

CORBES DE VALORACIÓ ÀCID-BASE

Autoria

**Roberto Sáez Hernández
Inés Adam Cervera**

1. Anàlisi volumètrica

L'anàlisi volumètrica en essència consisteix en la mesura del volum d'un reactiu de concentració coneguda necessari per a reaccionar quantitativament amb un volum de dissolució exactament conegut d'una dissolució problema que conté l'anàlit (o una dissolució que conté una quantitat perfectament coneguda de mostra en dissolució).

En funció del tipus de reacció que es produïska entre el reactiu i l'anàlit les volumetries es classifiquen en:

- Volumetries àcid-base
- Volumetries de formació de complexos
- Volumetries de precipitació
- Volumetries redox

Per a poder dur a terme una valoració la reacció ha de reunir una sèrie de requisits, com són:

- La reacció ha de ser quantitativa
- La reacció ha de ser ràpida
- La reacció ha de ser estequiomètrica i d'estequiometria definida
- Ha de ser possible detectar el punt final de la valoració.

2. Corbes de valoració

Les corbes de valoració són la representació gràfica de la variació d'una propietat de la dissolució al llarg de la valoració en funció del volum de valorant afegit. En funció de la propietat mesurada les corbes de valoració poden ser lineals o logarítmiques. Això es deu al fet pel qual el paràmetre representat pot ser directament proporcional a la concentració o directament proporcional al logaritme de la concentració.

Així, per exemple, en el cas de representar la variació del senyal d'absorbància (deguda per exemple al color violeta del reactiu) s'obindran corbes de valoració lineals, però si representem el pH de la dissolució obtindrem corbes de valoració logarítmiques.

Tant en el cas de les corbes de valoració lineals com en el cas de les corbes de valoració logarítmiques serà necessari localitzar el punt estequiomètric, és a dir, el punt d'equivalència que ens proporcionarà el volum d'equivalència en l'eix d'abscisses de la corba de valoració. En el primer cas es tracta del punt de tall de dues rectes, mentre que en el segon coincideix amb el punt d'inflexió de la corba de valoració i es localitzarà a partir del màxim que aquest presenta en la primera derivada de la corba de valoració i/o l'anul·lació de la segona derivada. No obstant això, el volum d'equivalència és un volum teòric que no pot ser determinat i el volum que obtenim a partir de les corbes de valoració experimentals és denominat volum final. Quan es detecta d'aquesta manera es parla d'indicadors fisicoquímics o instrumentals.

Però des del punt de vista pràctic, poques vegades obtindrem així el volum final. Generalment quan es realitza una volumetria s'addiciona una xicoteta quantitat d'**indicador químic** que es valora conjuntament amb l'anàlit. Aquesta substància es caracteritza per canviar de color al voltant del punt d'equivalència. En aquest moment aturarem la valoració i anotarem el volum de reactiu consumit, tenint en compte que no serà exactament el volum d'equivalència sinó el denominat volum final. Generalment, la diferència entre el volum d'equivalència (teòric) i el volum final és superior quan s'utilitza un indicador químic que quan s'utilitza un indicador fisicoquímic.

Per a poder dur a terme una volumetria, la reacció implicada ha de reunir una sèrie de característiques i, a més, el salt de la corba de valoració ha de ser suficientment pronunciat per a poder utilitzar un indicador químic. La grandària del salt de corba de valoració (és a dir, la diferència entre el pH abans i després del punt d'equivalència) depèn fonamentalment de dos factors: la constant de la reacció implicada en la valoració i les concentracions de l'anàlit i el valorant. La construcció de les corbes de valoració és útil per a poder determinar l'indicador més adient ja que el salt ha de ser suficientment pronunciat i l'indicador seleccionat ha de virar el més prop possible del punt d'equivalència.

Corbes de valoració àcid-base

Una corba de valoració àcid-base representa la variació del pH (o del pOH) amb el volum de valorant i té forma sinusoidal. En la figura 1 es mostren dues corbes de valoració: la primera correspon a la valoració d'un àcid monopròtic i la segona a la valoració d'una base monopròtica.

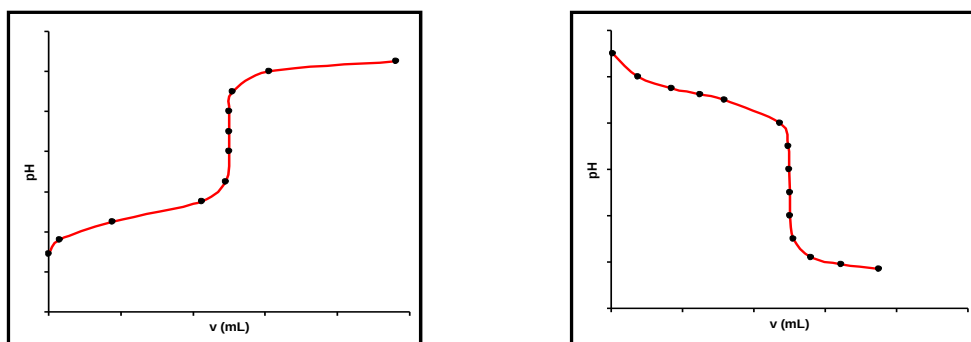


Figura 1: Corbes de valoració àcid-base.

Per a construir una corba de valoració àcid-base és necessari calcular el pH de la dissolució després de cada addició de valorant. Per a dur a terme aquests càlculs és necessari:

- Conèixer les constants d'equilibri del sistema o sistemes àcid-base presents a la dissolució
- Plantejar els balanços de masses corresponents a les espècies presents a la dissolució
- Plantejar el balanç de càrregues de la dissolució
- Resoldre el sistema d'equacions plantejat

Influència de la constant d'equilibri i la concentració

Si recordem els requisits que ha de reunir una reacció àcid-base per a poder ser utilitzada des del punt de vista volumètric i suposant que la reacció siga ràpida i estequiomètrica, cal fer-se dues preguntes:

Sempre és quantitativa la reacció entre un àcid i una base?

Sempre és possible detectar el punt final amb un indicador químic?

Per a respondre a aquestes qüestions cal estudiar com influeix **la constant de l'equilibri** de la reacció i la concentració de les espècies en la forma de la corba de valoració.

Si suposem la valoració d'un àcid qualsevol (HA) amb una base (per exemple, NaOH), la reacció de valoració serà:



Si considerem que una reacció és quantitativa quan ha reaccionat el 99.9%:

$$K = \frac{K_a}{K_w} \geq \frac{0,999C_A}{(0,001C_A)^2}$$

$$\frac{K_a}{K_w} \geq \frac{10^6}{C_A}$$

$$K_a \geq 10^{-14} \frac{10^6}{C_A} = \frac{10^{-8}}{C_A}$$

Per la qual cosa, per a dissolucions 0.1 M **no** podran ser valorats àcids amb una **constant de dissociació inferior a 10^{-7}** .

Per tant, en principi podríem valorar qualsevol àcid amb un $pK_a < 7$. Si representem les corbes de valoració per a àcids 0.1 M amb NaOH 0.1 M amb diferents constants observem que quant més feble és l'àcid més petit serà el salt de la corba de valoració:

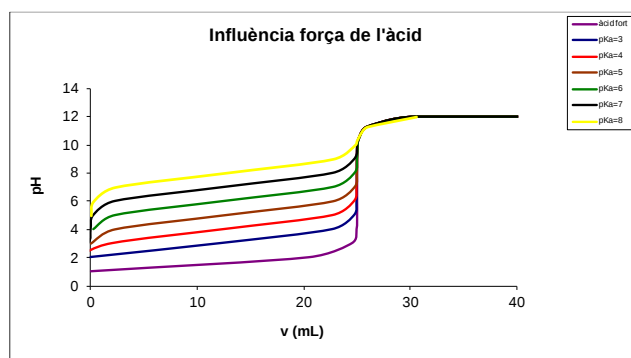


Figura 2: Influència de la força de l'àcid en el salt de la corba de valoració.

Anàlogament en el cas de la valoració de bases febles, per a poder dur a terme la valoració la constant d'acidesa de l'àcid conjugat ha de ser:



$$K = \frac{1}{K_a} \geq \frac{0,999C_B}{(0,001C_B)^2}$$

$$\frac{1}{K_a} \geq \frac{10^6}{C_B}$$

$$K_a \leq 10^{-6} C_B$$

I com influeix la concentració?

Si representem les corbes de valoració per a diferents concentracions d'un àcid fort i un altre feble, com es mostra a continuació:

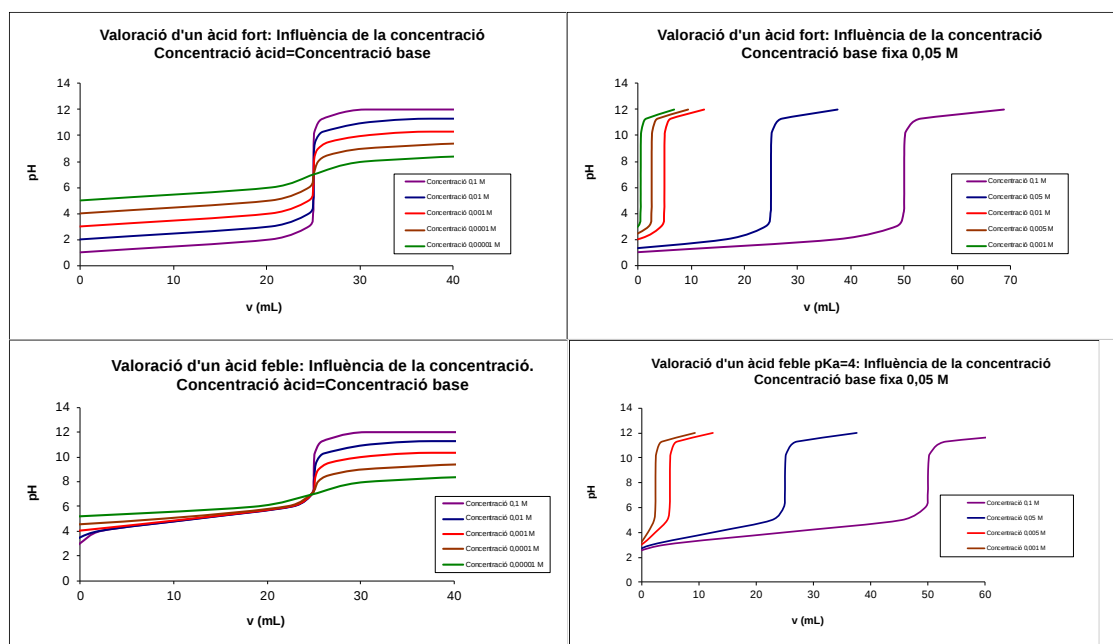


Figura 3: Influència de la concentració en la corba de valoració

El salt de la corba de valoració es veu afectat tant per la concentració de l'anàlit com per a la concentració del valorant, ja que influeix al tram de la corba situat abans del punt d'equivalència i també, al situat després del punt d'equivalència. En la valoració d'un àcid, abans del punt d'equivalència els pHs de la corba de valoració són funció de la concentració de l'àcid, encara que en el cas d'un àcid feble, la variació és menor ja que tenim un sistema amortidor de pH. Respecte als pHs posteriors al salt de la corba de valoració, estan determinats per la concentració de la base. Per tant, el salt de la corba de valoració serà major quan més concentrats estiguen l'àcid i la base.

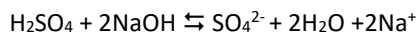
Si observem les corbes de valoració per a concentracions iguals d'anàlit i valorant (esquerra, dalt i baix en la Figura 3), el salt de la corba de valoració disminueix a mesura que disminueix la concentració d'ambdós, tant de la substància valorant com de la que és valorada.

Un dels requisits per a dur a terme una volumetria és que el punt final es pugui detectar. Habitualment s'utilitzen indicadors àcid-base (com per exemple la fenolftaleïna) per a detectar aquest punt. Aquestes són substàncies amb propietats àcid-base que es caracteritzen per tenir diferents colors en la seua forma bàsica i àcida. A l canvi de color entre ambdues formes ha de ser nítid per tal de cometre el mínim error possible. A més, si el canvi de pH no es realitza bruscament sinó que és gradual, no serà possible dur a terme la valoració. En aquest sentit, i com a norma general, és necessari un $\Delta\text{pH}=2$, pel que es pot demostrar que no es poden valorar dissolucions amb concentracions per sota de $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ perquè l'error de l'indicador siga inferior a l'1%.

En el cas de tenir concentracions d'anàlit i de valorant diferents, la relació de concentracions entre l'anàlit i el valorant vindrà determinada per la precisió de la bureta, ja que no es poden mesurar volums superiors a la seua capacitat ni volums inferiors als necessaris per a obtenir la precisió desitjada (per exemple, si es vol una precisió del 0.5% utilitzant una bureta de 25 mL que té una imprecisió de $\pm 0.03 \text{ mL}$ s'han de gastar almenys 6 mL).

Nombre de salts d'un sistema polipròtic i valoració de mescles

Una corba de valoració, en teoria, presentarà tants salts a la corba de valoració com protons àcids accepte o done el sistema considerat. Malgrat aquesta afirmació, a la pràctica únicament s'observarà més d'un salt a la corba de valoració quan els valors de pH dels punts d'equivalència estiguen suficientment separats i, a més, ambdues constants siguin superiors a $10^{-8}/C_A$. Prenent com a exemple el cas de l'àcid sulfúric, únicament s'hi observarà un salt a la corba de valoració ja que els dos protons reaccionen de forma conjunta:



Quina diferència ha d'haver entre les constants per poder observar els dos salts?

Si considerem que al primer punt d'equivalència la reacció és quantitativa, ha reaccionat el 99.9% de H_2A :

$$\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = 10^3 = \frac{K_{a_1}}{[\text{H}^+]_{\text{primer punt equivalència}}}$$

I si al segon punt d'equivalència la reacció també és quantitativa:

$$\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = 10^3 = \frac{K_{a_2}}{[\text{H}^+]_{\text{segon punt equivalència}}}$$

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{primer punt equivalència}}}{[\text{H}^+]_{\text{segon punt equivalència}}}$$

Pel que per a obtenir una diferència de pH de tres unitats entre els dos punts d'equivalència, les constants han de diferir almenys en 10^3 . Anàlogament, es podran observar dos salts a la corba de valoració d'una base dipròtica o en la valoració d'una mescla de bases febles o àcids febles quan les constants es diferencien almenys en 10^3 . Finalment, serà possible valorar mescles d'àcid fort i àcid feble o base forta i base feble si els salts estan separats almenys 3 unitats de pH, la qual cosa dependrà de la força de la base feble i de l'àcid feble.

Evidentment, per a detectar els punts finals de la corba de valoració caldrà realitzar la selecció adequada dels indicadors.

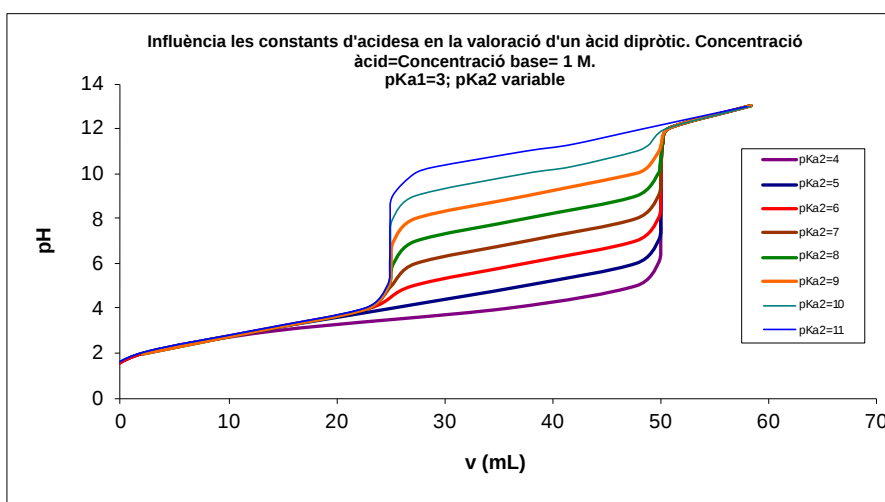


Figura 4: Influència de les constants d'acidesa en la corba de valoració.

Qüestions

Raoneu si serà possible la determinació de les següents espècies mitjançant una volumetria àcid-base. Considereu una concentració d'anàlit i de valorant 0,1 M. En cas que siga possible, seleccioneu l'indicador més adient en cada cas.

- Una dissolució d'àcid bòric
- Una dissolució d'àcid fòrmic
- Una dissolució d'ió amoni
- Una dissolució d'acetat
- Una dissolució d'amoniac
- Una dissolució d'àcid glicòlic

Raoneu la variació de la forma de la corba de valoració en funció de la concentració abans del punt d'equivalència d'un sistema monopròtic. Considereu els casos d'una base forta, un àcid fort, una base feble i un àcid feble.

Raoneu la variació de la forma de la corba de valoració en funció de la constant d'acidesa abans del punt d'equivalència d'un sistema monopròtic. Considereu els casos d'una base feble i un àcid feble.

Raoneu el nombre de salts que són útils per a dur a terme una determinació volumètrica i, en cas que siga possible seleccioneu l'indicador més adient, en els següents sistemes:

- Una dissolució d'àcid cítric
- Una dissolució de carbonat sòdic
- Una dissolució d'àcid fosfòric
- Una dissolució d'àcid maleic
- Una mescla d'àcid bòric i àcid acètic
- Una mescla d'àcid clorhídric i àcid làctic

PD: Per a resoldre les qüestions consulteu taules de constants.

Referències

Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. y Crouch, S.R. Fundamentos de Química Analítica, 9a edición. Méjico: Cengage Learning Editores, 2015. ISBN: 978-0-495-55828-6

Harris, D.C. Análisis químico cuantitativo, 3a edición en español. Barcelona: Ed. Reverté, 2007. ISBN 9788429172249

Laitinen H.; Harris W. Análisis Químico, Barcelona: Ed. Reverté, 1982. ISBN 9788429173246