https://pixabay.com/es/profesor-hombre-conferencia-3026707/

VALORACIÓN ÁCIDO DÉBIL-BASE FUERTE

ANA KAREN RAMÍREZ BARRAZA
JULIO CÉSAR BOTELLO POZOS
MARINA LUCIA MORALES GALICIA

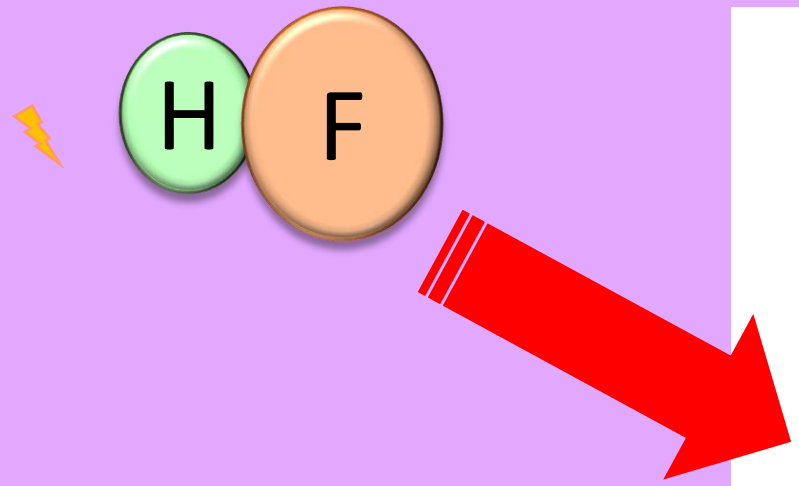
Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

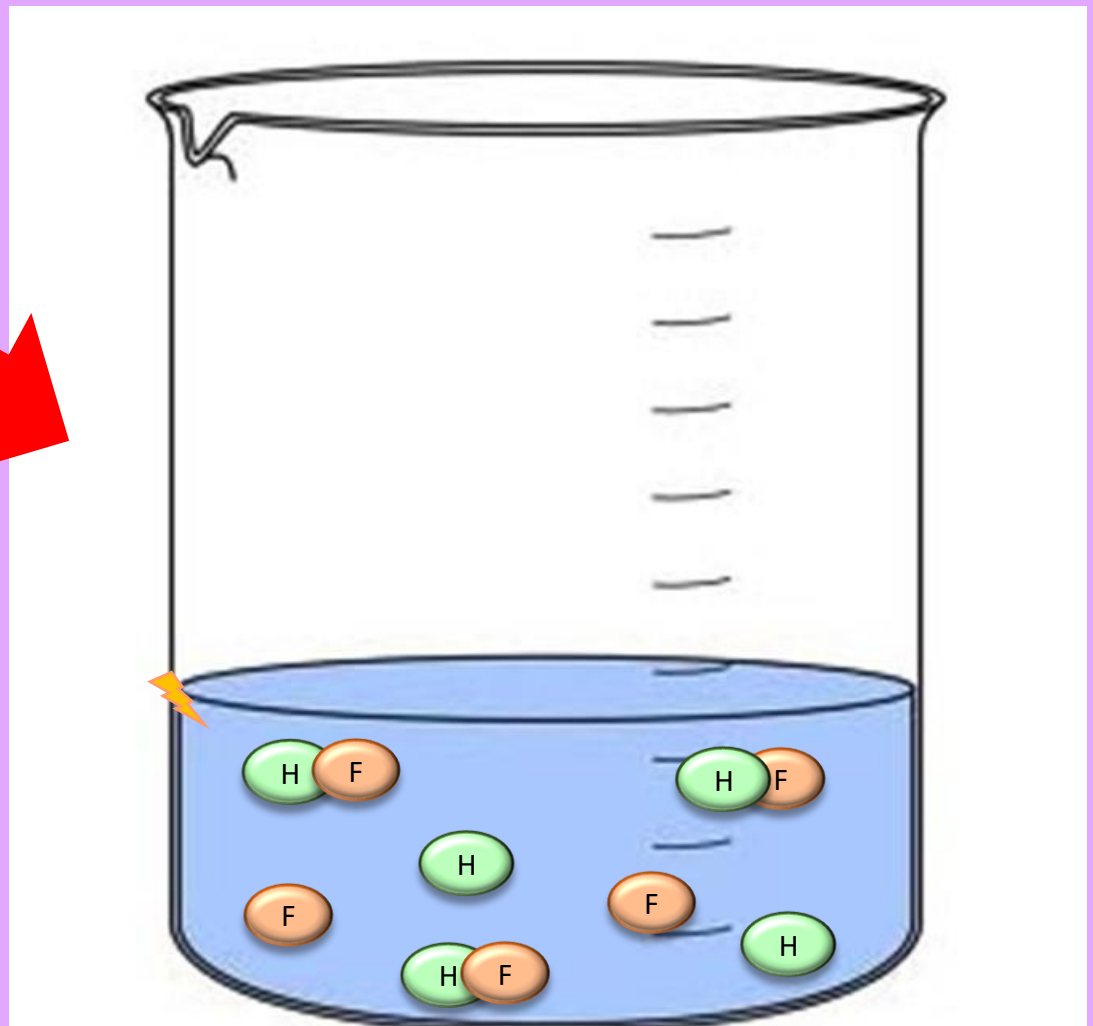
https://pixabay.com/es/qu%C3%ADmico-tubo-mujer-trabajo-hombre-1816371/

Valoración ácido débil-base fuerte

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Disociación de un electrolito débil en disolución





Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Valoración ácido débil-base fuerte

Se tienen ácidos y bases cuya disociación o asociación, respectivamente, no es completa en disolución, a ellos se les denomina débiles.

Cuando se desea valorar un ácido o base débil se emplea como valorante siempre una base o un ácido fuerte respectivamente.

Lo primero que tenemos que hacer es conocer si la reacción es espontánea.

Para conocer la espontaneidad de una reacción entre un ácido débil y una base o bien entre una base débil y un ácido se puede utilizar un modelo de escalas de predicción de reacciones.

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Escala de predicción de reacciones

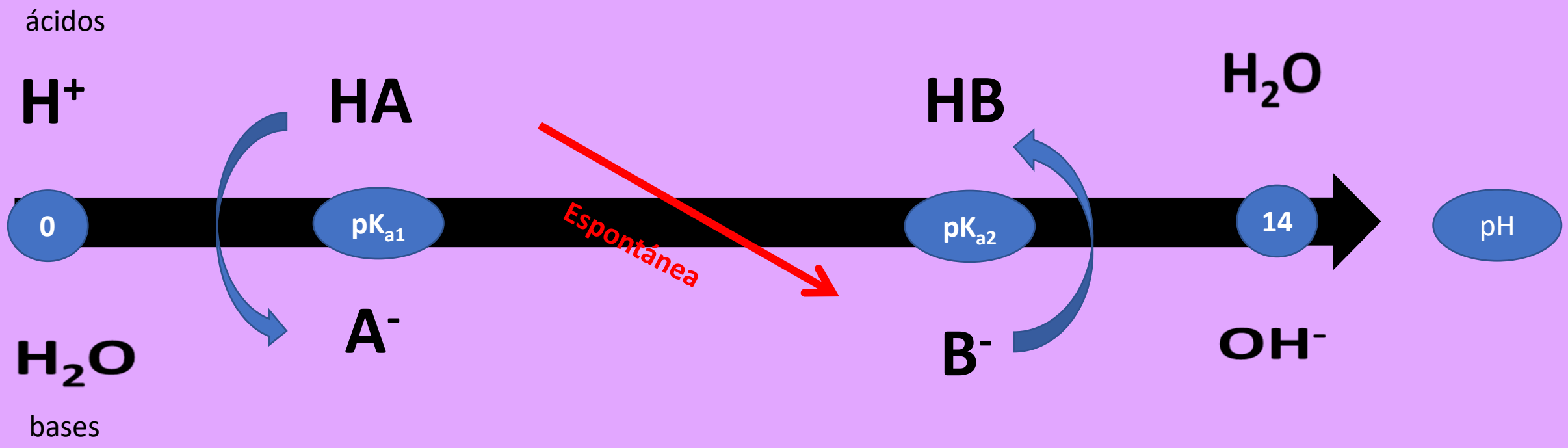
Es muy común su elaboración en química analítica; por que establece si una reacción se lleva a cabo o no, es decir si es una reacción espontánea o no (Sandoval, 2011).

Se construye colocando sobre una escala de pH, los valores de pK_a´s de lo que se quiere analizar; en la parte superior se colocan los ácidos (donadores) y en la parte inferior las bases (receptores) (Aguilar, 2015).

El sentido de la reacción en la escala de predicción de reacciones será entre el ácido colocado en la parte superior, del par ácido-base de la izquierda y la base colocada en la parte inferior del par ácido-base de la derecha. Esta es la reacción preferentemente y la más cuantitativa que nos da una constante igual o mayor a la unidad, esto no quiere decir que la reacción no se lleve en sentido contrario, se llega a dar pero la reacción será no espontanea, es decir estará desplazada hacia los reactivos (Sandoval, 2011).

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

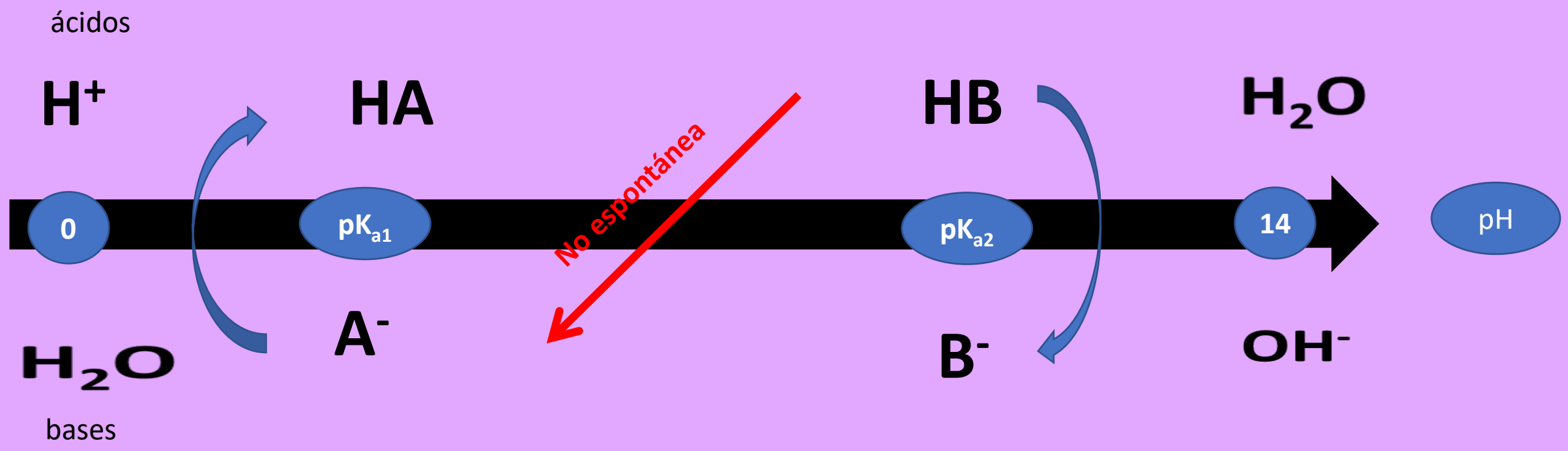
Escala de predicción de reacciones



La constante de equilibrio $K_{eq} \geq 1$ indica que la reacción es espontánea y cuantitativa

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Escala de predicción de reacciones



La constante de equilibrio K_{eq} < 1 indica que la reacción es **no** espontánea.

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Valoración ácido débil- base fuerte

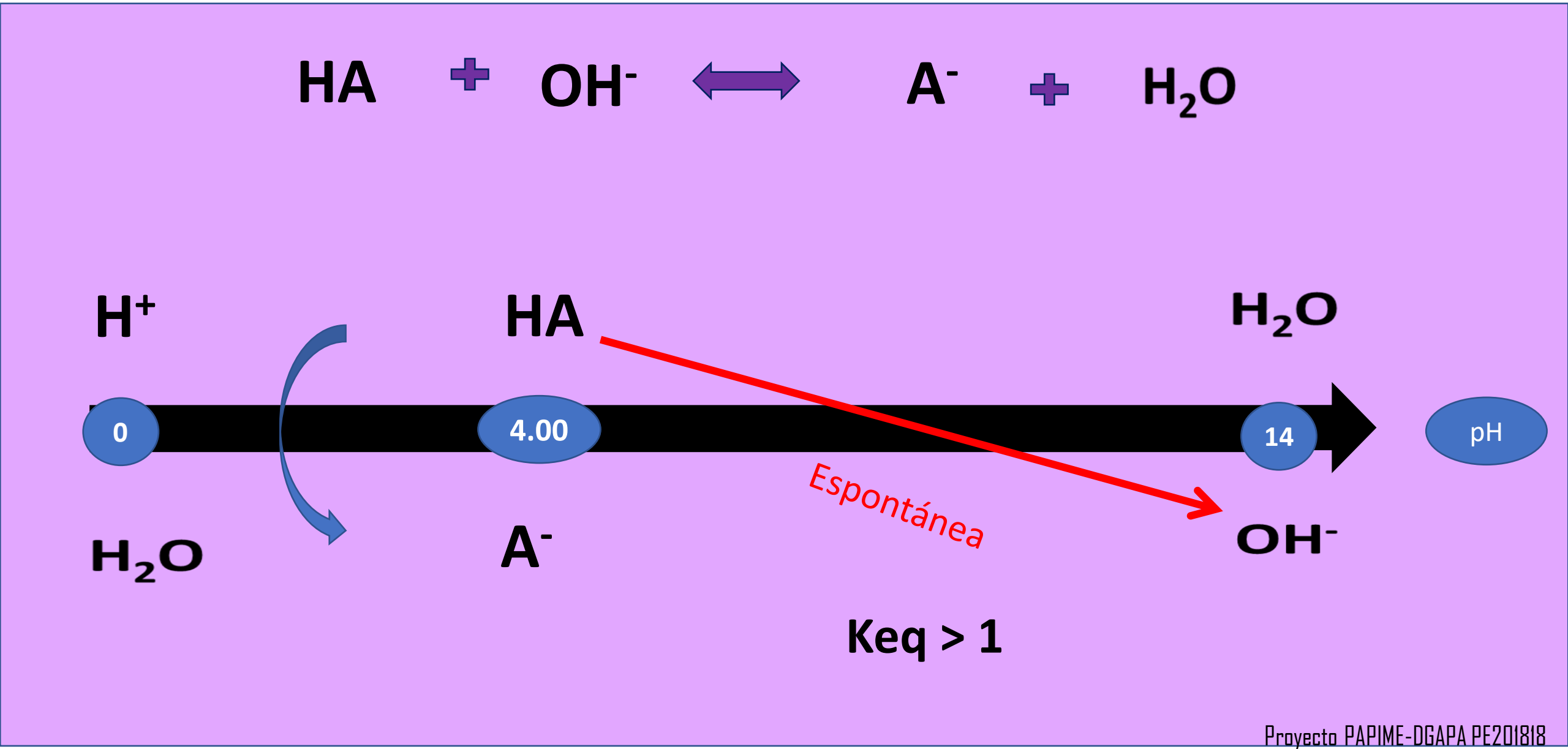
Como ejemplo consideremos 10 mL de HA
0.1 M (analito) los cuales son valorados con NaOH 0.1 M (valorante).

Donde:
C_o: 0.1M
V_o: 10 mL
C : 0.1 M
V: Volumen que se va adicionando en el transcurso de la valoración
V_T: V_o+V es el volumen total, es decir volumen inicial de la valoración más el que se va adicionando

Consideremos que el pK_a para el ácido débil es de 4.00

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Valoración ácido débil-base fuerte



Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Valoración ácido débil-base fuerte

	HA	+	OH^-	⟷	A^-	+	H_2O
Inicio	C_oV_o						
Agrega			CV				
APE	C_oV_o -CV		ε		CV		
PE	ε		ε		C_oV_o		
DPE	ε		CV-C_oV_o		C_oV_o		

Donde:

C_o: Concentración inicial de la especie valorada

V_o: Volumen de la alícuota de la solución a valorar

C : Concentración del valorante

V: Volumen que se va adicionando

APE = Antes de punto de equivalencia

PE = Punto de equivalencia

DPE= Después de punto de equivalencia

Nota: La cantidad de agua no se coloca en el equilibrio ya que solamente aumenta la cantidad de disolvente y el pH estará dado por las demás especies presentes ya que son ácidos o bases más fuertes que el agua

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Valoración ácido débil-base fuerte

Inicio) En esta etapa sólo se tiene ácido en disolución, el pH se calcula con base en la cantidad que éste se disocia.

APE) En esta etapa, tenemos presente el ácido y su base conjugada el pH se calcula con la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

PE) Se tiene presente base conjugada por lo que tenemos que calcular la cantidad asociada de ésta y con base en ello calcular el pH.

DPE) Tenemos presente una disolución con exceso de base fuerte que se ha ido agregando; el ácido ya se consumió por completo, el pH se obtiene solo como función de la base.

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Inicio de la valoración ácido débil - base fuerte

	HA	+	OH^-	⟷	A^-	+	H_2O
Inicio	C_oV_o						

En esta etapa sólo se tiene una cantidad apreciable de HA (ácido débil) por lo que el pH estará dado por dicha especie química.

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Inicio de la valoración ácido débil - base fuerte

El pH del ácido débil está dado por la disociación de dicho ácido, ésta dependerá de la constante de disociación del ácido (Ka) así como de la concentración inicial.

Considerando lo anterior siempre que se quiere determinar la disociación de un ácido o una base se tendrá que realizar el cálculo de ello.

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Inicio de la valoración ácido débil - base fuerte

Para la disociación del ácido HA (pKa= 4.0 se puede plantear:

	HA	⟷	A^-	+	H^+
Inicio	C_oV_o				
Disocia)	y				
Equilibrio)	C_oV_o- y		y		y

En donde:

C_oV_o / V_T = Concentración del ácido en el sistema

y = Cantidad de ácido que se disocia

$y/ V_T = X$ Concentración que se disocia del ácido en el sistema

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Inicio de valoración ácido débil - base fuerte

La Ka expresada en términos de la Ley de Acción de Masas es:

$$Ka = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{[X][X]}{\left(\frac{CoVo}{V_T}\right) - X} = \frac{X^2}{\left(\frac{CoVo}{V_T}\right) - X}$$

despejando x^2 :

$$x^2 = K_a \frac{CoVo}{V_T} - K_a X$$

obtenemos la ecuación cuadrática:

$$x^2 + K_a X - K_a \frac{CoVo}{V_T} = 0$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Inicio de valoración
ácido débil - base fuerte

Donde: **x = $[H^+]$**

$$pH = -log\,[H^+]$$

obtenemos la ecuación para calcular pH al inicio de la valoración

$$pH = -log\,x_1$$

si:

$$Ka = 10^{-4.00}$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Inicio de valoración
ácido débil - base fuerte

sustituimos en la ecuación cuadrática:

$$x^2 + 10^{-4.00}x - 10^{-4.00}\left(\frac{1\ mmol}{10\ mL}\right) = 0$$

$$x^2 + 10^{-4.00}x - 10^{-4.00}(0.10) = 0$$

obtenemos:

$$x^2 + 10^{-4.00}x - 10^{-5.00} = 0$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Inicio de valoración ácido débil - base fuerte

Donde X_1:

$$[H^+] = 0.0032\ M$$

sustituimos en la ecuación de pH.

$$pH=-\log(0.0032) = 2.5$$

pH= 2.500

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Antes del punto de equivalencia (APE) valoración ácido débil-base fuerte

	HA	+	OH^-	⟷	A^-	+	H_2O
Inicio	C_oV_o						
Agrega			CV				
APE	C_oV_o -CV		ε		CV		

En este caso están presentes tanto el ácido como su base conjugada (par ácido-base) para calcular el pH utilizaremos la ecuación de Henderson-Hasselbalch)

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Antes del punto de equivalencia (APE) valoración ácido débil-base fuerte

Cuando se tiene una disolución en la que se encuentran presentes tanto el ácido como su base conjugada (par ácido-base) y ambos tienen la misma concentración, el pH de la disolución será igual al valor de su pK_a, si la concentración de alguno de los dos cambiara entonces esto se reflejará en el valor de pH (Sandoval, 2011).

La ecuación de Henderson-Hasselbalch relaciona el valor de pH con las concentraciones que puedan tener el ácido y la base conjugada; se obtiene a partir de la constante de equilibrio (Harris,2007).

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

Despejando la concentración de protón, H^+.

$$[H^+] = \frac{Ka\,[HA]}{[A^-]}$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Antes del punto de equivalencia (APE) valoración ácido débil-base fuerte

Aplicamos logaritmos ambas partes de la ecuación:

$$-log[H^+] = -log\left(\frac{Ka\,[HA]}{[A^-]}\right)$$

esta ecuación involucra en una sola expresión la acidez, el pH y las concentraciones de las especies :

$$pH = -logKa + (-log\,\frac{[HA]}{[A^-]})$$

tiene la característica que cuando la concentración del ácido y la base son las mismas, el término logarítmico se hace cero y por tanto pH=pKa

$$pH = pKa + \left(-\,log\frac{[HA]}{[A^-]}\right)$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Antes del punto de equivalencia (APE) valoración ácido débil-base fuerte

Así obtenemos la ecuación de Henderson-Hasselbalch para un par conjugado ácido-base

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

donde:

$$[A^-] = \frac{CV}{V_T}$$

$$[HA] = \left(\frac{CoVo - CV}{VT}\right)$$

sustituimos en la ecuación Handerson- Hasselbalch:

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Antes del punto de equivalencia (APE) valoración ácido débil-base fuerte

$$pH = pKa + log \frac{\frac{CV}{V_T}}{\frac{CoVo - CV}{V_T}}$$

eliminamos el término de volumen total y obtenemos:

$$pH = pKa + log \left(\frac{CV}{CoVo - CV} \right)$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Antes del punto de equivalencia (APE) valoración ácido débil-base fuerte

Si consideramos que se agrega 1 mL de NaOH O.1 M, calculamos el valor de **CV**

$$\frac{0.1\ mmol\ OH^-}{1\ mL\ disolución}(1\ mL\ de\ disolución) = 0.1\ mmol\ de\ OH^-$$

se determina el valor de CoVo-CV:

$$CoVo - CV = 1.0\ mmol - 0.1\ mmol = 0.9\ mmol$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Antes del punto de equivalencia (APE) valoración ácido débil-base fuerte

mmol HA = CoVo-CV =0.9 mmol de HA
mmol A^- = CoVo = 0.1 mmol A^-

sustituimos en la ecuación :

$$pH = pKa + log\left(\frac{0.1}{0.9}\right) = -0.954$$

pH = 4.00 + (-0.954) = 3.046

pH= 3.046

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Punto de equivalencia (PE)
valoración ácido débil-base fuerte

	HA	+	OH^-	⟷	A^-	+	H_2O
Inicio	C_oV_o						
Agrega			CV				
APE	C_oV_o -CV		ε		CV		
PE	ε		ε		C_oV_o		

En esta etapa se tiene en cantidad apreciable de la base conjugada A^-, por lo que el pH se calcula con base en ésta.

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Punto de equivalencia (PE) valoración ácido débil-base fuerte

Para el cálculo de pH se establece que la base (A^-) puede tener una reacción de asociación en agua, la cual está dada por:

	A^-	+	H_2O	⟷	HA	+	OH^-
Inicio	C_oV_o						
asocia	y						
equilibrio	C_oV_o - y				y		y

En donde:

C_oV_o / V_T = Concentración de la base en el sistema

$y/ V_T = X$ Concentración que se asocia de la base en el sistema

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Punto de equivalencia (PE) valoración ácido débil-base fuerte

La K_b expresada en términos de la Ley de Acción de Masas es:

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[X][X]}{\left(\frac{CoVo}{V_T}\right) - X} = \frac{X^2}{\left(\frac{CoVo}{V_T}\right) - X}$$

despejando x^2 :

$$x^2 = K_b \frac{CoVo}{V_T} - K_b X$$

obtenemos la ecuación cuadrática:

$$x^2 + K_b X - K_b \frac{CoVo}{V_T} = 0$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Punto de equivalencia (PE)
valoración ácido débil-base fuerte

Donde: x=[OH^-]

$$pOH = -log[OH^-]$$

obtenemos la ecuación para calcular pH al inicio de la valoración

$$\boldsymbol{pOH = - log\ x}$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Punto de equivalencia (PE)
valoración ácido débil-base fuerte

Calculamos el valor de pK_b esto lo realizamos restando el valor del pK_a del ácido

$$pK_b = 14.00 - 4.00$$

$$pK_b = 10.00$$

$$K_b = 10^{-10}$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Punto de equivalencia (PE)
valoración ácido débil-base fuerte

sustituimos en la ecuación cuadrática:

$$x^2 + 10^{-10.00}x - 10^{-10.00}\left(\frac{1\ mmol}{20\ mL}\right) = 0$$

$$x^2 + 10^{-10.00}x - 10^{-10.00}(0.05\ ) = 0$$

obtenemos:

$$x^2 + 10^{-10.00}x - 10^{-11.30} = 0$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Punto de equivalencia (PE)
valoración ácido débil-base fuerte

Donde X_2:

$$[OH^-] = 2.24 \times 10^{-6}\ M$$

sustituimos en la ecuación de pH.

$$pOH = -\log\ (2.24 \times 10^{-6}) = 5.65$$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Punto de equivalencia (PE)
valoración ácido débil-base fuerte

$$pH = 14 - pOH$$

pH = 14 – 5.65 =8.35

pH= 8.35

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Después del punto de equivalencia (PE) valoración ácido débil-base fuerte

	HA	+	OH^-	⟷	A^-	+	H_2O
Inicio	C_oV_o						
Agrega			CV				
APE	C_oV_o -CV		ε		CV		
PE	ε		ε		C_oV_o		
DPE	ε		CV-C_oV_o		C_oV_o		

En esta etapa se tiene una cantidad apreciable de A^- (base débil) y OH^- (base fuerte), por lo que el pH estará impuesto por la base fuerte (OH^-).

.

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Después del punto de equivalencia (PE) valoración ácido débil-base fuerte

En este caso el pH lo impone la base fuerte (OH^-), con la siguiente ecuación :

$$pOH = -log\left(\frac{CV - CoVo}{V_T}\right)$$

$$pH = 14 - pOH$$

Suponiendo que se agregan 12 mL de disolución valorante se tiene que :

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Después del punto de equivalencia (PE) valoración ácido débil-base fuerte

$$pOH = -log\left(\frac{0.1M(12\,mL) - 1.0\,mmol}{10\,mL + 12\,mL}\right) = 2.041$$

sustituimos en la ecuación de pH.

$$pH = 14 - 2.041 = 11.956$$

pH= 11.959

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Valoración ácido débil-base fuerte

En las valoraciones es importante saber que valor de pH se tiene en cada una de las adiciones, a continuación se presentan las ecuaciones para cada etapa de valoración.

Analito	Valorante	Ecuación para determinar pH	
HA	**OH^-**	(Inicio)	$-log\ x_1$
		(APE)	$pK_a + log\left(\frac{CV}{CoVo - CV}\right)$
		(PE)	$14 + log\ x_2$
		(DPE)	$14 + log\left(\frac{CV - CoVo}{V_T}\right)$

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

A continuación se presentan los valores de pH calculados para la etapa antes del punto de equivalencia (APE) y punto de equivalencia (PE)

Volumen (mL)	pH
0	2.500
1	3.046
2	3.400
3	3.632
4	3.824
5	4.000
6	4.176
7	4.368
8	4.602
9	4.954
10 (PE)	8.500

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

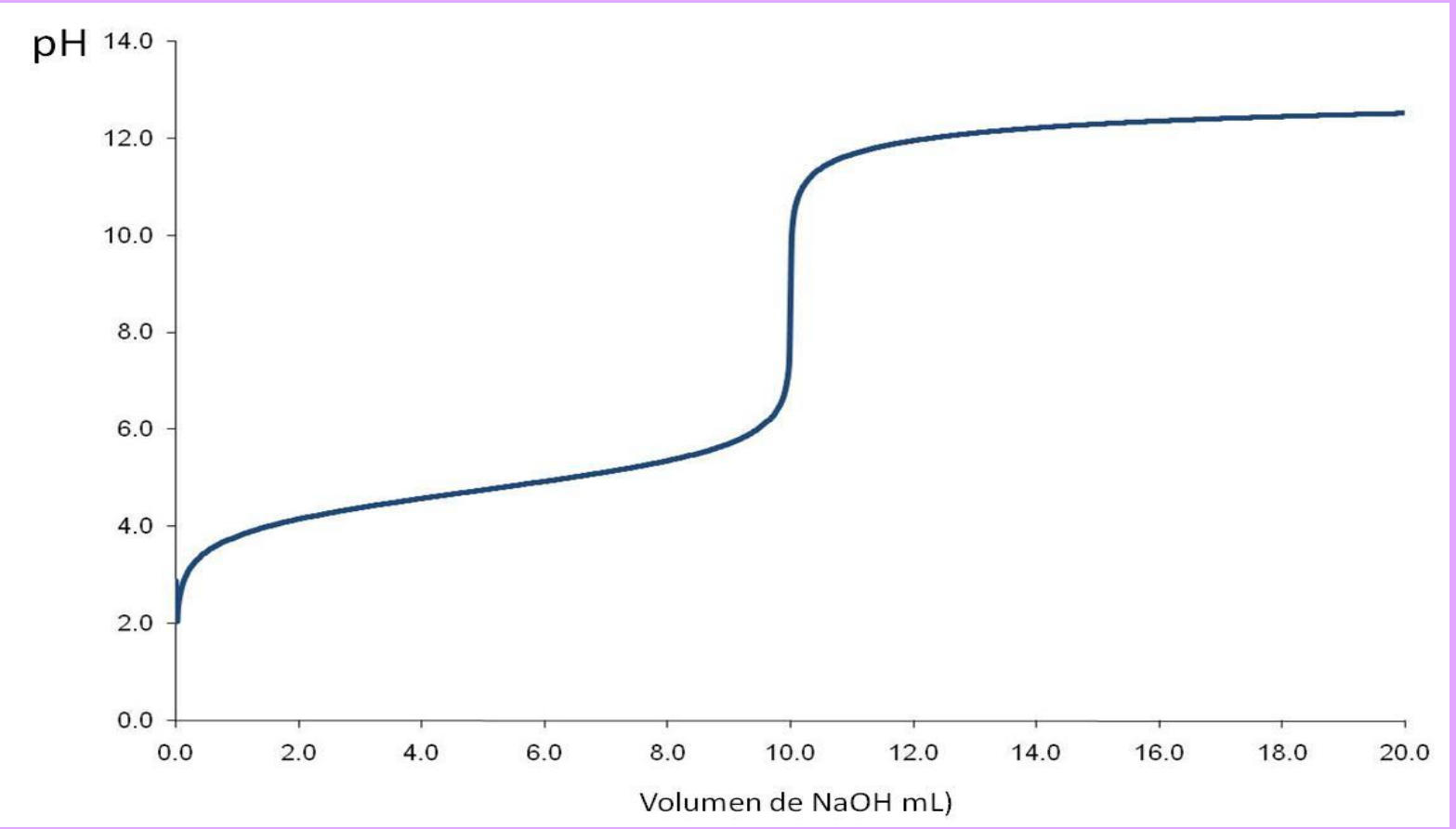
A continuación se presentan los valores de pH calculados para la etapa después del punto de equivalencia (DPE)

Volumen (mL)	pH
11	11.678
12	11.959
13	12.116
14	12.222
15	12.302
16	12.363
17	12.414
18	12.456
19	12.491
20	12.523

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Gráfico de pH ácido débil-base fuerte

Curva de valoración de 10 mL de HA 0.1 M (analito), los cuales son valorados con NaOH 0.1 M (valorante)

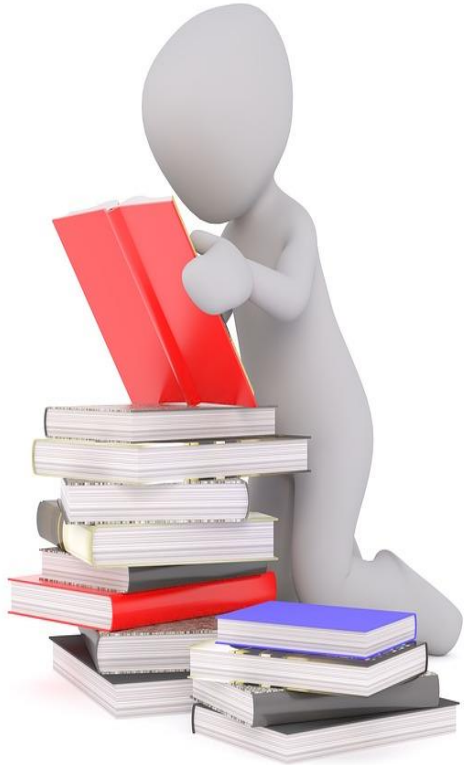


Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818

Referencias

Sandoval, M. R. (2011). *Equilibrios en disolución en química analítica*. México: Facultad de Química.

Aguilar, V. F; y Botello, P. J. (2015). *Material didáctico de apoyo para las materias de análisis I de la carrera de químico farmacéutico biólogo y química analítica básica para las licenciaturas de bioquímica diagnóstica y de farmacia.* (Actividad de apoyo a la docencia para obtener el titulo de Químico Biólogo Farmacéutico). Universidad Nacional Autónoma de México: México.



https://pixabay.com/es/var%C3%B3n-blanco-hombre-3d-aislado-3d-1871435/

Proyecto PAPIME-DGAPA PE201818