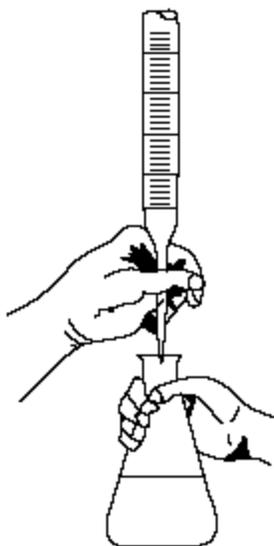


# TITULACIONES ACIDO-BASE

## Introducción



La valoración o titulación es un proceso analítico que consiste en medir la concentración de un líquido por medio de otro (titulante o valorante) de concentración conocida, midiendo los volúmenes que reaccionan. En principio, las reacciones se realizan equivalente a equivalente y el punto en el cual ya se ha dado la reacción es el llamado punto de equivalencia:

$$n^{\circ} \text{ eq. agente titulante} = n^{\circ} \text{ eq. agente titulado}$$

$$V_{\text{titulante}} \times N_{\text{titulante}} = V_{\text{muestra}} \times N_{\text{muestra}}$$

El objetivo de determinar el título de uno de los componente en la muestra. La palabra título significa el peso de una sustancia equivalente a un volumen de 1.0 mL de la disolución estándar, sin embargo en la actualidad se utiliza diferentes formas para expresar la concentración.

Las características de una reacción en análisis volumétrico son:

- 1.-Rápida.
- 2.-Cuantitativa, con equilibrio francamente desplazado a la derecha, el titulante debe ser ácido o base fuerte, oxidante o reductor fuerte.
- 3.-Estequiométrica, que no haya reacciones laterales y que dé productos conocidos y
- 4.- Que exista sistema indicador de punto final apropiado.

Por otra parte, la pureza de los reactivos es fundamental para la exactitud que se obtiene en cualquier análisis. Por consiguiente, es importante que la calidad de un reactivo sea consistente con el uso que se le destina. Aun que la precisión de las titulaciones están en el orden del 0.1 %, no es un método para la determinación en el análisis de trazas.

De las titulaciones mas comunes tenemos las ácido-base o por neutralización, donde la reacción ocurre entre los  $H^+$  del ácido y los  $OH^-$  de la base. El indicador es una sustancia orgánica de diferente color que es necesaria añadir al medio ácido o alcalino para ver el punto de neutralización.

## Parte experimental

### 1. - Análisis de la acidez de un vinagre

El vinagre es el líquido obtenido de la fermentación acética del vino, con una riqueza mínima de 50 gramos de ácido acético por litro (5% p/V). La acidez total se define como la totalidad de los ácidos volátiles y fijos (acético, tartárico, citralémico, láctico...) que contiene el vinagre, expresado en gramos de ácido acético por 100 ml de vinagre. La normativa venezolana establece que los vinagres comerciales deben contener al menos una riqueza de 50 gramos de ácido acético por litro. Viene a suponer que los vinagres comerciales deben tener una concentración aproximada de ácido acético 0,8 M.

### 2.- Determinación de ácido tartárico en vinos.

### 3.- Determinación de ácido acetil-salicílico en aspirina

*Nota:*

Los procedimientos en detalle están descritos en la bibliografía mencionada.

Se acostumbra informar al estudiante del contenido aproximado del ácido en las muestras. Esto con la idea de el estudiante previamente pueda realizar los cálculos para determinar la cantidad de muestra a utilizar y la cantidad o concentración de los reactivos a emplear.

Por otra parte, el estudiante al culminar la práctica del laboratorio debe entregar en una hoja con su nombre y el número de las muestra los resultados preliminares de la cantidad de muestra utilizada y el volumen de estándar empleados. Igualmente los datos de la respectiva estandarización.

En el informa final los resultados deben ser expresados en %, con sus respectivo promedio, desviación estándar y coeficiente de variación.

## Conceptos que se deben manejar para la realización de la práctica

•Clasificación de las sustancias. •Sustancia grado reactivo. • Estándar primario. •Reglas para el manejo de reactivos y disoluciones. •Preparación de disoluciones. •Densidad y peso específico. •Molaridad, normalidad, composición porcentual (peso-peso, peso-volumen), partes por millón, partes por billón. •Factores de dilución y expresiones afines. •Preparación de patrones, estándar primario, estandarización de disoluciones. •Solución madre, blancos.

•Equilibrios químico ácido base. •Constantes de equilibrio. •Equilibrios ácido-base en sistemas complejos (poliprótidos). •Equilibrios simultáneos. •Cálculos estequiométricos. •Cálculos de pH en diferentes disoluciones. •Determinaciones del pKa. •Cálculo del pH antes, en el momento justo y después del punto de equivalencia. •Como funciona y como preparar soluciones buffer. •Titulaciones ácido-base. •Requisitos para un ensayo por titulación volumétrica. •Curvas de titulación (pH Vs Vol). •pH antes, en y después del punto de equivalencia. •Titulación por retroceso. •Error de titulación. •Indicadores ácido-base. •Propiedades de los indicadores. •Selección de indicadores. •Rango de un indicador. •Punto del blanco en el indicador. •Errores debido al indicador. •Determinación de punto final y punto de equivalencia. •Características, aplicaciones y limitaciones. •Error de carbonato.

## Bibliografía:

- Análisis Químico Cuantitativo, Daniel C. Harris, 1992. Tercera edición. Grupo Editorial Iberoamericana S.A., México D.F.
- Química Analítica Cuantitativa. R.A. Day JR y A. L. Underwood, 1989, Quinta edición. Prentice Hall. Mexico.
- Química Analítica Contemporánea. Rubinson, Rubinson, 2000, Primera edición, Pearson Education, México.
- Química Analítica. Skoog, West, Holler, 2000, Sexta edición, Mc graw Hill, Colombia.
- Fundamentos de Química Analítica, Skoog y West, 1983, Editorial Reverté, España.
- Estadística para Química Analítica, J.C. Miller y J.N. Miller, 1993, Segunda edición, Addison-Wesley Iberoamericana.

- CARRILLO, Gregorio y Lydia Marciales. Análisis de Aguas y Líquidos Residuales, y ensayos de Laboratorio. Primera Edición. Editorial Innovación Tecnológica. Caracas / Venezuela. 1998.
- KEMMER, Frank y John MacCollion. Manual del agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicación. Tomo 1. Nalco Chemilca Company. Distrito Federal / México. 1995.
- Water, Atmospheric Analysis. Annual Book of ASTM Standards. Part 23. American Society for testing and materials. 1973.

## Lecturas Recomendadas.

### 1.- Limpieza del material de vidrio

El cuidado del material en cuanto a su limpieza y conservación tiene gran importancia en cualquier laboratorio. Es necesario extremar la limpieza del material y de los aparatos para tenerlos en perfectas condiciones de uso, pues un material defectuoso puede echar a perder cualquier análisis. Limpiar perfectamente todo el material inmediatamente después de su uso es una regla de oro en todo laboratorio. De no hacerlo así, los restos de las sustancias manipuladas pueden dejar manchas que luego son casi imposibles de eliminar. Para la limpieza del material de vidrio suele ser suficiente el empleo de un detergente suave, teniendo la precaución de enjuagar luego perfectamente con agua. Se recomienda utilizar escobillas para remover las adherencias. Cuando se trata de manchas más resistentes, la mezcla sulfo-crómica es la sustancia más empleada (100 g de dicromato potásico en 1 litro de ácido sulfúrico diluido técnico en proporción 1:4).

Uno de los materiales que más rápidamente se debe limpiar después de su uso son las pipetas, especialmente si se ha trabajado con material orgánico. Se desaconseja el empleo de hidróxido sódico si la solución va a estar en contacto durante mucho tiempo con el material (ataca el vidrio). Los ácidos concentrados y calientes pueden ser muy útiles para determinadas manchas, pero su manejo es siempre peligroso. El último paso aconsejable en la limpieza es enjuagar el material con agua destilada desionizada dos o tres veces. Cuando la forma del material dificulte su secado espontáneo (las pipetas, por ejemplo), se aconseja añadir un poco de acetona; posteriormente se eliminará totalmente cualquier resto de agua en la estufa.

Determinados materiales que utilizan juntas de vidrio o llaves pueden ser objeto de un cuidado especial para evitar que se seque el lubricante que asegura el buen funcionamiento del cierre hermético. Para ello debe utilizarse silicona.

Una recomendación final concerniente a los aparatos en general: la limpieza se debe limitar a su parte externa, ya que el mantenimiento del interior lo debe efectuar personal debidamente cualificado. Los productos orgánicos oleosos se limpian con acetona.

## 2.- Tratamiento de los datos en el análisis volumétrico.

Cuando se llega a un resultado, es de gran utilidad indicar el grado de precisión con el cual se debe expresar dicho resultado, por lo tanto es recomendable repetir todo el procedimiento empleando varias réplicas de la muestra. Para ello que se debe tener conocimiento de la descripción estadística de los datos y en particular de la distribución normal de los errores aleatorios y las propiedades de dicha distribución.

Una metodología analítica consta de diversos pasos y cada uno de ellos conlleva a cierto grado de error aleatorio. ¿Cómo contribuyen los errores aleatorios a cada paso del resultado final? ¿Es posible calcularlo? Y en caso afirmativo, ¿Es importante hacerlo?. Para contestar estas preguntas vamos a estudiar las incertidumbres de las concentraciones en el análisis volumétrico.

Es común en Química Analítica, expresar la concentración y su incertidumbre (error, precisión) mediante un análisis estadístico directo de los resultados de las replicas, es decir reportando de las diferentes concentraciones obtenidas, su promedio, desviación estándar y el coeficiente de variación (%DSR). Pero, en muchos de los casos del análisis volumétrico la evaluación estadística directa de los datos finales no es representativa de la precisión de los mismos, ya que es posible que los instrumentos de medida no poseen la apreciación necesaria que refleje una incertidumbre apreciable. En tales casos es aconsejable reportar el error, tomando en cuenta la propagación de los pasos individuales.

Para demostrarlo vamos a resolver un problema común y sencillo, que consiste en determinar la incertidumbre de una disolución titulante, a partir de un estándar primario.

El caso particular a desarrollar, es la determinación de la concentración con su respectiva incertidumbre de una disolución de hidróxido de sodio, a partir de Ftalato Ácido de Potasio. Para hacerlo más ilustrativo vamos a emplear por dos metodologías experimentales:

### ***Metodología experimental 1.***

Se pesa exactamente y por triplicado una cantidad conocida de Ftalato Ácido de Potasio (Estándar Primario): 1.0342, 1.0278 y 1.0587 gramos. Posteriormente se titula cada una con la disolución de hidróxido de sodio a investigar. Resultando **25.35 ; 25,15 y 25.80 mL** respectivamente.

*Datos del material disponible:*

Balanza electrónica con una apreciación de 0.0001 g y una precisión de 0.0002 g.

Bureta de 50.00 mL con una apreciación de 0.05 mL (Clase A)

PE ftalato =  $204.22 \pm 0.01$  g/Eqv

a.- *Calculo de la incertidumbre en la concentración de NaOH a partir del análisis estadístico directo de los resultados:*

Concentración de NaOH:

$$N_{NaOH} = \frac{\text{Peso}_{Ftalato} (g) \cdot 10^3 (mL / L)}{PE_{Ftalato} (g / Eqv) \cdot Vol_{NaOH} (mL)} \quad (1)$$

$$N(1)_{NaOH} = \frac{1.0342 \cdot 10^3 \cdot Eqv}{204.22 \cdot 25.35 \cdot L} = 0.199769$$

$$N(2)_{NaOH} = \frac{1.0278 \cdot 10^3 \cdot Eqv}{204.22 \cdot 25.15 \cdot L} = 0.200112$$

$$N(3)_{NaOH} = \frac{1.0587 \cdot 10^3 \cdot Eqv}{204.22 \cdot 25.80 \cdot L} = 0.200935$$

El promedio sería de 0.200272 con una desviación estándar de 0.000599. Redondeando la Normalidad de acuerdo al numero de cifras significativas:

$$0.2003 \pm 0.0006 \text{ N} \quad CV = 0.3\%$$

b.- *Calculo de la incertidumbre en la concentración de NaOH a partir de la propagación en los errores de las medidas individuales:*

*Apreciación y Precisión:*

Apreciación y precisión son términos diferentes. La apreciación tiene que ver con la cantidad mínima que puede estimar un instrumento, mientras que la precisión con la reproducibilidad de la misma. En algunos casos la apreciación y la precisión pueden ser iguales, en todo caso la precisión nunca puede ser menor que la apreciación de un instrumento.

#### *Caso de la balanza:*

La apreciación de la balanza analítica de 0.0001 g posee una precisión ligeramente mayor (mientras mayor es el valor absoluto de la precisión, es más imprecisa). Para saber la precisión de una determinada balanza, se debe pesar un mismo objeto repetidas veces y calcular la desviación estándar de la misma. Una balanza de buenas condiciones el valor de la desviación estándar es aproximadamente de 0.0002 g, en todo caso va a depender mucho del estado de la balanza y debe ser determinado para cada caso.

Para pesar el Ftalato Ácido de Potasio se tomó un beacker limpio y seco. Se colocó en la balanza, tarándose a 0.0000 g y posteriormente se le añade 1.0342 g del estándar.

Para encontrar el error total en la pesada se debe tomar en cuenta que:

- Cuando se tara el recipiente el valor de pesada es  $0.0000 \pm 0.0002$  g.
- Cuando se pesa el estándar su valor es de  $1.0342 \pm 0.0002$  g.

El peso final se obtiene por diferencia:  $1.0342$  g -  $0.0000$  g =  $1.0342$  g

El error total en la pesada se determina por propagación:

$$S = \sqrt{S_{\text{pesada1}}^2 + S_{\text{pesada2}}^2} = (2)$$
$$S = \sqrt{(0.0002)^2 + (0.0002)^2} \approx 0.0003 \text{ g}$$

Por lo tanto podemos asumir que para una balanza en buenas condiciones el error de una pesada por diferencia, es de aproximadamente 0.0003 g.

#### *Caso de la bureta:*

La precisión de una bureta es normalmente expresada con la apreciación. La apreciación de este dispositivo va a depender su tipo, para una bureta de 50 mL es de 0.1 mL o de 0.05 mL (si se puede medir entre las dos líneas). Nosotros emplearemos  $50.00 \pm 0.05$  mL.

Para encontrar el error en la medición con la bureta, se debe tomar en cuenta que:

- Cuando se enrasa la bureta el valor es:  $0.00 \pm 0.05$  mL
- Cuando se mide el volumen dispensado el valor es:  $25.35 \pm 0.05$  mL

El volumen final se obtiene por diferencia:  $25.35$  mL -  $0.00$  mL =  $25.35$  mL. El error en medida la medida del volumen se determina por propagación:

$$S_{bureta} = \sqrt{S^2_{Vol_1} + S^2_{Vol_2}} \quad (3)$$
$$S_{bureta} = \sqrt{0.05^2 + 0.05^2} = 0.07 \text{ mL}$$

Por lo tanto podemos asumir que error en la medida de una bureta de  $50.00$  mL es de  $0.07$  mL. Es posible aproximarlo a  $50.0 \pm 0.1$  mL.

NOTA:

Es importante no confundir la precisión de una medida con la bureta, con respecto a la precisión de una metodología de análisis donde se puede hacer replicas de las mediciones (varias titulaciones de la misma muestra). En este último caso hay que incluir todos los pasos experimentales (propagación), incluyendo el error del operador en el cambio de color del indicador.

Cuando se toma como apreciación de la bureta  $0.05$  mL, solo se puede reportar  $0.00$  mL o  $0.05$  mL, no hay valores intermedios. Mientras que si reporta con una apreciación de  $0.1$  mL, se puede reportar en el rango de  $0.0$  mL a  $0.9$  mL.

Ahora podemos calcular por propagación de la incertidumbre en la concentración de NaOH, a partir de la ecuación 1:

$$\frac{S_{NaOH}}{N_{NaOH}} = \sqrt{\left(\frac{S_g}{g}\right)^2 + \left(\frac{S_{PM}}{PM}\right)^2 + \left(\frac{S_{vol}}{Vol}\right)^2} \quad (4)$$

Se puede utilizar cualquiera de las tres réplicas, por ejemplo:  
Peso:  $1.0342$  g ; Vol:  $25.35$  mL y N:  $0.199762$

Calculemos los tres términos de la ecuación 4:

$$\left(\frac{S_g}{g}\right)^2 = \left(\frac{0.0003}{1.0342}\right)^2 = 8.41 \cdot 10^{-8}$$

$$\left(\frac{S_{PM}}{PM}\right)^2 = \left(\frac{0.01}{204.22}\right)^2 = 2.40 \cdot 10^{-9}$$

$$\left(\frac{S_{vol}}{Vol}\right)^2 = \left(\frac{0.07}{25.35}\right)^2 = 7.62 \cdot 10^{-6}$$

Resolviendo la ecuación 4 completamente:

$$S_N = 0.199769 \sqrt{8.41 \cdot 10^{-8} + 2.40 \cdot 10^{-9} + 7.62 \cdot 10^{-6}} = 0.0006$$

Redondeando la normalidad de acuerdo el número de cifras significativas:

$$N_{ft} = 0.1998 \pm 0.0006 \quad CV = 0.3 \%$$

Se puede hacer para cada una de las titulaciones y el resultado siempre será el mismo. Por otra parte podemos observar, el valor obtenido de la desviación estándar en este caso es igual al calculado mediante el análisis estadístico directo de las concentraciones.

Podemos notar que la mayor contribución a la incertidumbre es por parte de la imprecisión de la bureta ( $S^2 = 7.62 \cdot 10^{-6}$ ), es decir una contribución del orden del  $[0.07/25.35] \times 100 = 0.3 \%$ . Es posible despreciar las otras contribuciones.

### ***Metodología experimental 2.***

En este caso se pesa una cantidad exacta de ftalato y se enraza a un volumen determinado. Finalmente se titula por triplicado una alícuota del estándar con el hidróxido de sodio. Experimentalmente se pesó 2.1042 g del estándar y se disolvió, enrazándose a un volumen final de 200 mL. Finalmente

se toma una alícuota de 50 mL para titular por triplicado con el hidróxido de sodio, resultando 25.75, 25.75 y 25.75 mL.

*Datos del material disponible:*

Balanza electrónica con una apreciación de 0.0001 y una precisión de 0.0002 g.

Pipeta de 50.00 mL con una precisión reportada de 0.05 mL. (clase A)

Balón de 200.00 mL con una precisión reportada de 0.15 mL (clase A)

Bureta de 50.00 mL con una apreciación de 0.05 mL (clase A)

PM ftalato  $204.22 \pm 0.01$  g/Eqv.

**a.- *Calculo de la incertidumbre en la concentración de NaOH a partir del análisis estadístico directo de los resultados:***

Concentración de NaOH:

$$N_{NaOH} = \frac{N_{ft} Vol_{ft}}{Vol_{NaOH}} \quad (5)$$

*El primer paso será determinar la concentración del ftalato ácido:*

Se pesó 2.1042 g de estándar. Posteriormente se disuelve y se lleva a un balón de 200 mL. La concentración de ftalato se determina por :

$$N_{ft} = \frac{Peso(g) \cdot 10^3 (mL / L)}{PE(g / Eqv) \cdot Vol(mL)} \quad (6)$$
$$N_{ft} = \frac{2.1042 \cdot 10^3}{204.22} \frac{Eqv}{200.00 L} = 0.1030$$

Posteriormente una alícuota de 50.00 mL de muestra fue titulada por triplicado con el estándar. Se obtuvo los siguientes valores de 25.75, 25.75 y 25.75 mL. La concentración del hidróxido de sodio se calcula a partir de la ecuación 5:

$$N1_{NaOH} = 0.1030 N \times 50.00 \text{ mL} / 25.75 \text{ mL} = 0.200000 N$$

$$N2_{NaOH} = 0.1030 N \times 50.00 \text{ mL} / 25.75 \text{ mL} = 0.200000 N$$

$$N3_{NaOH} = 0.1030 N \times 50.00 \text{ mL} / 25.75 \text{ mL} = 0.200000 N$$

El promedio sería 0.2000 N con una desviación estándar de 0.0, cuestión que no es razonable, ya que debe existir una incertidumbre asociada al error en la concentración del Ftalato, a la alícuota tomada y a la imprecisión en la lectura de la bureta, la cual no se ve reflejada en el análisis estadístico de los resultados. En este caso, es recomendable el cálculo de la propagación de los errores.

**b.- Cálculo de la incertidumbre en la concentración de NaOH a partir de la propagación en los errores de las medidas individuales:**

Se determina la propagación de la ecuación 5:

$$\frac{S_{N_{NaOH}}}{N_{NaOH}} = \sqrt{\left(\frac{S_{N_{ft}}}{N_{ft}}\right)^2 + \left(\frac{S_{Vol_{bureta}}}{Vol_{bureta}}\right)^2 + \left(\frac{S_{Vol_{pipeta}}}{Vol_{pipeta}}\right)^2} \quad (7)$$

Para ello es necesario determinar la incertidumbre en la concentración de ftalato ácido ( $N_{ft}$ ). Para ello se desarrolla a partir de la ecuación 6, resultando:

$$\frac{S_{N_{ft}}}{N_{ft}} = \sqrt{\left(\frac{S_g}{g}\right)^2 + \left(\frac{S_{PM}}{PM}\right)^2 + \left(\frac{S_{vol}}{Vol}\right)^2} \quad (8)$$

Resolviendo la ecuación 8:

$$\left(\frac{S_g}{g}\right)^2 = \left(\frac{0.0003}{2.1042}\right)^2 = 2.03 \cdot 10^{-8}$$

$$\left(\frac{S_{PM}}{PM}\right)^2 = \left(\frac{0.01}{204.22}\right)^2 = 2.40 \cdot 10^{-9}$$

$$\left(\frac{S_{vol}}{Vol}\right)^2 = \left(\frac{0.15 \cdot 10^{-3}}{200.00 \cdot 10^{-3}}\right)^2 = 5.62 \cdot 10^{-7}$$

$$S_N = 0.10304 \sqrt{2.03 \cdot 10^{-6} + 2.40 \cdot 10^{-9} + 5.62 \cdot 10^{-7}} = 0.00008 \approx 0.0001$$

Normalidad del ftalato = 0.1030 ± 0.0001 N    CV= 0.1 %

Ahora es posible calcular la incertidumbre en la concentración del NaOH a partir de la ecuación 7:

$$\left(\frac{S_{N_{ff}}}{N_{ff}}\right)^2 = \left(\frac{0.0001}{0.1030}\right)^2 = 9.43 \cdot 10^{-7}$$

$$\left(\frac{S_{Vol_{Bureta}}}{Vol_{Bureta}}\right)^2 = \left(\frac{0.07}{25.75}\right)^2 = 7.39 \cdot 10^{-6}$$

$$\left(\frac{S_{Vol_{Pipeta}}}{Vol_{Pipeta}}\right)^2 = \left(\frac{0.05}{50.00}\right)^2 = 1.00 \cdot 10^{-6}$$

$$S_{NaOH} = 0.20000 \sqrt{9.43 \cdot 10^{-7} + 7.39 \cdot 10^{-6} + 1.00 \cdot 10^{-6}} = 0.0006$$

El resultado para Normalidad tomando en cuenta las cifras significativas se expresaría:

$$N_{NaOH} = 0.2000 \pm 0.0006 \text{ con un CV} = 0.3 \%$$

Como podemos observar cuando un analista es muy preciso y los instrumentos de medida no poseen la apreciación o sensibilidad apropiada, la incertidumbre viene determinado por la propagación de los errores de los diferentes pasos individuales. También es aplicable cuando no se realizan réplicas de los análisis. Este caso es muy común en el análisis volumétrico clásico, siendo todo lo contrario en el análisis instrumental. Sin embargo es recomendable hacer ambas estudios y reportar con aquel que sea más representativo de la incertidumbre.