como consecuencia de la reacción:



- Cuando haya finalizado la destilación del amoníaco, bajar el receptor de modo que el extremo de la alargadera esté fuera del ácido, y entonces apagar la llama o el sistema de calefacción empleado. No retirar la llama hasta que se haya bajado el receptor, porque si no, parte del ácido puede ser succionado.
- Hay que cuidar de que los cierres sean perfectamente herméticos, para lo cual es aconsejable utilizar material de vidrio esmerilado.

Nitrato

Los nitratos pueden reducirse cuantitativamente a NH_4^+ en el mismo matraz de destilación con aleación Devarda (45 % de Al, 50 % de Cu y 5 % de Zn) en medio alcalino. También pueden emplearse Zn o Al. La reacción con aluminio es,



Nitritos

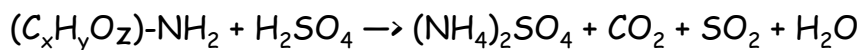
La reducción de nitritos hasta NH_4^+ se lleva a cabo de forma similar a la de los nitratos, pero operando en medio más fuertemente alcalino (NaOH al 20 %).

En la práctica, por problemas de tipo cinético o de otro tipo, la reducción de nitritos y nitratos puede conducir parcialmente a compuestos gaseosos (N_2 , NO_2 , NO) que no se valoran. Este es un problema potencial que hay que tener en cuenta siempre, y por lo cual hay que ajustarse a procedimientos comprobados.

Nitrógeno en compuestos orgánicos

El nitrógeno entra en la composición de una gran variedad de compuestos orgánicos de interés, no solamente químico, sino también biológico e industrial. La determinación de nitrógeno en especies orgánicas se hace generalmente por el método de Kjeldahl que, aunque con limitaciones, pues no es válido para el N de los anillos aromáticos, se ha aplicado con éxito para determinar multitud de sustancias de gran interés práctico.

El método, básicamente, consiste en la transformación del nitrógeno orgánico en NH_4^+ por tratamiento con ácido sulfúrico concentrado:



La sal amónica formada se determina por alguno de los procedimientos previamente descritos.

El ácido sulfúrico actúa primero como deshidratante (la muestra se carboniza) y después como oxidante para llevar al carbono orgánico hasta CO_2 .

La reacción entre el ácido sulfúrico y la materia orgánica es lenta, por lo cual se han propuesto innumerables modificaciones para acelerarla. Algunas son las siguientes:

- La forma más general de aumentar la velocidad de una reacción química es operar a temperatura elevada. Para ello, en este caso se añaden fosfatos o sulfatos alcalinos, con el fin de aumentar el punto de ebullición de la mezcla formada por la materia orgánica y el ácido sulfúrico.
- Se ha propuesto operar en presencia de sustancias oxidantes, como permanganato potásico u otras especies. El inconveniente que presentan estos oxidantes es que pueden originar en ocasiones algo de N_2 elemental.
- También se recurre a emplear catalizadores, tales como Hg, HgO, $CuSO_4$, Se y mezclas muy variadas*.

El método se puede utilizar para determinar el contenido de proteínas en una gran variedad de muestras (granos, carnes, alimentos, etc.)

Ejemplo: Determinación de proteína bruta en harina o trigo.

"Pesar entre 1.5 y 2.0 gramos de la muestra de harina o trigo molido y transferir a un matraz Kjeldahl (ver Figura 6.14.) de 800 ml. Pesar aproximadamente 10 g de sulfato sódico anhidro o sulfato potásico y 0.6-0.8 g. de HgO y ponerlos en el matraz. Añadir 25 ml de ácido sulfúrico concentrado de modo que arrastre cualquier resto de sólido adherido al cuello. Colocar el matraz en posición ligeramente inclinada en una campana bien ventilada y calentar, suavemente al principio. Cuando la espuma, inicialmente formada va desapareciendo, aumentar la temperatura hasta que la mezcla hierva tranquilamente. A medida que progresa la digestión, el primitivo color negro se desvanece hasta que queda incolora. Continuar el calentamiento durante 15 minutos después que la disolución haya quedado incolora; a continuación desconectar el sistema de calefacción y dejar enfriar. El líquido solidificará en forma de una masa de cristales.

Cuando se haya enfriado por lo menos a 50°C, añadir cuidadosamente 200 ml de agua y agitar hasta que el material sólido se haya disuelto completamente. Enfriar hasta temperatura ambiente y añadir 10 ml de

* Cuando se usa mercurio como catalizador es necesario, antes de la destilación del amoníaco, descomponer los compuestos de este metal por adición de sulfuro, ya que los compuestos de mercurio no ceden el nitrógeno durante la destilación

disolución de sulfuro potásico al 5 %. Seguidamente añadir 1 g de cinc granulado y verter rápidamente 50 ml de una disolución fría de hidróxido sódico al 50 % y conectar inmediatamente con la trampa y el refrigerante. Es muy importante efectuar estas operaciones rápidamente para evitar pérdidas de amoníaco.

Calentar el contenido del matraz rápidamente hasta ebullición y luego regular la llama de modo que la ebullición sea continua, pero no demasiado rápida. El extremo de la alargadera debe estar apenas sumergida en la disolución receptora de ácido. Cuando la destilación se efectúa correctamente debe haber una suave oscilación de la pequeña columna de ácido en el extremo inferior de la alargadera, pero no debe haber escapes de burbujas en su extremo, después de que ha sido expulsado el aire.

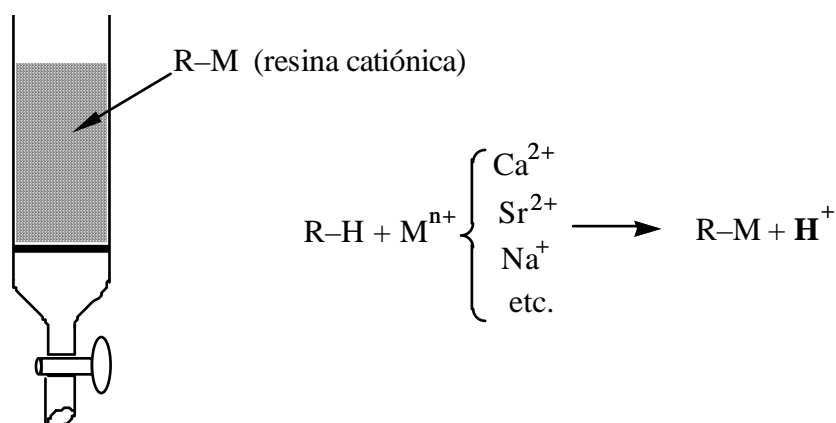
La destilación se continúa hasta que hayan destilado alrededor de los dos tercios del líquido. Bajar entonces el receptor de modo que el extremo de la alargadera esté fuera del ácido y retirar la llama. Añadir unas gotas de rojo de metilo y valorar el exceso de ácido con NaOH 0.1 N (si se utilizó HCl como receptor para el amoníaco).

Se calcula el porcentaje de nitrógeno de la muestra y se multiplica el valor obtenido por 5.7 para conocer el porcentaje de "proteína bruta".

9. Contenido total de cationes disueltos

Un método sencillo para la determinación total de cationes disueltos en agua consiste en intercambiar los cationes con iones hidrógeno usando un intercambiador catiónico en un proceso del tipo

* Un gran número de diferentes proteínas contiene muy aproximadamente el mismo porcentaje de nitrógeno. El factor gravimétrico para la conversión de peso de nitrógeno a peso de proteína para mezclas normales de seroproteínas (globulinas y albúmina) y de proteínas en alimentos es 6.25 (equivalente a un contenido en nitrógeno de 16 %). Por supuesto, variaciones en la composición de aminoácidos de diferentes alimentos implican la necesidad de variar el factor. Así, por ejemplo, las proteínas de cereales contienen una inusualmente alta proporción de glutamina, resultando un contenido superior en nitrógeno y, por ello, el factor de conversión es inferior, resultando 5.70. Asimismo, los factores para la leche y los huevos son 6.38 y 6.68 respectivamente, mientras que para la carne es el valor estándar de 6.25.

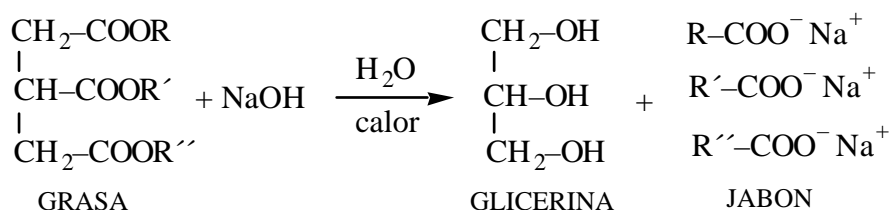


Los iones H^{+} liberados se valoran con una base. El método es especialmente ventajoso cuando no puede determinarse con facilidad el anión de la sal.

10 Sustancias orgánicas

Los compuestos orgánicos que son electrólitos se determinan mediante reacciones iónicas. Sin embargo, algunos no son electrólitos o presentan ciertas peculiaridades, por lo que necesitan métodos especiales. Seguidamente se indican, a modo de ejemplo, algunos métodos para la determinación de grasas, aminoácidos y ácido acetilsalicílico.

Saponificación de grasas. La "saponificación" es el proceso de conversión de grasas en glicerina y sales alcalinas de ácidos grasos:



La velocidad de la reacción anterior se incrementa operando en un disolvente en el que la grasa sea fácilmente soluble (velocidad de reacción proporcional a la concentración) y a temperatura elevada.

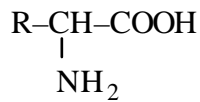
Uno de los parámetros que se utilizan para la caracterización de una grasa es el "índice de saponificación", definido como "el número de miligramos de KOH necesarios para saponificar 1 gramo de grasa". Puede obtenerse según el procedimiento siguiente:

"Calentar 1.5 gramos de grasa con 25 ml de disolución alcohólica de KOH 0.5 M en un matraz de boca ancha a la que se adapta un refrigerante de

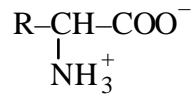
reflujo. El tratamiento se lleva a cabo durante media hora o más, hasta que se disuelva toda la grasa. Dejar enfriar y valorar el exceso de álcali con HCl 0.05 M utilizando fenolftaleína como indicador".

Como las grasas contienen ácidos grasos libres, es frecuente determinar el "**índice de acidez**" que *"es el número de miligramos de KOH que neutralizan los ácidos grasos libres contenidos en 1 gramo de muestra"*. Para obtenerlo se disuelve 1 gramo de grasa en etanol y se valora con disolución alcohólica de KOH hasta viraje de la fenolftaleína.

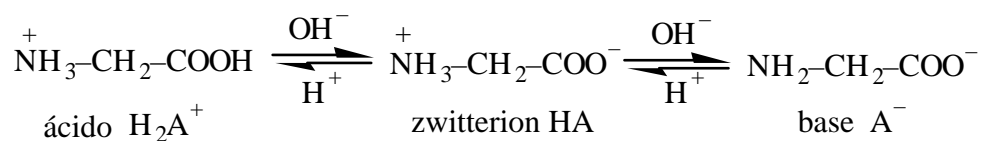
Aminoácidos. Los aminoácidos son sustancias de gran importancia en química farmacéutica y bioquímica. Son especies anfóteras que contienen grupos ácidos y básicos. Los más importantes son los "*alfa*" aminoácidos,



donde R representa un grupo orgánico diferente para cada aminoácido. En medio acuoso estas sustancias tienden a sufrir una transferencia protónica interna desde el ácido carboxílico hasta el grupo amino, resultando un "*ion dipolar*" o "*zwitterion*":

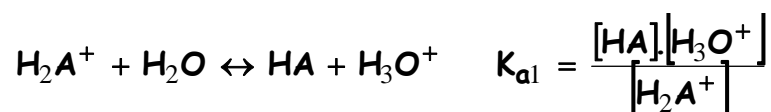


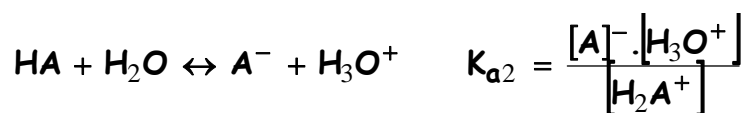
Los equilibrios ácido-base para el aminoácido más sencillo, la glicina, son



En medios muy ácidos la molécula está cargada positivamente, mientras que en medios muy básicos la carga es negativa. En algún valor intermedio de pH — *punto isoeléctrico* — la molécula no tiene carga.

A cada uno de los equilibrios le corresponde una constante, de modo que,





Los equilibrios ácido-base de los aminoácidos se tratan, por lo tanto, como los de cualquier ácido diprótico y el pH del zwitterion se calcula de la misma forma que para cualquier especie anfótera:

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

La especie H_2A^+ se puede valorar como cualquier ácido diprótico. En general los valores de pK_{a1} están en el margen de 2 a 5, lo que implica que en el primer punto de equivalencia tenga lugar un salto de pH apreciable. Sin embargo, los valores de pK_{a2} suelen estar comprendidos entre 8 y 11, por lo que el segundo punto de equivalencia no suele ser factible para propósitos analíticos.

En la Figura 4.17. se muestra la curva de valoración de la alanina (clorhidrato), $^+\text{NH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)\text{H-COOH Cl}^-$, con NaOH.

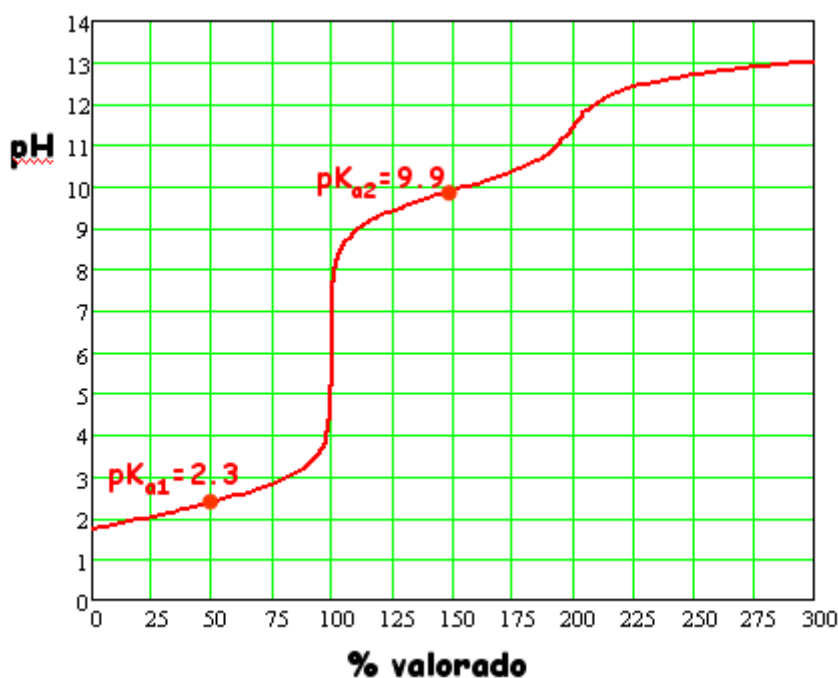
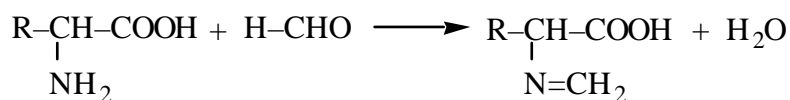


Figura 4.17. Curva de valoración del clorhidrato de alanina con NaOH

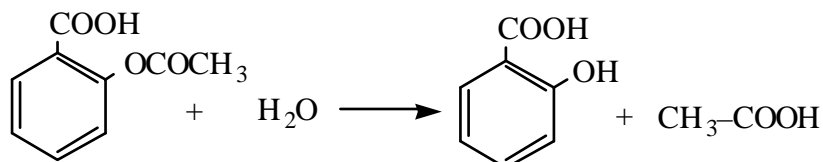
Se puede ver que el primer punto de equivalencia está bien definido, pero el segundo no.

Otra posibilidad para la valoración de aminoácidos consiste en bloquear el grupo amino con formol:



y, seguidamente, valorar como un ácido débil.

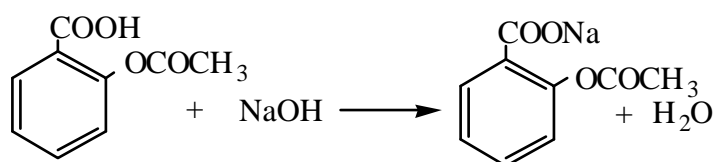
Acido acetilsalicílico. El ácido acetilsalicílico, principio activo de la aspirina® puede contener, como productos de hidrólisis, los ácidos acético y salicílico:



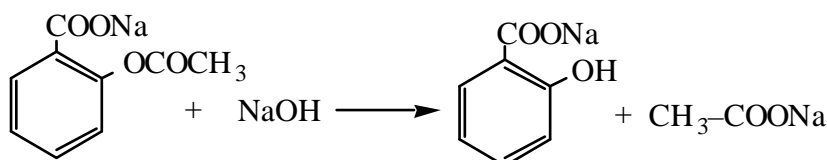
El análisis de aspirina, en orden a determinar la pureza del ácido acetilsalicílico, puede hacerse de la siguiente manera:

"Tomar 10 comprimidos de aspirina, triturarlos y disolver en 100 ml de alcohol. Pipetear 10 ml (cantidad equivalente a 1 comprimido), diluir con alcohol y valorar con NaOH 0.1 N en presencia de fenolftaleína. Anotar el volumen de NaOH gastado. Añadir ahora un volumen de la disolución de NaOH 0.1 N doble del gastado en el ensayo anterior. Calentar al baño maria durante 15 minutos, dejar enfriar y valorar el exceso de álcali con ácido sulfúrico 0.1 N"

Cálculos: La primera valoración corresponde a la neutralización del ácido acetilsalicílico



y el segundo ensayo a la saponificación del ácido acetilsalicílico ya saturado en el primer proceso:



Si el ácido acetyl salicílico es puro, el volumen de ácido sulfúrico gastado en el segundo ensayo debe ser igual al volumen de NaOH consumido en la primera valoración. Si fuera menor, indicaría la presencia de ácido salicílico y ácido acético libres, procedentes de su hidrólisis. Si, por el contrario, fuera mayor, habría que pensar en la presencia de agentes neutralizantes.

VOLUMETRIAS ACIDO-BASE EN MEDIOS NO ACUOSOS

El agua es el disolvente por excelencia, debido a que presenta una serie de características tales como:

- Abundancia.
- Buen disolvente de muchas sustancias.
- Poco conductora de la electricidad.
- Presentar carácter ácido y básico.
- Estar constituida por moléculas pequeñas con momento dipolar grande, lo que determina una fuerte asociación.
- Presentar una constante dieléctrica excepcionalmente alta, lo que permite la disociación de numerosas sustancias.
- Viscosidad pequeña, lo que facilita la movilidad de los iones.

Sin embargo, existen una amplia variedad de reacciones químicas que no pueden estudiarse en disolución acuosa, o para las que se mejoran algunas de sus características cuando se utilizan otros disolventes. En el caso particular de los procesos ácido-base, hay que recurrir a la utilización de medios no acuosos, al menos en los siguientes casos:

- Cuando se trate de valorar sustancias (generalmente orgánicas) ácidas o básicas poco solubles en agua.
- Cuando los ácidos o las bases a valorar sean demasiado débiles (K_a y $K_b < 10^{-7}$)
- Cuando sea necesaria la diferenciación entre ácidos fuertes o entre bases fuertes.

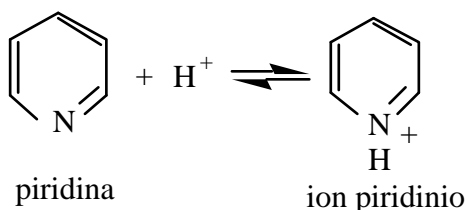
CLASIFICACION DE LOS DISOLVENTES

Los diferentes disolventes se pueden clasificar en:



Los disolventes **anfipróticos** son aquellos que pueden presentar carácter ácido o básico, es decir, pueden aceptar H^+ o cederlos. Los **protogénicos** son especies que únicamente pueden comportarse como ácidos, cediendo protones (más fuertes que el agua). En rigor, no se conoce ningún disolvente de este tipo, pero suelen aceptarse como tales los ácidos H_2SO_4 , HNO_3 , HAc , etc.

Los disolventes **protofílicos** son disolventes anfipróticos que se comportan como bases mucho más fuertes que el agua, es decir, especies que pueden aceptar H^+ , pero no cederlos. En general se comportan así muchas bases orgánicas nitrogenadas, amoníaco, etilendiamina, piridina, etc.

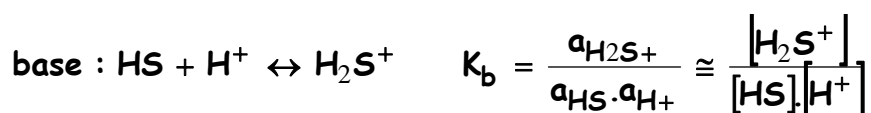
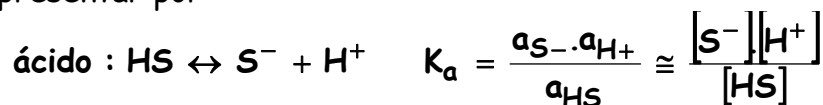


Los disolventes **anfóteros** (o hidroxílicos) presentan propiedades intermedias entre las de los protogénicos y los protofílicos. Pertenecen a esta clase el agua, metanol, etanol y muchos alcoholes.

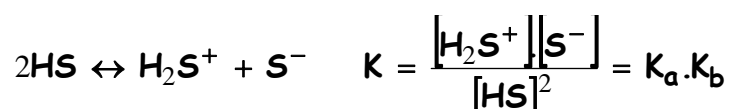
Todos aquellos disolventes que son indiferentes a los H^+ y no muestran propiedades ácido-base, tales como benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, etc. se incluyen en el grupo de los disolventes **apróticos o inertes**.

AUTOPROTOLISIS

Para un disolvente anfiprótico, **HS**, su acidez o basicidad intrínsecas se pueden representar por



La suma de las ecuaciones anteriores es,



Considerando que la actividad del disolvente **HS** es la unidad se obtiene la **constante de autoprotólisis**,

$$K = K_a K_b$$

Para el agua, $K = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Para el etanol, $2 \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}^-$

$$K = [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}_2^+][\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}^-] = 10^{-19.1}$$

Para el amoníaco, $2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

$$K = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 10^{-27}$$

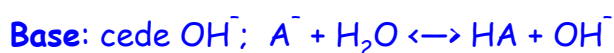
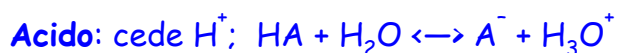
Para el ácido acético, $2 \text{CH}_3\text{-COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{-COO}^-$

$$K = [\text{CH}_3\text{-COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{-COO}^-] = 10^{-14.45}$$

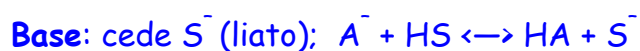
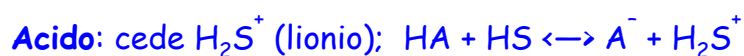
El protón solvatado se denomina, a menudo, ión **LIONIO** (H_3O^+ , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}_2^+$, NH_4^+) y el anión producido eliminando un protón del disolvente se denomina ión **LIATO** (OH^- , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}^-$, NH_2^-).

CONCEPTOS DE ACIDO Y DE BASE

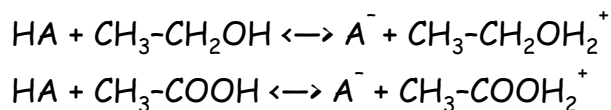
Anteriormente se expuso el concepto ácido-base de **Arrhenius** para disoluciones acuosas, según el cual,



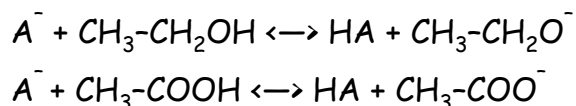
En cualquier disolvente anfiprótico,



Así, un ácido HA en etanol y en acético como disolvente se comportará, respectivamente, así:

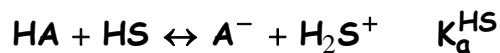


mientras que una base, A^- , lo hará del siguiente modo:



FUERZA DE LOS ACIDOS Y LAS BASES

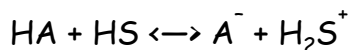
Análogamente a lo que se indicó para las disoluciones acuosas, la fuerza de los ácidos y las bases es una medida de la extensión con que se produce la reacción con el disolvente,



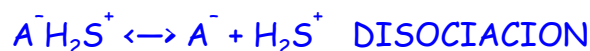
El valor de las constantes K_a^{HS} y K_b^{HS} dependen, por un lado de la naturaleza de la propia sustancia, ácido (HA) o base (A^-) y por otro del disolvente. Este último influye según sus características ácido-base y su constante dieléctrica.

Influencia de las características ácido-base del disolvente

En disolventes protogénicos (más ácidos que el agua), $K_a^{\text{HS}} < K_a^{\text{H}_2\text{O}}$ y $K_b^{\text{HS}} > K_b^{\text{H}_2\text{O}}$, mientras que en disolventes protofílicos, $K_a^{\text{HS}} > K_a^{\text{H}_2\text{O}}$ y $K_b^{\text{HS}} < K_b^{\text{H}_2\text{O}}$. Por otra parte, la reacción,



tiene lugar en dos etapas:



La *ionización* depende del carácter ácido-base del disolvente y conduce a la formación de pares iónicos, mientras que la *disociación* depende de la constante dieléctrica. En un disolvente con pequeña constante dieléctrica solo se produce la ionización; es lo que ocurre, por ejemplo, en ácido acético glacial.

En el agua, debido a su alta constante dieléctrica se producen los dos procesos a la vez. Por esto, muchas veces se toman como sinónimos los términos ionización y disociación.

Influencia de la constante dieléctrica

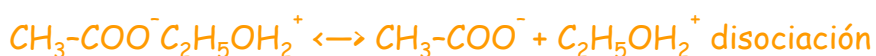
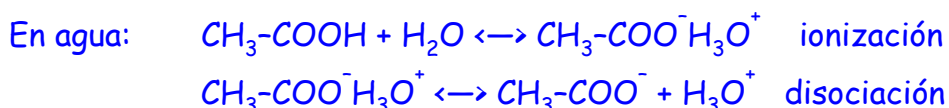
La fuerza de atracción, F , entre dos partículas con cargas eléctricas, q_1 y q_2 , viene dada por la ley de Coulomb,

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{D \cdot r^2}$$

donde r es la distancia entre las partículas cargadas y D es una constante que depende del medio en el que están las partículas: *constante dieléctrica*.

De la ecuación anterior se deduce que el valor de la constante dieléctrica influye sobre la fuerza de interacción entre las partículas cargadas (iones). En disolventes de alta constante dieléctrica, como el agua ($D=78.5$) la fuerza de atracción entre dos iones de un par iónico es relativamente pequeña y el paso correspondiente a la disociación tiene lugar de forma prácticamente completa.

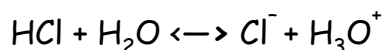
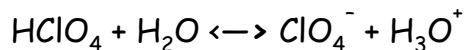
La influencia de la constante dieléctrica del disolvente sobre la fuerza de un determinado ácido puede ilustrarse cualitativamente al observar el comportamiento del ácido acético en agua y en etanol.



La etapa correspondiente a la disociación en el agua es prácticamente completa, como consecuencia de la alta constante dieléctrica, mientras que en etanol, como la constante dieléctrica es más pequeña (24.3), la separación de los iones que constituyen el par iónico no está favorecida, y, en consecuencia, la disociación ocurre en menor extensión y la fuerza ácida será menor.

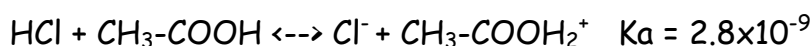
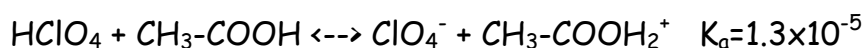
EFEECTO NIVELADOR Y DIFERENCIADOR DE LOS DISOLVENTES

Como ya se mencionó, en agua, los ácidos más fuertes que el ión hidronio, tales como HCl, HI, HClO₄, HNO₃ etc. parecen ser igualmente fuertes, ya que los equilibrios



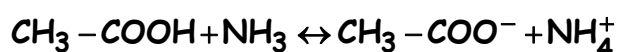
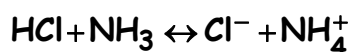
están totalmente desplazados hacia la derecha. Se dice que el agua ejerce un *efecto nivelador* sobre esos ácidos.

Cuando se disuelven en ácido acético glacial,



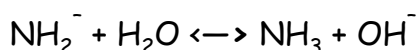
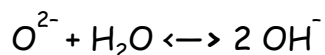
el primer equilibrio está más desplazado hacia la derecha que el segundo. En consecuencia, el ácido acético es un *disolvente diferenciador* para esos dos ácidos.

El efecto nivelador o diferenciador de un disolvente depende de las propiedades ácido-base del disolvente en relación con los solutos disueltos en él. Así, aunque el agua es un mal disolvente para diferenciar entre HClO₄ y HCl, sí es bueno para diferenciar entre HCl y HAc. Sin embargo, un disolvente fuertemente básico, como el amoníaco líquido no permite diferenciar entre HCl y HAc, porque las reacciones



están totalmente desplazadas hacia la derecha.

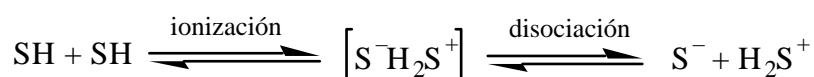
De forma análoga, existen efectos niveladores para bases. En agua, cualquier base más fuerte que el ión OH⁻ es nivelada por éste. Así, los iones óxido o los iones amida no pueden existir en concentración determinable en agua, porque las reacciones



son cuantitativas. Sin embargo, el amoníaco líquido puede diferenciar entre bases más fuertes que el OH⁻.

RELACION ENTRE CONSTANTE DIELECTRICA, CONSTANTE DE AUTOPROTOLISIS Y CONSTANTE DE DISOCIACION

Los valores de la constante dieléctrica, (D), influyen sobre las constantes de autoprotólisis del disolvente (K_s) como sobre los valores de la constante del electrolito disuelto (K). Una constante dieléctrica baja para un determinado disolvente, SH , influye sobre la constante de autoprotólisis ya que, en el proceso pormenorizado de este fenómeno hay que incluir el par iónico intermedio, según el esquema:



La constante de autoprotólisis es el producto de una constante de ionización y una constante de disociación,

$$K_s = K_{\text{ionización}} \cdot K_{\text{disociación}}$$

Si la constante de disociación, $K_{\text{disociación}}$ es pequeña, porque la constante dieléctrica es baja, probablemente también será pequeña la constante de autoprotólisis, K_s .

En cuanto a los solutos, teniendo en cuenta que los tamaños de los iones son parecidos en distintos disolventes (pueden variar algo por la distinta solvatación) debe existir una relación sencilla entre D y K , ya que K depende de la fuerza de atracción de los iones.

En resumen, el carácter ácido-base de un electrolito en un disolvente determinado depende del propio disolvente (carácter ácido-base, autoprotólisis y constante dieléctrica) y, por supuesto, de las características ácido-base y del tipo de enlace del electrolito.

Los valores de D y K_s del agua y del etanol, así como los pK_a del ácido acético en los dos disolventes anteriores se muestran en la tabla siguiente:

	pK_s	D	pK_{HAc}
Agua	14	78.5	4.8
Etanol	19.1	24.3	10.4

En la Figura 4.18. se representan los diagramas logarítmicos del ácido acético en los dos disolventes anteriores.

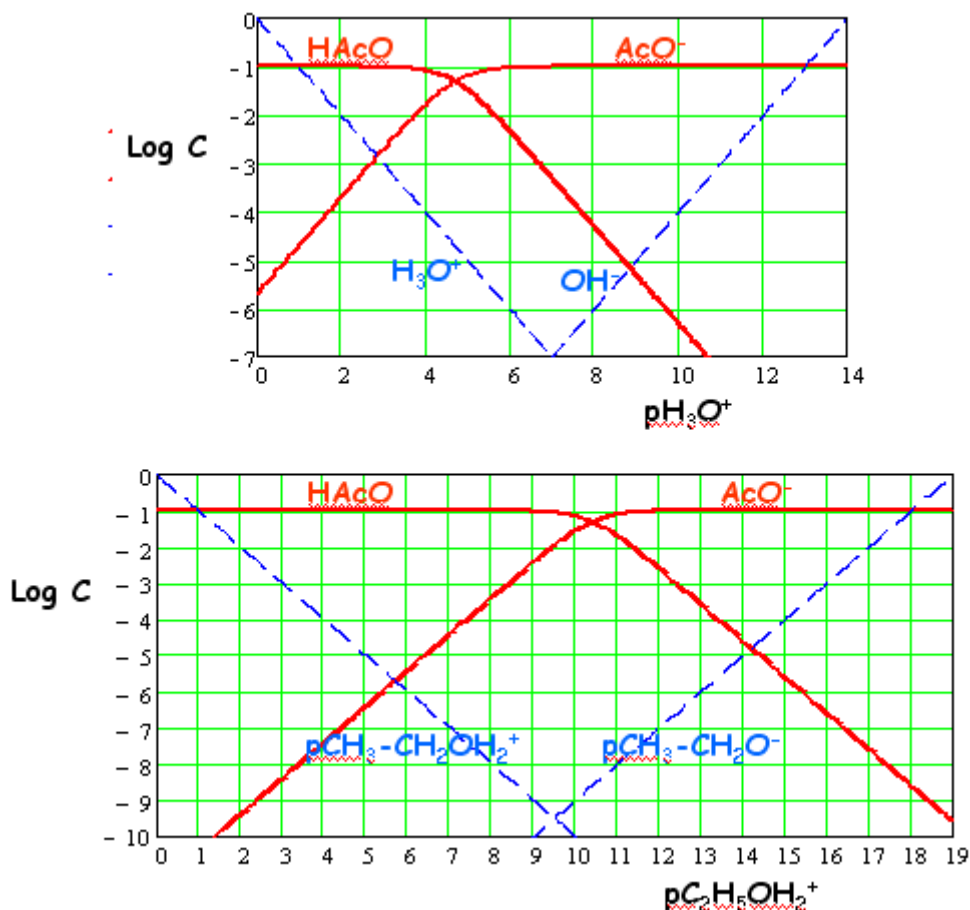


Figura 4.18. Diagramas $\log C$ - pH_2S^+ para el ácido acético en agua y en etanol

La observación de las gráficas representadas en la Figura 4.18. permite deducir la fuerza del HAcO como ácido y del AcO^- como base en ambos disolventes, poniéndose de manifiesto la influencia de la constante del ácido como la de la constante de autoprotólisis del disolvente. Así, el HAcO es más ácido en agua (constante más alta) que en etanol. La base AcO^- también es más básica en agua. En etanol, el alto pK del ácido hace que el HAcO sea muy débil como ácido, pero también es débil la base. Es decir, un aumento de la constante de autoprotólisis del disolvente disminuye la suma de la fuerza del ácido del HAcO y la fuerza básica del anión AcO^- .

CURVAS DE VALORACION

La forma más rápida y cómoda de obtener las curvas de valoración posiblemente sea hacerlo directamente del diagrama logarítmico. En la Figura 4.19. se muestra la curva de valoración del amoníaco con ácido perclórico (ácido fuerte) en acético glacial.

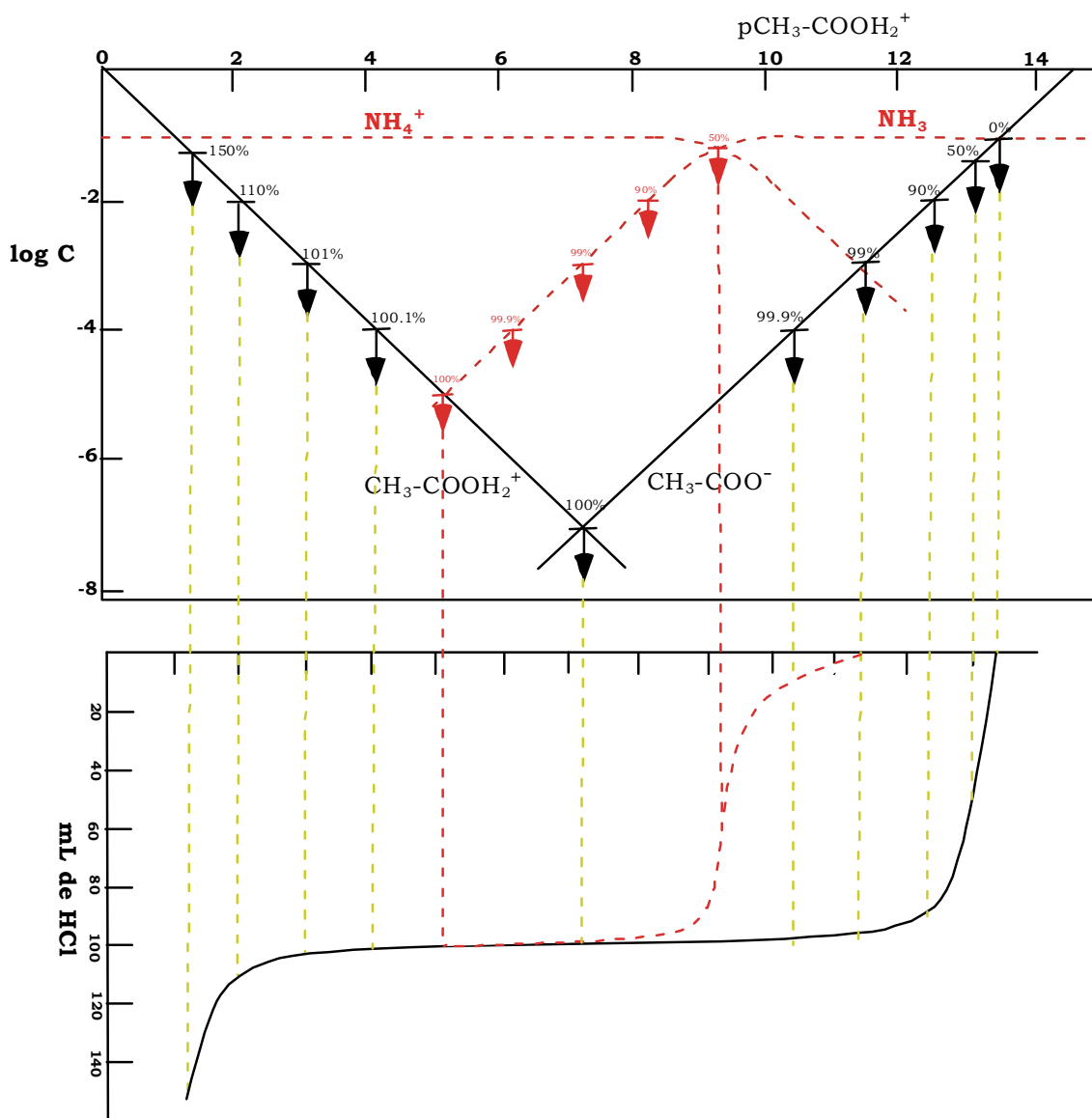


Figura 4.19. Curvas de valoración de amoníaco con HClO_4 en agua (línea de puntos) y en acético glacial (línea continua)

En ácido acético glacial, el amoníaco es una base fuerte, por lo que para construir la curva de valoración se siguen los mismos principios que se indicaron para la valoración de bases fuertes con ácidos fuertes en medio acuoso. Obsérvese la diferencia de operar en agua o en acético en cuanto al salto de pH (o $\text{pCH}_3\text{-COOH}_2^+$) en las proximidades del punto de equivalencia.

INDICACION DEL PUNTO FINAL

El problema de la determinación del punto final de valoraciones en medios no acuosos se soluciona mediante la utilización de indicadores químicos e instrumentales.

Los **indicadores químicos** plantean el problema de que sus constantes y colores, bien conocidos normalmente en agua, pueden ser diferentes y desconocidos en otros disolventes. Asimismo, como muchos de estos disolventes tienen constantes dieléctricas pequeñas, los indicadores ácido-base existen solo como pares iónicos, y los equilibrios entre pares iónicos son complicados a causa de variaciones en las cargas y tipos de cargas (catiónicos, neutros, aniónicos) que presentan las diferentes formas de los indicadores. Además, todo el concepto de la escala de pH ha de modificarse para sistemas distintos del agua.

Con frecuencia los cambios de color no son los mismos que en agua, probablemente a causa de los mencionados fenómenos de apareamiento iónico y otros cambios estructurales (electrónicos) producidos en la molécula del indicador por el disolvente. No obstante, varios de los indicadores más conocidos funcionan satisfactoriamente en medios no acuosos. En cualquier caso, la selección del indicador suele hacerse de forma empírica.

Indicadores para la valoración de ácidos. El más usado posiblemente sea el *azul de timol*, cuya forma ácida es amarilla y azul la básica. Se utiliza para la valoración de ácidos carboxílicos, imidas, sulfonamidas, etc. La *fenolftaleína* y la *timolftaleína* son excelentes indicadores para valoraciones en alcoholes y en piridina.

Indicadores para la valoración de bases. El indicador más extensamente usado para la valoración de bases es el *violeta cristal*. El cambio de color es complejo, pues pasa por los colores violeta (forma básica), azul, azul-verdoso, verde, verde-amarillento y amarillo (forma ácida). La *p-naftolbenzoina* es uno de los indicadores más satisfactorios para valoraciones en ácido acético glacial. El cambio de color, de amarillo a verde, es muy nítido para muchas bases niveladas por el ácido acético.

La **indicación potenciométrica** se utiliza extensamente en medios no acuosos. Los *electrodos de vidrio* tienen una gran aplicabilidad en muchos disolventes, algunos tan diferentes del agua como el acetonitrilo. Estos electrodos suelen responder reversiblemente a cambios en la actividad del ión hidrógeno de acuerdo con la ley de Nernst.

La pareja *vidrio-calomelanos* resulta de gran utilidad en muchas ocasiones, si bien las mayores dificultades suelen encontrarse en el electrodo de referencia. La razón es la siguiente: la diferencia de potencial observada entre un electrodo de vidrio y uno de calomelanos viene dada por,

$$\Delta V = E_{\text{vidrio}} - E_{\text{referencia}} + iR + E_j$$

donde R es la resistencia del sistema y E_j el denominado potencial de contacto. Es conveniente que los valores de ambos términos sean pequeños, lo cual no siempre sucede en todos los disolventes. En cuanto a R , al cambiar de disolvente a veces se producen precipitados en el extremo del puente salino del electrodo de calomelanos, que tienden a incrementar su valor. En estos casos es necesario modificar la composición del puente salino. Por lo que respecta a los potenciales de contacto suelen minimizarse usando dos o más puentes salinos distintos colocados en serie.

La **indicación conductimétrica** presenta ciertas ventajas en determinados disolventes debido, sobre todo, a que en agua, por su constante dieléctrica elevada, muchas especies presentan un alto grado de disociación, por lo que hay mucha conductividad de base. Sin embargo, en disolventes orgánicos, la escasa presencia de iones hace que la conductividad de base sea pequeña, lo que se traduce en puntos finales más nítidos, como se pone de manifiesto en la Figura 4.20.

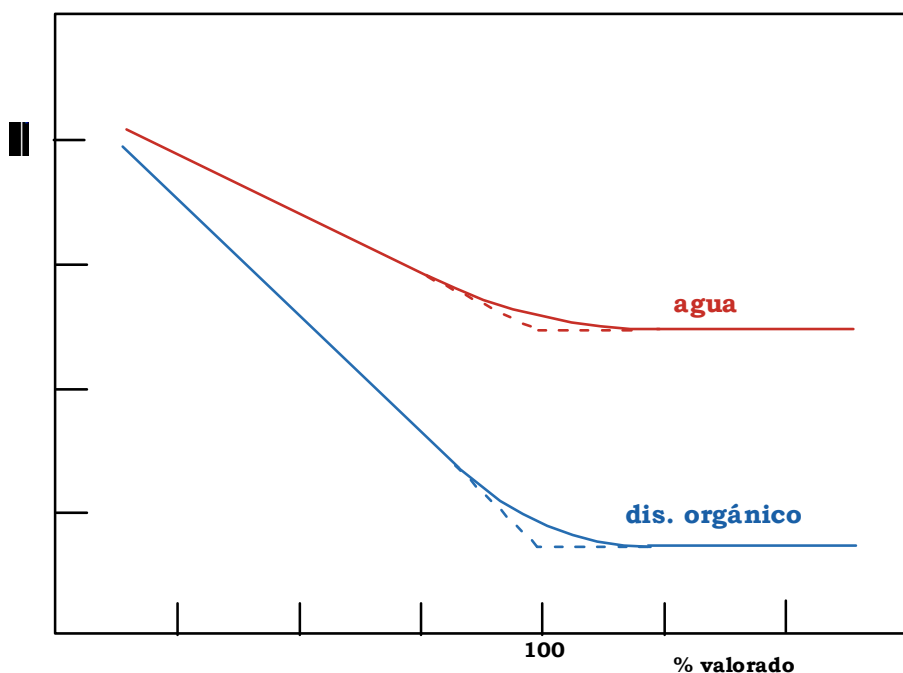


Figura 4.20. Curvas de valoración conductimétrica en agua y en un disolvente orgánico con pequeña constante dieléctrica

Causas de error en volumetrías ácido-base en medios no acuosos

- Una causa de error que puede ser importante en este tipo de volumetrías son los grandes cambios de volumen con la temperatura que tienen lugar en muchas ocasiones.

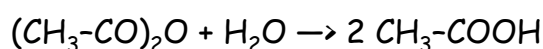
- Otro factor a considerar es la posible insolubilidad de la muestra en el disolvente de valoración.
- Una de las sustancias que pueden interferir de forma importante es el agua, ya que si está presente, será valorada como un ácido o una base débil. Asimismo, su presencia puede influir sobre el color del indicador utilizado.

DISOLUCIONES PATRON: PREPARACION Y NORMALIZACION

1. Acidos

Acido perclórico. Como disolvente se usa casi exclusivamente ácido acético glacial, el cual se encuentra en el comercio con calidad suficiente para poder usarlo sin purificación previa.

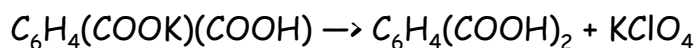
La disolución de ácido perclórico se prepara disolviendo HClO_4 del 72 % en acético glacial y añadiendo la cantidad justa de anhídrido acético para eliminar el agua conforme a la reacción:



Acido clorhídrico. También puede usarse como reactivo valorante, si bien es preferible el ácido perclórico debido a su mayor fortaleza (en agua los dos presentan la misma fuerza). Asimismo, otros ácidos usados son el **p-toluensulfónico** y el **florosulfónico**.

Patrones primarios para normalizar ácidos

El patrón primario más utilizado es el **biftalato potásico**, que reacciona con ácido perclórico según,



Durante la valoración puede aparecer un precipitado cristalino de KClO_4 , pero no interfiere en la localización del punto final.

Como ya se mencionó, muchos líquidos orgánicos tienen grandes coeficientes de dilatación. Debido a esto, una disolución de ácido perclórico en acético glacial puede variar su concentración del orden del 0.1 %/°C, lo cual es una alteración significativa. Por ello, es necesario registrar la temperatura en el momento de efectuar su normalización.

También se han utilizado para la normalización de ácidos, **carbonato sódico y TRIS** (tris-hidroximetil-aminometano).

2. Bases

Metóxidos de potasio, sodio y litio (CH_3O^-). Estos reactivos valorantes se preparan por disolución del metal correspondiente en metanol. Los de sodio y potasio pueden formar precipitados gelatinosos durante el curso de muchas valoraciones, lo cual puede dificultar la observación del punto final. El de litio no forma esos geles.

Hidróxido de tetrabutilamonio $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{OH}^-]$. Se utiliza muy frecuentemente y puede prepararse por reacción de yoduro de tetrabutilamonio con óxido de plata. De todas formas, el reactivo, como tal, suele encontrarse fácilmente en el comercio.

Como disolventes, además del metanol ya citado, suelen emplearse etanol, acetona, etilendiamina, piridina, etc. La dimetil-formamida se utiliza extensamente, si bien es necesario eliminar las trazas de agua que pueda contener, ya que por hidrólisis, origina ácido fórmico, que se valora.

Todos los reactivos básicos deben almacenarse en recipientes de vidrio Pyrex o de polietileno, debiendo minimizarse la exposición al CO_2 atmosférico.

Normalización de bases

El patrón primario más utilizado es el **ácido benzoico**. Las valoraciones deben efectuarse en corriente de nitrógeno para minimizar la absorción de CO_2 . Suele ser conveniente, asimismo, realizar un ensayo en blanco para corregir posibles impurezas del disolvente.

APLICACIONES

De la gran cantidad de determinaciones ácido-base que pueden llevarse a efecto en medios no acuosos, únicamente se mencionarán algunas valoraciones en acético glacial (disolvente protogénico), en algunos disolventes básicos y en metil isobutilcetona.

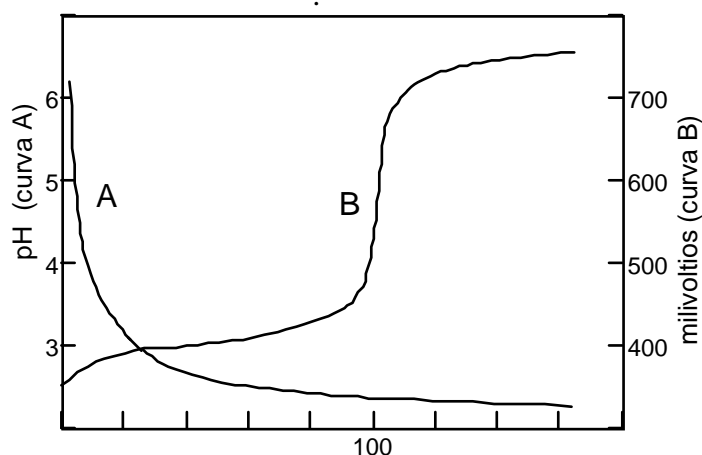
1. Valoraciones en ácido acético glacial

La mayor utilidad de este medio reside en la valoración de bases débiles. Las bases cuyos valores de pK_a en agua sean mayores que 4

(relativamente fuertes) son niveladas por el ácido acético glacial y pueden ser valoradas con punto final visual, mientras que si son más débiles (pK_a entre 1 y 4) puede ser necesaria la detección potenciométrica.

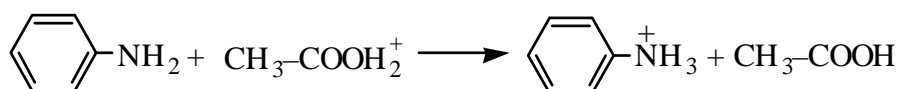
Como ya se indicó, el reactivo valorante suele ser ácido perclórico. Los indicadores químicos más frecuentemente empleados suelen ser: azul de timol, violeta cristal, violeta de metilo y rojo neutro.

Como ejemplo de la influencia del disolvente sobre el comportamiento ácido-base de una especie, en la Figura 4.21. se muestra la curva de valoración de la base débil **antipirina** en agua (no se observa punto de inflexión) y en ácido acético glacial.



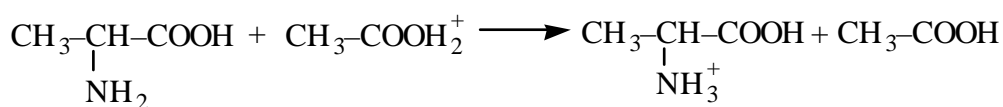
*Figura 4.21. Curvas de valoración de antipirina.
A. con HCl en agua. B. con $HClO_4$ en acético glacial.*

La valoración de **anilina** con $HClO_4$ en acético glacial puede representarse así:



donde la especie $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ representa el protón solvatado en acético glacial.

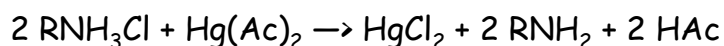
También es posible en este medio valorar **aminoácidos** de la misma manera que las aminas, ya que el grupo $-\text{COOH}$ se vuelve completamente inactivo. Así, la valoración de alanina transcurre según el proceso:



Por otra parte, los **aniones de ácidos débiles** son lo suficientemente fuertes en ácido acético glacial para poder ser valorados en este medio. Así se pueden valorar con ácido perclórico los siguientes: bicarbonato, acetato, bisulfito, cianuro e incluso sulfato.

Las **mezclas de sustancias básicas** de fuerzas diferentes pueden, con frecuencia, ser analizadas mediante la elección de un disolvente capaz de diferenciarlas. Con este fin, interesa un disolvente menos ácido que el acético glacial, tal como el acetonitrilo. En estos casos, la detección del punto final suele hacerse potenciométricamente.

Una aplicación interesante consiste en la determinación de sustancias que por sí mismas no muestran propiedades básicas, pero que pueden transformarse en un derivado que sí es una base. Así, es posible la determinación de clorhidratos de aminas de la siguiente manera: la sal amínica, disuelta en ácido acético, se trata con un exceso de acetato mercúrico, con lo que se libera la amina que puede valorarse con ácido perclórico:



El cloruro mercúrico producido y el acetato mercúrico no son básicos. Por este procedimiento pueden determinarse haluros de amonio cuaternario.

2. Valoraciones en disolventes básicos

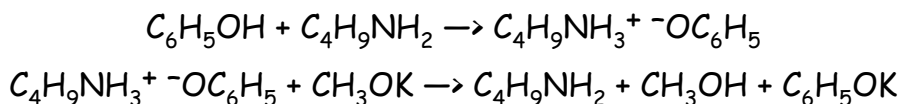
La valoración de **ácidos débiles** en agua está limitada en general a especies cuyos valores de pK_a sean inferiores a 7, mientras que los más débiles no presentan curvas de valoración con cambios de pH suficientemente pronunciados para que la determinación sea factible con hidróxido sódico. La utilización de disolventes más básicos que el agua puede posibilitar la valoración de ácidos muy débiles por aumentar de manera importante su fuerza.

Entre los disolventes básicos comunes están la butilamina, etilendiamina, dimetilformamida y amoniaco líquido.

Muchos ácidos cuyos valores de pK_a son inferiores a 7 pueden valorarse en dimetilformamida usando azul de timol como indicador, mientras que aquellos cuyos valores de pK_a estén comprendidos entre 7 y 11 requieren punto final potenciométrico, si bien, de forma menos precisa se puede hacer visualmente con azovioleta o o-nitroanilina. Casi todos los ácidos

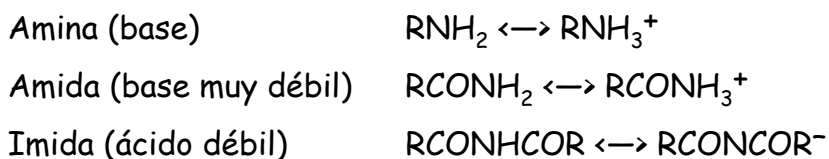
carboxílicos pertenecen al primer tipo, mientras que los fenoles suelen tener valores de pK_a del orden de 10.

La valoración de **fenol** en butilamina con metóxido potásico puede representarse así:

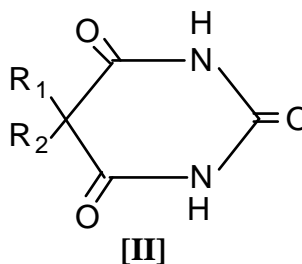
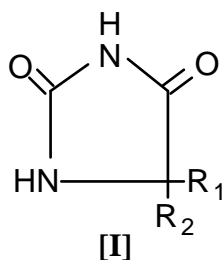


Cuando se recurre a la indicación potenciométrica del punto final hay que tener en cuenta el denominado "*error alcalino*" que presenta el electrodo de vidrio cuando se utiliza en medios muy básicos.

Puede resultar interesante considerar la variación de la acidez dentro de ciertos grupos de compuestos orgánicos nitrogenados. Las aminas son compuestos básicos que por acilación se transforman en amidas, las cuales se comportan como bases muy débiles. La introducción de un segundo grupo acilo conduce hasta una imina, que ya es un ácido débil.



Estos últimos compuestos — las imidas — pueden ser valoradas como ácidos en medios no acuosos. El interés de estas determinaciones reside en que en las moléculas de algunos compuestos de interés farmacéutico y bioquímico contienen la estructura imida, pudiéndose valorar de la forma mencionada. Tal es el caso de las hidantoinas [I] y algunos derivados del ácido barbitúrico [II]



Los barbituratos son diimidas cíclicas con valores de $pK_{a1} \approx 8$ y $pK_{a2} \approx 12$ en agua, pero que pueden ser valoradas en medio no acuoso.

3. Valoraciones en metilisobutilcetona

Un disolvente muy básico como la etilendiamina hace posible la valoración de ácidos débiles, pero ejerce un poderoso efecto nivelador para

los ácidos más fuertes que el acético. Por supuesto, no sirve para la valoración de sustancias básicas. Por su parte, un disolvente ácido es adecuado para valorar bases muy débiles, si bien muchas sustancias básicas no pueden ser diferenciadas en él. Además no es adecuado para especies ácidas.

Según lo anteriormente expuesto sería deseable un disolvente de aplicación más general, cuyas propiedades permitieran la existencia en él de un intervalo mucho más amplio de ácidos y bases. Idealmente, tal disolvente no debe presentar propiedades ácidas ni básicas, es decir, debería ser aprótico o inerte.

La metilisobutilcetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, parece poseer las cualidades requeridas, si bien no es un disolvente rigurosamente aprótico, ya que el átomo de oxígeno puede atraer un protón por compartir un par de electrones solitarios con el H^+ .

El producto se encuentra disponible comercialmente y se puede utilizar sin necesidad de purificación previa.

Los reactivos valorantes suelen ser: para ácidos, el hidróxido de tetrabutilamonio y para bases, el ácido perclórico.

Las valoraciones se siguen potenciométricamente con un electrodo de vidrio y uno de calomelanos acuoso.

En la Figura 4.22. se muestran las curvas de valoración de varias mezclas de ácidos fuertes (en agua) en metilisobutilcetona, con hidróxido de tetrabutilamonio como reactivo valorante

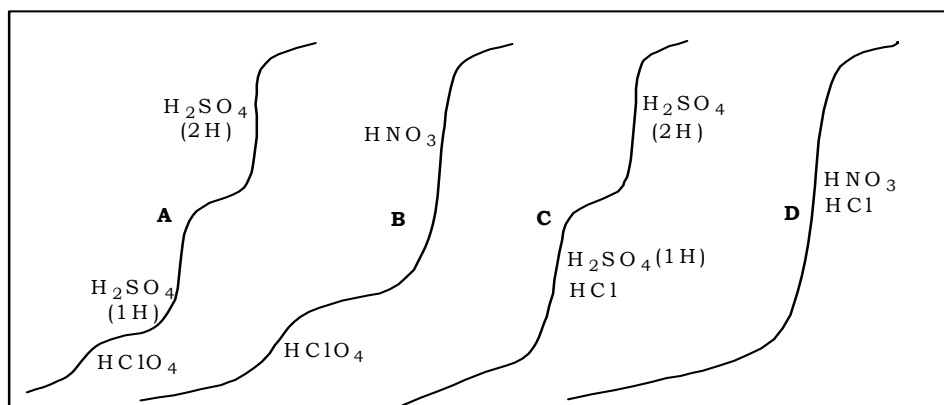


Figura 4.22. Curvas de valoración de mezclas de ácidos en metilisobutilcetona con hidróxido de tetrabutilamonio

De la observación de la Figura 4.22. se pone de manifiesto lo siguiente:

- La curva A muestra la resolución de los ácidos perclórico y sulfúrico

- Los ácidos perclórico y nítrico pueden resolverse mejor que la mezcla perclórico-sulfúrico.
- En la curva C el primer punto de equivalencia corresponde a la suma de los ácidos sulfúrico y clorhídrico. Sin embargo, el volumen de valorante añadido entre el primer y segundo punto de equivalencia corresponde solo al sulfúrico, de modo que se puede calcular por diferencia la cantidad de ácido clorhídrico en la muestra.
- La resolución de una mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico no es posible en este disolvente (curva D).
- Las diferencias de potencial medidas son del orden de 1400 mV (entre -700 y +700 mV), y esta cantidad está relacionada con el intervalo de fuerzas de ácidos que pueden existir en metilisobutilcetona. Como 60 mV equivalen a 1 unidad de pH, el intervalo útil en este disolvente es del orden de 23 unidades de pH, en claro contraste con el intervalo útil en agua, de 6 unidades aproximadamente.
- El orden en cuanto a la fuerza de los ácidos indicados es $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$, si bien, la fuerza de los ácidos HCl y HNO_3 es muy similar.

Finalmente, mencionar que también es posible la valoración de mezclas complejas de ácidos débiles y fuertes, como se muestra en la Figura 4.23.

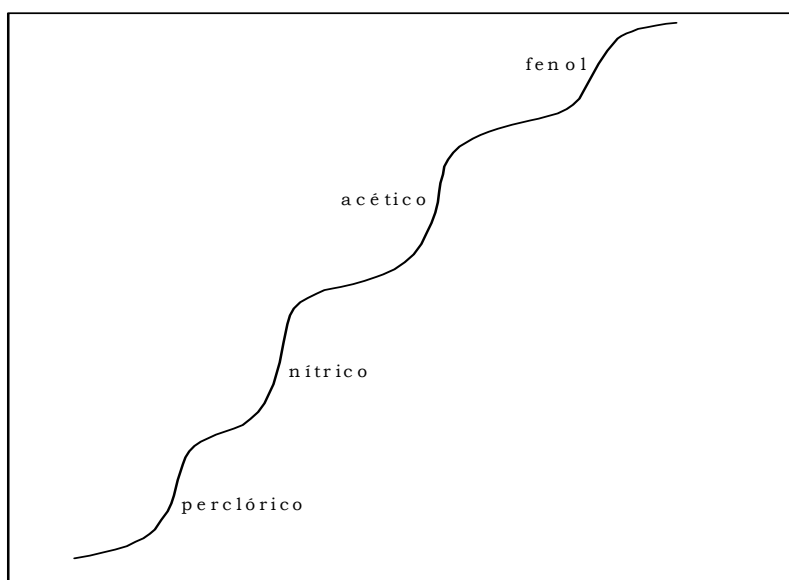


Figura 4.23. Curva de valoración de mezclas de ácidos en metilisobutilcetona

