

## Valoraciones ácido-base

Las valoraciones (también conocidas como titulaciones o volumetrías) son técnicas de análisis cuantitativo ampliamente utilizadas en la química. En general consisten en determinar la concentración de una solución problema mediante la adición de volúmenes medidos de otra solución de concentración conocida.

Como su nombre lo indica, en las valoraciones ácido-base las dos soluciones utilizadas son una base y un ácido.

### Definiciones

*Analito*: solución problema de concentración desconocida.

*Valorante*: solución de volumen variable (la que se coloca en la bureta)

*Estándar*: solución de concentración conocida.

*Punto de equivalencia*: es el punto de la valoración en que ha se completado la reacción de valoración exactamente (o sea sin exceso de ninguno de los reactivos). Es un punto imposible de localizar de manera exacta ya que para reconocerlo necesitamos realizar mediciones u observaciones y estas siempre incluyen un margen de error.

*Punto final de la valoración*: es el punto en el que basándonos en algún criterio (cambio de color por ejemplo) decidimos que la reacción de valoración ha concluido. Mientras mejor sea nuestro criterio, el punto final de la valoración será más cercanos al punto de equivalencia. Lo ideal sería que pudiéramos hacerlos coincidir exactamente. El punto final de la valoración es práctico, mientras que el de equivalencia es teórico.

*Indicadores*: Los indicadores más utilizados en valoraciones ácido base son compuestos que cambian de color al modificarse el pH.

Para decidir cuál indicador nos conviene más en cada caso es necesario conocer el pH del punto de equivalencia. Para ello necesitamos obtener primeramente la curva de valoración teórica.

### Curvas de valoración teóricas

Las valoraciones ácido base pueden considerarse como mezclas de reacción donde el volumen de una de las disoluciones en la mezcla (y por lo tanto también el volumen total) va cambiando en el tiempo.

Por lo tanto se pueden obtener curvas de valoración teóricas utilizando la aproximación de equilibrios representativos. La estrategia a seguir puede englobarse en tres grandes pasos:

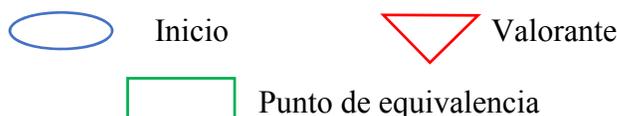
- 1) Calcular las condiciones de equilibrio al inicio y en los puntos de equivalencia.

- 2) Calcular la cuantitatividad de la reacción en los puntos de equivalencia.
- 3) A partir de estos resultados definir el número de equilibrios que necesito en cada etapa de la valoración.

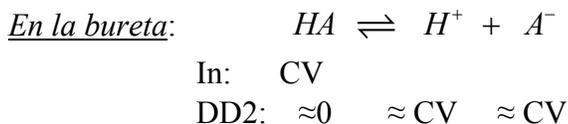
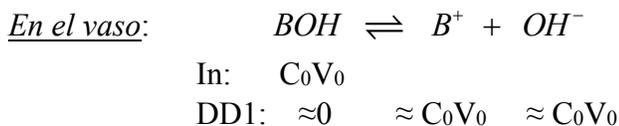
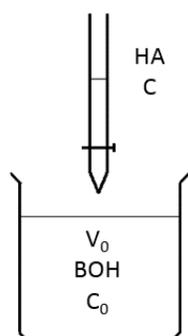
En el caso de un ácido monoprótico HA, solo existe un punto de equivalencia y por tanto las etapas de la valoración serán inicio (In), antes del punto de equivalencia (APE), punto de equivalencia (PE), y después del punto de equivalencia (DPE).

Sin embargo para un ácido poliprótico  $H_nA$ , las etapas de la valoración son: inicio (In), antes del primer punto de equivalencia (APE1), primer punto de equivalencia (PE1), antes del segundo punto de equivalencia (APE2), segundo punto de equivalencia (PE2) y así sucesivamente hasta antes del enésimo punto de equivalencia (APEn), enésimo punto de equivalencia (PEn), y después del enésimo punto de equivalencia (DPEn).

Para utilizar una escala de predicciones de reacciones única para todo el proceso de valoración, definiremos la siguiente simbología:



Veamos ahora un ejemplo hipotético de valoración de una base fuerte con un ácido fuerte:



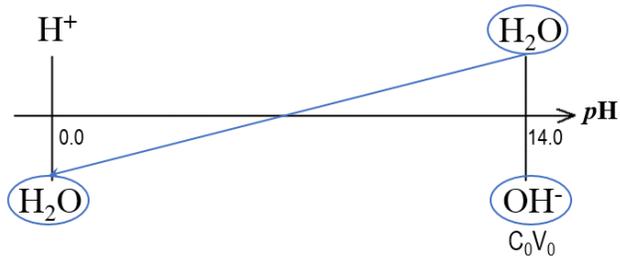
*(todo en moles o milimoles)*

En general cuando hacemos valoraciones la concentración de la solución en la bureta (C en este caso) debe ser al menos 10 veces mayor que la concentración de la solución en el vaso (C en este caso) para evitar efectos de dilución.

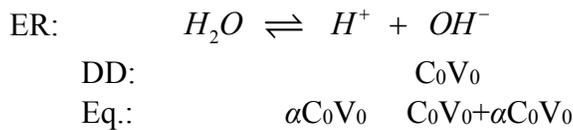
**Paso 1: Cálculo de las condiciones de equilibrio al inicio y en los puntos de equivalencia**

La escala de predicción de reacciones la construiremos considerando lo que sucede dentro del vaso de precipitados.

Así al inicio de la valoración (cuando todavía no se ha añadido nada del ácido):



Es una mezcla de interacción y por lo tanto utilizamos el equilibrio representativo, en este caso el único posible que corresponde a la autoprotólisis del agua, para calcular las condiciones de equilibrio:



Según el análisis del equilibrio representativo, en el equilibrio:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{\alpha C_0 V_0}{V_0} = \alpha C_0 \\ [OH^-] &= \frac{C_0 V_0 (1 + \alpha)}{V_0} = C_0 (1 + \alpha) \end{aligned}$$

En agua pura:

$$[H^+] = \alpha C_0 = 10^{-7}$$

Por lo tanto

$$\alpha = \frac{10^{-7}}{C_0}$$

De modo que  $C_0$  tiene que ser mayor que  $10^{-6}$  M para poder considerar  $\alpha \ll 1$  (o sea  $\alpha \approx 0$ ) y por tanto que la disociación del agua es despreciable, para un 10% de error. Si queremos mayor exactitud, por ejemplo 1% de error, entonces para usar esta aproximación  $C_0$  tiene que ser mayor que  $10^{-5}$  M.

En la mayoría de los casos que se presentan en el laboratorio este es el caso ( $C_0 > 10^{-5}$  M), y entonces, para el problema que estamos analizando:

$$\begin{aligned} [OH^-] &= C_0 \\ [H^+] &= \frac{10^{-14}}{C_0} \end{aligned}$$

Con lo cual ya tenemos las condiciones de equilibrio al inicio de la valoración.

Para el punto de equivalencia, lo primero es estimar el volumen de la solución en este punto, recordemos que al volumen inicial se le ha añadido otro volumen, el necesario de la solución de HA ( $V_{PE}$ ). Para ello usamos las cantidades de sustancia que sabemos tienen que cumplir en el punto de equivalencia con:

$$n(\text{HA}) = n(\text{BOH})$$

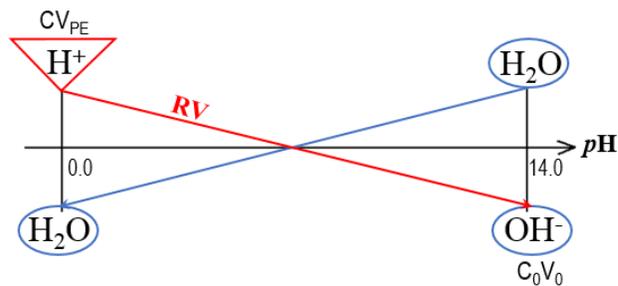
por lo tanto

$$C V_{PE} = C_0 V_0$$

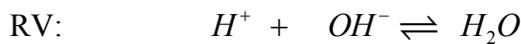
de donde:

$$V_{PE} = \frac{C_0 V_0}{C}$$

En este punto la EPR cambia a:



Ahora tenemos una mezcla de reacción, a causa de la reacción de valoración (RV) por lo tanto avanzamos esta reacción al 100%:



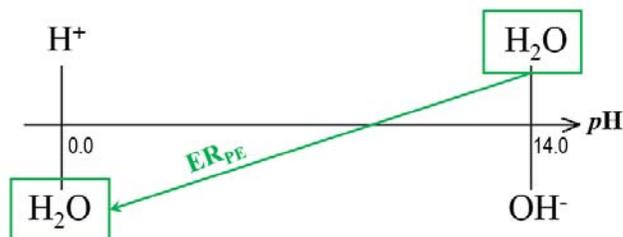
$$\text{DD:} \quad CV_{PE} \quad C_0 V_0$$

$$\text{DRV:} \quad \varepsilon_{PE} C_0 V_0 \quad \varepsilon_{PE} C_0 V_0$$

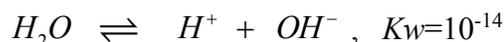
donde  $\varepsilon_{PE}$  representa la fracción que quedó sin reaccionar.

Como estamos asumiendo que la reacción avanza al 100%, o sea que  $\varepsilon_{PE} = 0$ , entonces después de la reacción de valoración nos queda que  $[H^+] = [OH^-] \approx 0$ .

De modo que la nueva EPR queda:



O sea solo tenemos agua, y la mezcla es de interacción. El equilibrio representativo del punto de equivalencia (ER<sub>PE</sub>) es:



DRV:

$$\text{Eq.}: \quad \alpha_{PE} C_0 V_0 = \alpha_{PE} C_0 V_0$$

De donde:

$$[H^+] = [OH^-] = \frac{\alpha_{PE} C_0 V_0}{V_0 + V_{PE}} = \frac{\alpha_{PE} C_0 V_0}{V_0 + \frac{C_0 V_0}{C}} = \frac{\alpha_{PE} C_0}{1 + \frac{C_0}{C}}$$

Y como  $[H^+] = [OH^-]$ ,  $pH=7$

Estas son las condiciones de equilibrio en la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte (o viceversa).

### Paso 2: Cuantitatividad de la reacción en el punto de equivalencia

La cuantitatividad (Q) es una medida de cuanto de la cantidad inicial se consumió durante la reacción de valoración. Si se consume toda la cantidad inicial ( $C_0 V_0$ ) entonces la cuantitatividad de la reacción es del 100%, o sea la fracción que queda sin reaccionar es aproximadamente cero ( $\varepsilon=0$ ).

Analizaremos Q solamente en los puntos de equivalencia y no en los puntos intermedios a estos ya que la menor cuantitatividad ocurre justamente en los puntos de equivalencia. Por lo tanto si en estos puntos Q es suficientemente alta, en el resto de las etapas de la valoración también lo será.

Calculamos Q en estos puntos como:

$$Q^{PE} = \left( \frac{n_{OH^-}^0 - n_{OH^-}^{PE}}{n_{OH^-}^0} \right) \times 100$$

$$Q^{PE} = \left( \frac{C_0 V_0 - \varepsilon_{PE} C_0 V_0}{C_0 V_0} \right) \times 100$$

$$Q^{PE} = (1 - \varepsilon_{PE}) \times 100$$

La calidad de los resultados obtenidos puede hacerse en base a la cuantitatividad calculada:

- $Q^{PE} < 95\%$ : inaceptable
- $95\% \leq Q^{PE} \leq 97\%$ : cálculos aproximados

- $97\% < Q^{PE} \leq 99\%$ : suficiente para curvas de valoración (criterio práctico)
- $Q^{PE} > 99\%$ : necesario para análisis cuantitativo

O sea que para los objetivos de este curso es suficiente con  $\varepsilon_{PE} \leq 0.03$ .

### Esquema reaccional

Es una tabla en la que se incluyen tanto las reacciones de valoración, que corresponden a las etapas de antes de puntos de equivalencia, como los equilibrios representativos de las condiciones iniciales (antes de comenzar las reacciones de valoración) y de los puntos de equivalencia (terminadas las reacciones de valoración). También incluiremos los volúmenes añadidos y anotaciones con respecto a la fortaleza del ácido, cuando éste sea débil o de fuerza media.

Para el caso que estamos viendo:

	<i>Volumen añadido</i>	<i>Reacciones de Valoración</i>	<i>Equilibrios representativos de puntos relevantes</i>
Inicio	$V = 0$		$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K=10^{-14}$
RV	$V < V_{PE}$	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \quad K=10^{14}$	
PE	$V = V_{PE}$		$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K=10^{-14}$

### Tabla de variación de cantidades molares

Esta tabla la hacemos en base a las reacciones de valoración y expresando todo en cantidades de sustancia (milimoles). La información contenida en ella nos permitirá obtener expresiones para calcular el pH en cada etapa y por tanto construir la curva de valoración.

RV	<i>Volumen añadido</i>	$H^+$	+	$OH^-$	$\rightleftharpoons$	$H_2O$
Inicio	$V=0$	Se agrega:	CV	Vaso:	$C_0V_0$	—
APE	$V < V_{PE}$	$\approx 0$		$C_0V_0 - CV$		—
PE	$V = V_{PE}$	$\varepsilon_{PE} C_0V_0$		$\varepsilon_{PE} C_0V_0$		—
DPE	$V > V_{PE}$	$CV - C_0V_0$		$\approx 0$		—

Recordemos que  $\varepsilon_{PE}$  representa la fracción que quedó sin reaccionar en el punto de equivalencia.

### Expresiones para obtener la curva de valoración

Con la información de las tablas anteriores ya podemos obtener las expresiones de pH para las diferentes etapas de la valoración:

Inicio:

$$[OH^-] = C_0$$

$$\therefore [H^+] = \frac{10^{-14}}{C_0}$$

Aplicando logaritmos:

$$\log[H^+] = \log\left(\frac{10^{-14}}{C_0}\right)$$

$$\log[H^+] = \log(10^{-14}) - \log(C_0)$$

$$-pH = -14 - \log(C_0)$$

$$\boxed{pH = 14 + \log(C_0)}$$

Antes del punto de equivalencia (APE):

$$[OH^-] = \frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$\therefore [H^+] = 10^{-14} \left( \frac{V_0 + V}{C_0V_0 - CV} \right)$$

Aplicando logaritmos:

$$\log[H^+] = \log(10^{-14}) + \log(V_0 + V) - \log(C_0V_0 - CV)$$

$$-pH = -14 + \log(V_0 + V) - \log(C_0V_0 - CV)$$

$$\boxed{pH = 14 + \log\left(\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}\right)}$$

O sea que va variando con el volumen añadido.

En el punto de equivalencia (PE):

$$[H^+] = \varepsilon_{PE} C_0 V_0$$

Si tenemos alta cuantitatividad, o sea que lo que quedó sin reaccionar fue una fracción muy pequeña ( $\varepsilon_{PE} \leq 0.03$ ), podemos considerar que:

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

$$pH = 7$$

Después del punto de equivalencia (DPE):

$$[H^+] = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

Aplicando logaritmos:

$$[H^+] = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$\log[H^+] = \log(CV - C_0V_0) - \log(V_0 + V)$$

$$pH = -\log(CV - C_0V_0) + \log(V_0 + V)$$

$$pH = \log\left(\frac{V_0 + V}{CV - C_0V_0}\right)$$

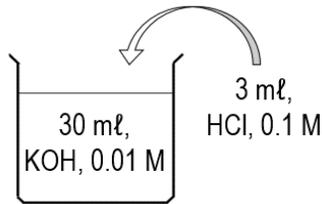
### Casos tipo

#### I. Valoración de base fuerte con ácido fuerte:

Obtenga la curva de la valoración de 30 ml de KOH (0.01 M) con HCl 0.1 M.

Esta es una valoración de base fuerte con ácido fuerte, así que aplicaremos la misma estrategia utilizada en el ejemplo hipotético anterior.



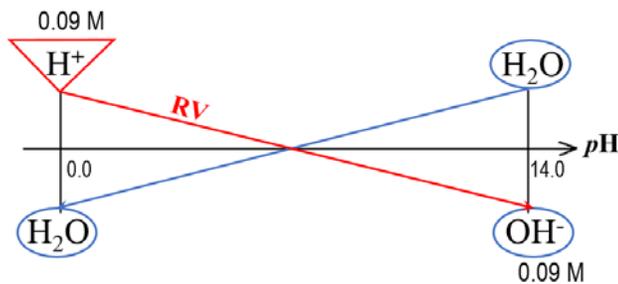


Teniendo en cuenta el efecto de la dilución, las concentraciones en esta mezcla serán:

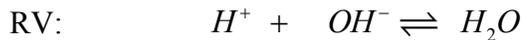
$$[KOH] = \frac{30\text{ml } 0.01M}{33\text{ml}} = 0.009M$$

$$[HCl] = \frac{3\text{ml } 0.1M}{33\text{ml}} = 0.009M$$

Y la escala de predicción de reacciones correspondiente es:



Ahora tenemos una mezcla de reacción. Avanzamos esta reacción al 100%:

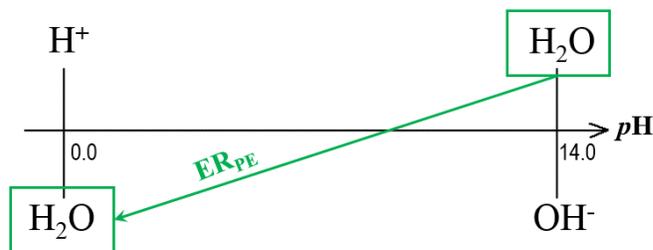


$$\text{DD: } 0.009 \quad 0.009$$

$$\text{DRV: } 0.009\epsilon_{PE} \quad 0.009\epsilon_{PE}$$

Pero como estamos asumiendo que la reacción avanza al 100%, o sea que  $\epsilon_{PE} \approx 0$ , entonces  $[H^+] = [OH^-] \approx 0$

De modo que la nueva EPR queda:



Esta mezcla es de interacción y su equilibrio representativo es



DRV:

Eq.:  $10^{-7} \quad 10^{-7}$

Para calcular la cuantitatividad en este punto, primero hay que obtener  $\varepsilon_{PE}$ :

$$0.009\varepsilon_{PE} = 10^{-7}$$

$$\varepsilon_{PE} = \frac{10^{-7}}{0.009} = 10^{-4.96}$$

Como este valor es  $< 0.03$  ya sabemos que la aproximación de un equilibrio representativo es suficiente. La cuantitatividad será:

$$Q^{PE} = (1 - \varepsilon_{PE}) \times 100 = (1 - 10^{-4.96}) = 99.996\%$$

Construimos entonces el esquema reaccional:

	<i>Volumen añadido</i>	<i>Reacciones de Valoración</i>	<i>Equilibrios representativos de puntos relevantes</i>
Inicio	V = 0		$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $K=10^{-14}$
RV	V < 3 ml	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ $K=10^{14}$	
PE	V = 3 ml		$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $K=10^{-14}$

Y la tabla de variación de cantidades molares (en mmol):

RV	<i>Volumen añadido</i>	$H^+$	+	$OH^-$	$\rightleftharpoons$	$H_2O$
Inicio	V=0	Se agrega: 0.1V		Vaso: 0.3		—
APE	V < 3 ml	$\approx 0$		0.3 - 0.1V		—
PE	V = 3 ml	0.3 $\varepsilon_{PE}$		0.3 $\varepsilon_{PE}$		—
DPE	V > 3 ml	0.1V - 0.3		$\approx 0$		—

Las expresiones para obtener la curva de valoración entonces serán:

Inicio:

$$[OH^-] = \frac{0.3 \text{ mmol}}{30 \text{ ml}} = 0.01 \text{ M}$$

para V = 0 ml

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{0.01} = 10^{-12} \text{ M}$$

$$pH = 12$$

Antes del punto de equivalencia (APE):

$$[OH^-] = \frac{0.3 - 0.1V}{30 + V}$$

$$[H^+] = 10^{-14} \left( \frac{30 + V}{0.3 - 0.1V} \right)$$

$$pH = 14 + \log \left( \frac{0.3 - 0.1V}{30 + V} \right)$$

para  $V < 3 \text{ ml}$

En el punto de equivalencia (PE):

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

$$pH = 7$$

para  $V = 3 \text{ ml}$

Después del punto de equivalencia (DPE):

$$[H^+] = \frac{0.1V - 0.3}{30 + V}$$

$$pH = \log \left( \frac{30 + V}{0.1V - 0.3} \right)$$

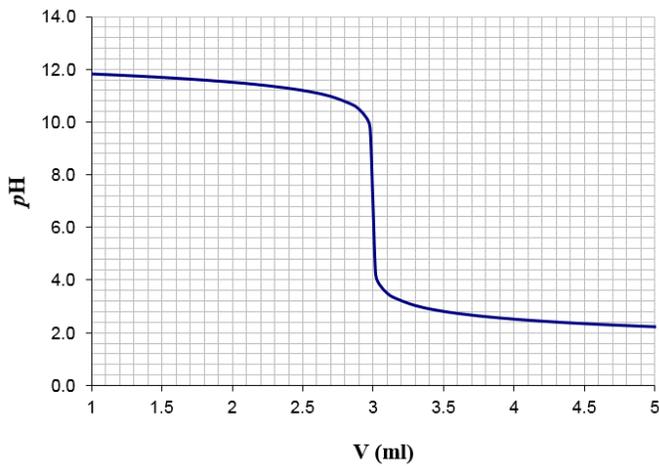
para  $V > 3 \text{ ml}$

Para construir la curva de valoración le damos valores a  $V$  y vamos evaluando los valores de  $pH$  según la expresión correspondiente. Por ejemplo:

V	pH	V	pH
0.00	12.00	3.00	7.00
0.15	11.98	3.02	4.22
0.30	11.95	3.05	3.82
0.45	11.92	3.10	3.52
0.60	11.89	3.15	3.34
0.75	11.86	3.30	3.05
0.90	11.83	3.45	2.87
1.05	11.80	3.60	2.75
1.20	11.76	3.75	2.65
1.35	11.72	3.90	2.58
1.50	11.68	4.05	2.51
1.65	11.63	4.20	2.45
1.80	11.58	4.35	2.41
1.95	11.52	4.50	2.36

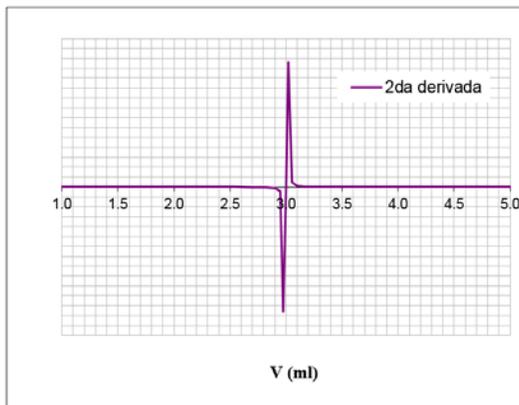
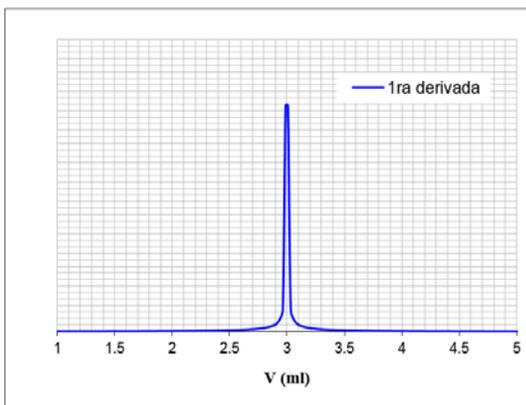
2.10	11.45	4.65	2.32
2.25	11.37	4.80	2.29
2.40	11.27	4.95	2.25
2.55	11.14	5.10	2.22
2.70	10.96	5.25	2.19
2.85	10.66	5.40	2.17
2.90	10.48	5.55	2.14
2.95	10.18	5.70	2.12
2.98	9.78	5.85	2.10
		6.00	2.08

Y con estos valores construimos la curva de valoración:



En la cual el punto de máxima pendiente se corresponde al punto de equivalencia, y a partir de una curva de valoración podemos obtener tanto el  $pH$  como el  $V$  de este punto.

Además de esta curva podemos graficar también las de primera y/o segunda derivada del  $pH$  en función del volumen, lo que permite identificar con mayor facilidad el volumen del punto de equivalencia:



Las expresiones generales para el cálculo de  $pH$  en este caso son:

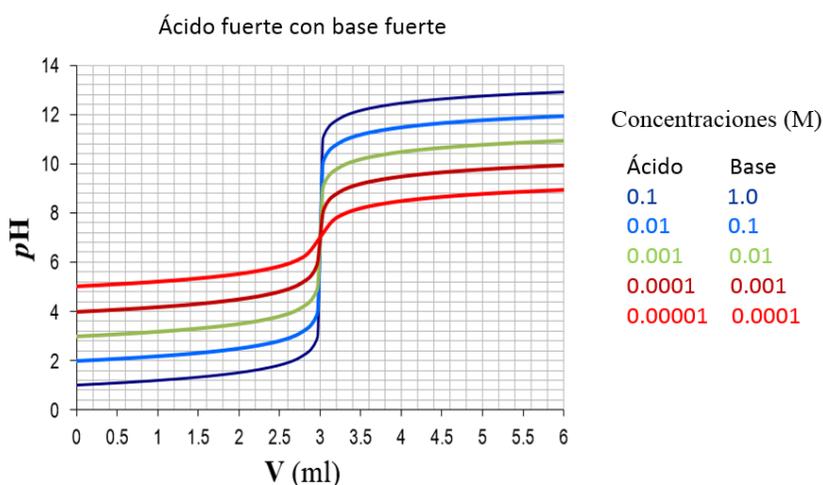
Inicio	$pH = 14 + \log(C_0)$
APE	$pH = 14 + \log\left(\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}\right)$
PE	$pH = 7$
DPE	$pH = \log\left(\frac{V_0 + V}{CV - C_0V_0}\right)$

Para el caso inverso, es decir valoración de ácido fuerte con base fuerte, puede demostrarse que las expresiones generales son:

Inicio	$pH = -\log(C_0)$
APE	$pH = \log\left(\frac{V_0 + V}{C_0V_0 - CV}\right)$
PE	$pH = 7$
DPE	$pH = \log\left(\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}\right)$

### Efecto de la concentración

El tamaño del salto de  $pH$  en los alrededores del punto de equivalencia es inversamente proporcional a las concentraciones del ácido y la base:



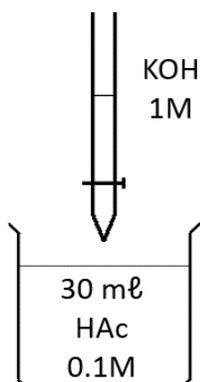
Como vemos en la figura, en la medida en que las concentraciones de las sustancias que reaccionan disminuyen, el salto se hace más pequeño y por lo tanto los errores cometidos al

valorar aumentan, o sea hay mayor diferencia entre el punto final de la valoración y el punto de equivalencia. Es por esto que no se recomienda utilizar soluciones muy diluidas en las valoraciones.

**II Valoración de ácido débil con base fuerte:**

Obtenga la curva de la valoración de 30 ml de HAc (0.1 M) con KOH 1 M.

Dato:  $pK_a(\text{HAc}) = 4.75$

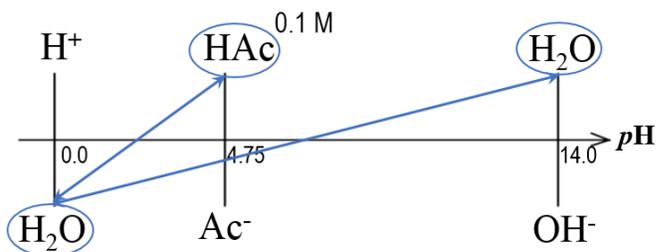


En el vaso: 30 ml HAc, 0.1 M (3 mmol)

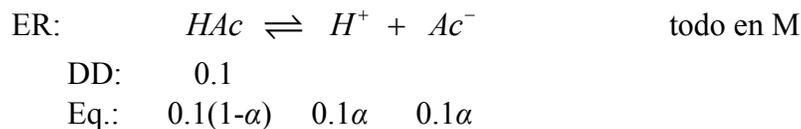
En la bureta:  $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$   
 In: 1V  
 DD2:  $\approx 0$  1V 1V

(todo en milimoles)

Al inicio de la valoración:



Es una mezcla de interacción y su equilibrio representativo es:



Utilizamos el criterio de  $K_a/C_0$  para ver si podemos hacer alguna aproximación con respecto a la fortaleza del ácido:

$$\frac{K_a}{C_0} = \frac{10^{-4.75}}{0.1} = 10^{-3.75} < 10^{-3.03}$$

O sea que lo podemos considerar como un ácido débil (casi no disocia) para un 97% de confianza, de modo que  $[HAc] \approx 0.1 M$ .

Entonces utilizando la expresión de la constante de acidez como ley de acción de masas y sabiendo que en el equilibrio  $[H^+] = [Ac^-]$ :

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H^+]^2}{[HAc]}$$

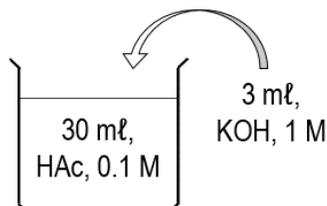
$$[H^+] = \sqrt{K_a [HAc]}$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-4.75} 10^{-1}} = 10^{-2.875} M, \text{ o sea } pH = 2.875$$

Para el punto de equivalencia:

$$V_{PE} = \frac{0.1 M \cdot 30 ml}{1 M} = 3 ml$$

Este punto se corresponde entonces a la mezcla:

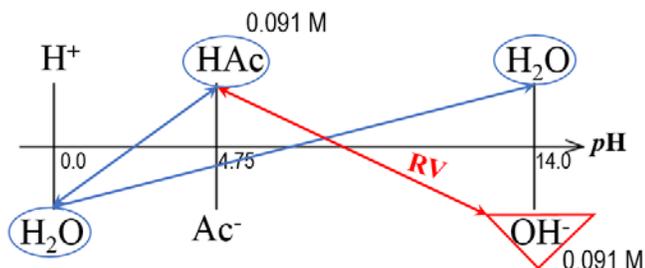


Teniendo en cuenta el efecto de la dilución, las concentraciones en esta mezcla serán:

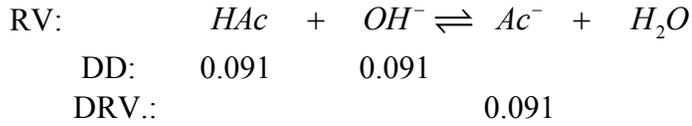
$$[HAc] = \frac{30 ml \cdot 0.1 M}{33 ml} = 0.091 M$$

$$[KOH] = \frac{3 ml \cdot 1 M}{33 ml} = 0.091 M$$

Y la escala de predicción de reacciones correspondiente es:

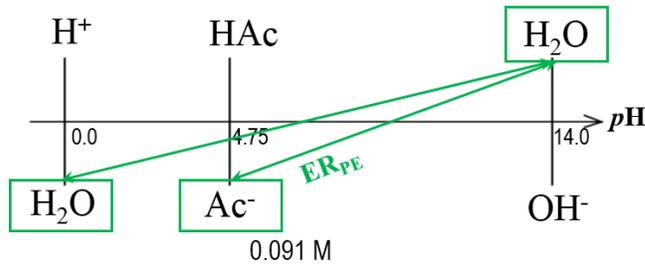


Ahora tenemos una mezcla de reacción. Avanzamos esta reacción al 100%:

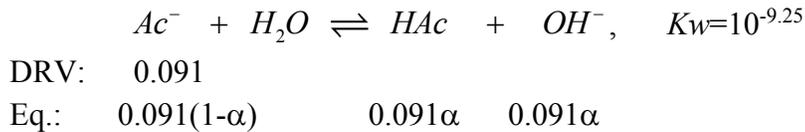


Ya que como estamos asumiendo que la reacción avanza al 100%,  $\epsilon_{PE} \approx 0$ .

La nueva EPR queda:



Esta mezcla es de interacción y su equilibrio representativo es:



Antes de resolver la ecuación cuadrática correspondiente analizamos fortaleza de la base:

$$\frac{K_b}{C_0} = \frac{10^{-9.25}}{0.091} = 10^{-8.21} \ll 10^{-3.03}$$

Por lo tanto podemos considerar  $\text{Ac}^-$  como una base débil (casi no disocia) para un 97% de confianza, de modo que  $[\text{Ac}^-] \approx 0.091 \text{ M}$ .

Entonces utilizando la expresión de la constante de basicidad como ley de acción de masas y sabiendo que en el equilibrio  $[\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$ :

$$\begin{aligned}
 K_b &= \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{Ac}^-]} \\
 [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b[\text{Ac}^-]} \\
 [\text{OH}^-] &= \sqrt{10^{-9.25} \cdot 0.091} = 10^{-5.145} \text{ M}
 \end{aligned}$$

Y usando el equilibrio de autoprotólisis del agua

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5.145}} = 10^{-8.855} \text{ M}, \quad \text{por lo tanto } \text{pH}=8.855$$

Ahora calculamos la cuantitatividad en este punto:

$$Q^{PE} = \left( \frac{n_{HAc}^0 - n_{HAc}^{PE}}{n_{HAc}^0} \right) \times 100$$

$$Q^{PE} = \left( \frac{0.1M \times 30m\ell - 10^{-4.145} M \times 33m\ell}{0.1M \times 30m\ell} \right) \times 100 = 99.99\%$$

Como este valor es  $> 97\%$  hemos comprobado que la aproximación de un equilibrio representativo es suficiente en este caso.

Construimos entonces el esquema reaccional:

	<i>Volumen añadido</i>	<i>Reacciones de Valoración</i>	<i>Equilibrios representativos de puntos relevantes</i>
Inicio	V = 0		$HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+$ $K_{RV} = 10^{-4.75}$ (ácido débil)
RV	V < 3 ml	$HAc + OH^- \rightleftharpoons Ac^- + H_2O$ $K_{RV} = 10^{9.25}$	
PE	V = 3 ml		$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$ $K_{RV} = 10^{-9.25}$ (base débil)

Como el ácido es débil su equilibrio de disociación no afecta a la reacción de valoración.

Si fuera de fuerza media sería necesario considerar la influencia de la disociación ácida sobre la reacción de valoración.

Y la tabla de variación de cantidades molares (en mmol):

RV	<i>Volumen añadido</i>	<b>HAc</b>	+	<b>OH<sup>-</sup></b>	$\rightleftharpoons$	<b>Ac<sup>-</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
Inicio	V=0	vaso: 3		Se agrega: 1V		—	—
APE	V < 3 ml	3-1V		$3\varepsilon_{PE}$		1V	—
PE	V = 3 ml	$3\varepsilon_{PE}$		$3\varepsilon_{PE}$		3	—
DPE	V > 3 ml	$3\varepsilon_{PE}$		V-3		3	—

Las expresiones de pH en función del volumen añadido en las diferentes etapas, necesarias para obtener la curva de valoración serán:

Inicio: Ya lo calculamos anteriormente

$$\boxed{pH = 2.875} \quad \text{para } V = 0 \text{ ml}$$

Antes del punto de equivalencia (APE):

$$Ka = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

Aplicando logaritmos:

$$\log(Ka) = \log[H^+] + \log\left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]}\right)$$

$$pKa = pH - \log\left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]}\right)$$

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]}\right) \quad \text{Ecuacion Henderson-Hasselbalch}$$

$$pH = 4.75 + \log\left(\frac{V}{30+V}\right)\left(\frac{30+V}{3-V}\right)$$

$$\boxed{pH = 4.75 + \log\left(\frac{V}{3-V}\right)} \quad \text{para } V < 3 \text{ ml}$$

En el punto de equivalencia (PE):

Ya lo calculamos anteriormente

$$\boxed{pH = 8.855} \quad \text{para } V = 3 \text{ ml}$$

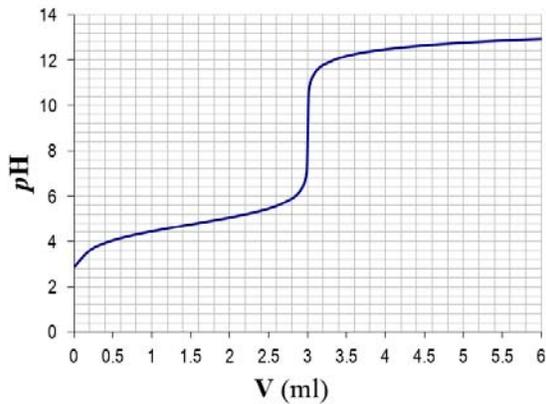
Después del punto de equivalencia (DPE):

$$[OH^-] = \frac{V-3}{30+V}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 10^{-14} \left(\frac{30+V}{V-3}\right)$$

$$pH = 14 + \log\left(\frac{V-3}{30+V}\right) \quad \text{para } V > 3 \text{ ml}$$

Para construir la curva de valoración vamos variando los valores de V, por ejemplo desde 0 hasta 6 y evaluamos los valores de pH según la expresión correspondiente. Y con estos valores de pH y V construimos la curva de valoración:



Las expresiones generales para el cálculo de pH en este caso son:

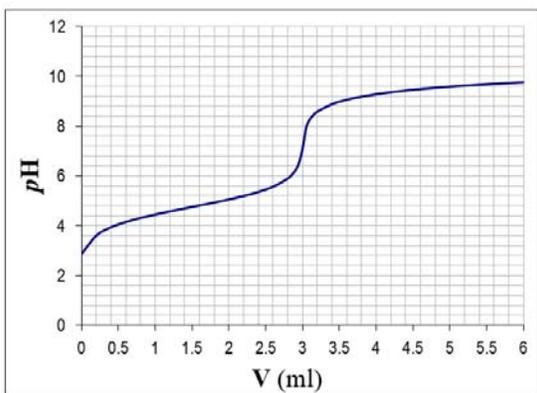
Inicio	$pH = -\log(\sqrt{KaC_0})$
APE	$pH = pKa + \log\left(\frac{CV}{C_0V_0 - CV}\right)$
PE	$pH = 14 + \log\left(\sqrt{Kb\left(\frac{C_0V_0}{V_0 + V_{PE}}\right)}\right)$
DPE	$pH = 14 + \log\left(\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}\right)$

### **III Valoración de ácido débil con base débil:**

Obtenga la curva de la valoración de 30 ml de HAc (0.1 M) con NH<sub>3</sub> 1 M.

Datos:  $pKa(\text{HAc}) = 4.75$ ,  $pKa(\text{NH}_3) = 9.25$

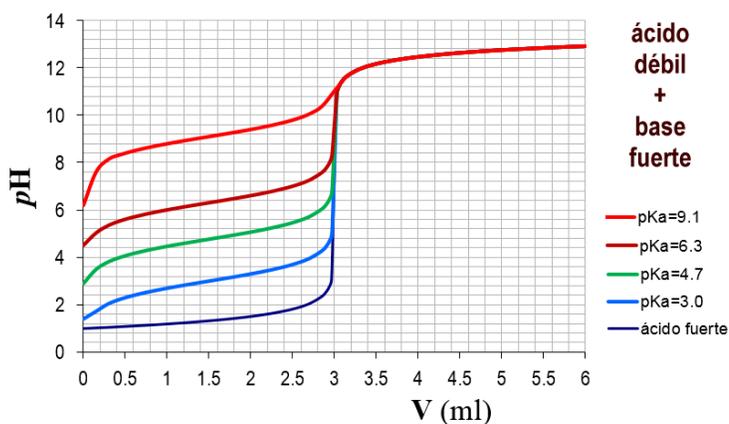
Este caso es idéntico al anterior, excepto porque en lugar de usar una base fuerte usamos una débil. Haciendo un procedimiento similar al ya descrito se llega a la siguiente curva de valoración:

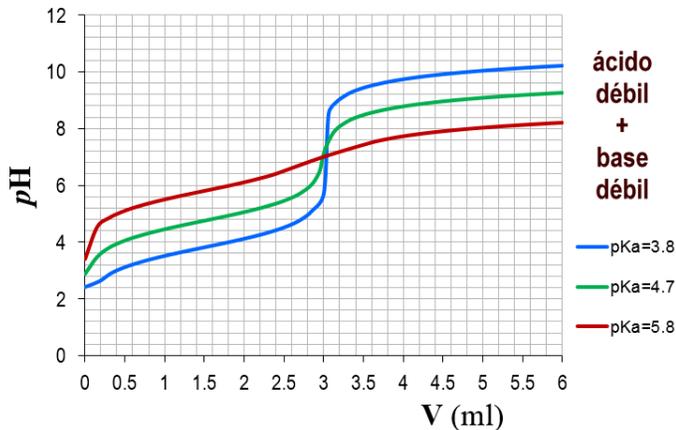


Las expresiones generales para el cálculo de  $pH$  en este caso son:

Inicio	$pH = -\log(\sqrt{KaC_0})$
APE	$pH = pKa + \log\left(\frac{CV}{C_0V_0 - CV}\right)$
PE	$pH = pKa - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ con $\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{1+Ka}}$
DPE	$pH = 14 - pKa + \log\left(\frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0}\right)$

### Efecto de la fortaleza





Como se puede apreciar, el salto de  $pH$  en los alrededores del punto de equivalencia se hace menor en la medida en que disminuyen la fortaleza del ácido y/o de la base. Esto hace que al detectar este punto se cometan errores relativamente grandes (ver sección de selección de indicadores). Por ese motivo en las valoraciones ácido base se evita esta situación y se diseñan de manera que al menos el ácido o la base sean fuertes.

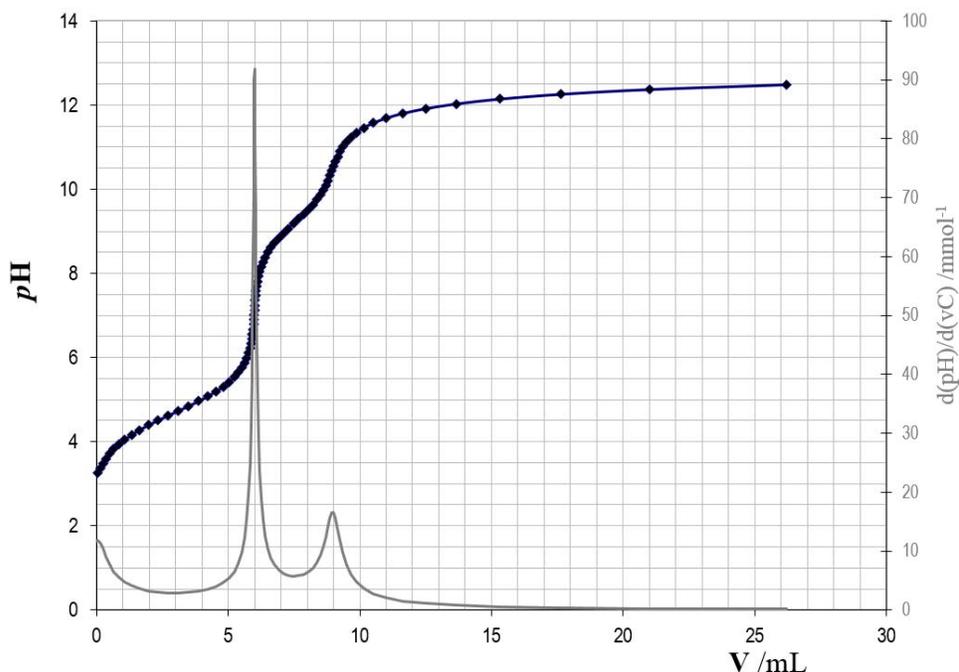
### **III Valoraciones ácido-base con varias reacciones de valoración**

En estos casos existe más de una reacción de valoración, o sea hay varios puntos de equivalencia. Por lo tanto en las curvas correspondientes veremos más de un salto de  $pH$ , cada uno correspondiente a un punto de equivalencia.

El orden en que aparecen depende de los valores de las constantes de acidez involucradas en cada equilibrio. Cuando tenemos al inicio (en el vaso) un ácido poliprótico o una mezcla de ácidos y valoramos con una base fuerte, aparecerán primero (a menores volúmenes añadidos) los ácidos más fuertes (o sea con mayores valores de  $K_a$ , que es lo mismo que decir con menor  $pK_a$ ).

Veamos un ejemplo concreto:

Al valorar una mezcla de 30ml formada por ácido acético y cloruro de amonio, con hidróxido de sodio 0.10 M, se obtuvo la siguiente curva de valoración:

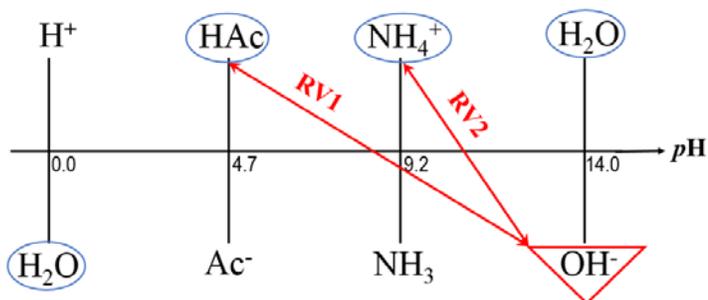


Y sabemos que:

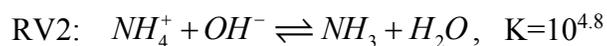
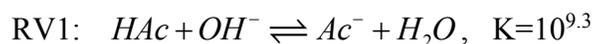
$$pK_A (\text{HAc}) = 4.7$$

$$pK_A (\text{NH}_4^+) = 9.2$$

Para entender la forma de la curva de valoración nos auxiliamos de la escala de predicción de reacciones. El sistema puede representarse esquemáticamente como:



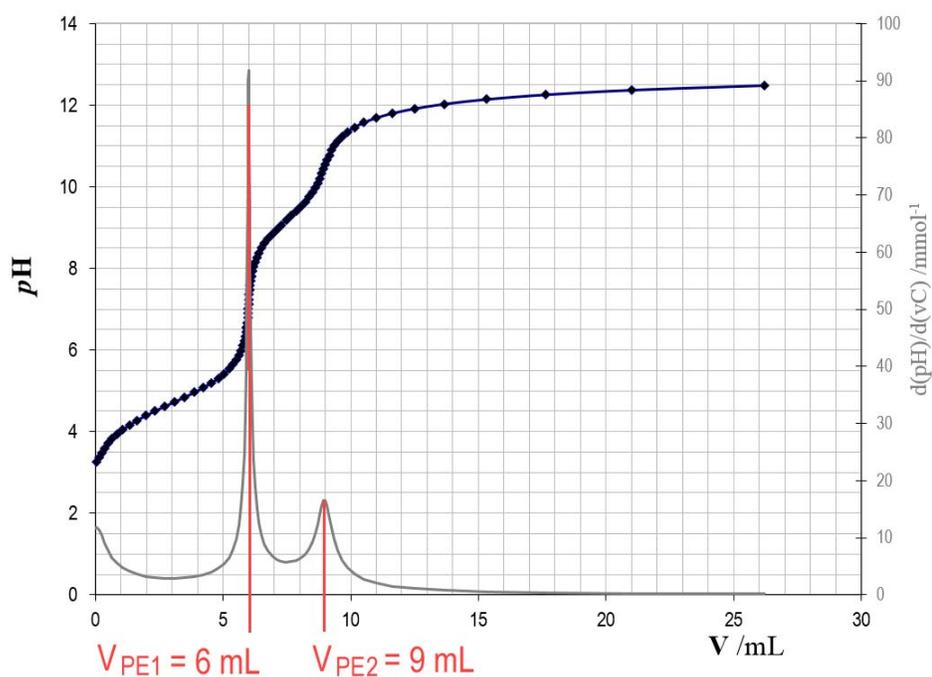
Lo que nos indica que tenemos una mezcla de reacción con dos posibles reacciones de valoración:



De esta información podemos concluir que la reacción RV1 ocurre primero, hasta que se agota todo el HAc presente en la solución problema y luego ocurre RV2. Esto es porque la constante de equilibrio de RV1 es mayor que la de RV2. O sea el punto de equivalencia que

aparece más a la izquierda corresponde a RV1 y el que aparece más a la derecha corresponde a RV2.

De la curva de valoración también podemos saber las concentraciones de HAc y NH<sub>4</sub>Cl en la mezcla. Esta es una información muy importante ya que en general las valoraciones se realizan justamente para estimar concentraciones de analitos en soluciones problema. Para ello necesitamos conocer los volúmenes de punto de equivalencia ( $V_{PE}$ ).



O sea que se necesitaron 6 mL de NaOH, 0.10 M, para hacer reaccionar todo el HAc. Esto, lógicamente es asumiendo que la reacción tiene una cuantitatividad del 100%.

En total se consumieron 9 mL lo que quiere decir que para hacer reaccionar todo el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se necesitaron (9-6) mL = 3 mL.

Para conocer las concentraciones iniciales, reduzcamos el problema a las siguientes situaciones separadas. Para la primera parte ignoramos la presencia del NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ya que estamos asumiendo que este no comenzará a reaccionar hasta que se agote el HAc. O sea, hasta que esto suceda el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> será solamente una especie espectador. Esto quiere decir que lo relevante de esta etapa es que se necesitan 6 mL de NaOH, 0.10 M, para hacer reaccionar todo el HAc.

Con esta información podemos calcular entonces la concentración de HAc en la mezcla problema:

$$n^0(HAc) = n^{PE1}(OH^-)$$

$$C_0(\text{HAc}) \cdot V_0 = C(\text{OH}^-) V_{PE1}$$

$$C_0(\text{HAc}) = \frac{C(\text{OH}^-) V_{PE1}}{V_0}$$

$$C_0(\text{HAc}) = \frac{0.10M \cdot 6\text{ml}}{30\text{ml}} = 0.02M$$

Para estimar la concentración de  $\text{NH}_4^+$  en la mezcla inicial entonces:

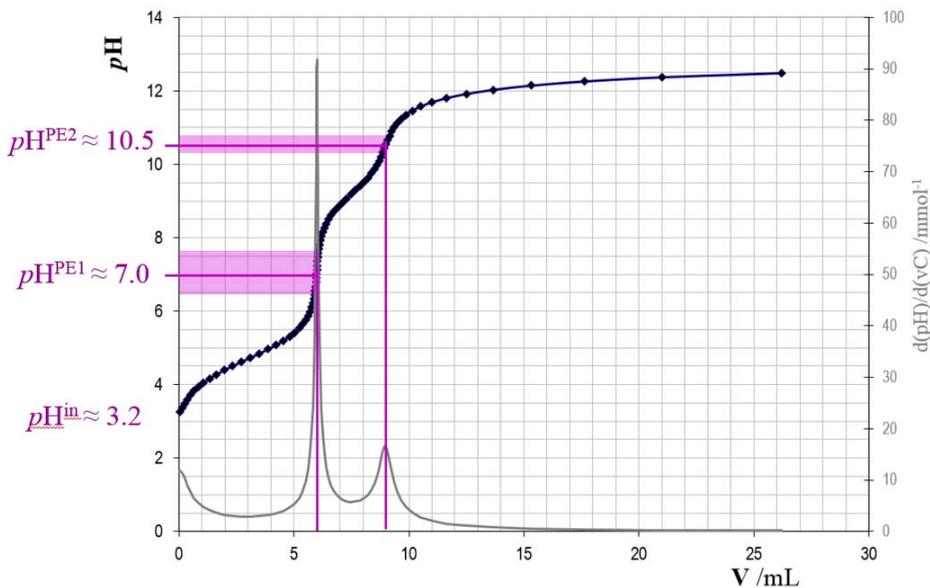
$$n^0(\text{NH}_4^+) = n^{PE2}(\text{OH}^-) - n^{PE1}(\text{OH}^-)$$

$$C_0(\text{NH}_4^+) \cdot V_0 = C(\text{OH}^-)(V_{PE2} - V_{PE1})$$

$$C_0(\text{NH}_4^+) = \frac{C(\text{OH}^-)(V_{PE2} - V_{PE1})}{V_0}$$

$$C_0(\text{NH}_4^+) = \frac{0.10M (9 - 6)\text{ml}}{30\text{ml}} = 0.01M$$

De la curva podemos conocer además los pH aproximados del punto inicial y de los puntos de equivalencia:



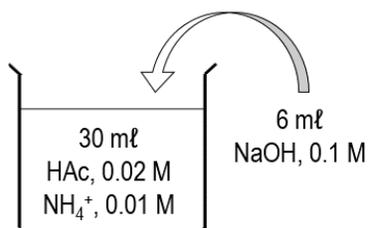
Sin embargo si no tuviéramos la curva también podríamos calcularlos. De hecho como vimos anteriormente es necesario saber hacer esto para poder construir curvas de



$$pH^{in} = 3.21$$

En el PE1:

Tenemos la mezcla resultante de añadir 6 ml de NaOH a la mezcla inicial:



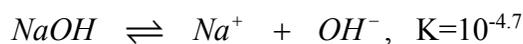
Primeramente necesitamos conocer las concentraciones de la mezcla formada teniendo en cuenta la dilución causada por añadir la solución de NaOH:

$$[HAc] = \frac{30\text{ml } 0.02\text{M}}{36\text{ml}} = 0.017\text{M}$$

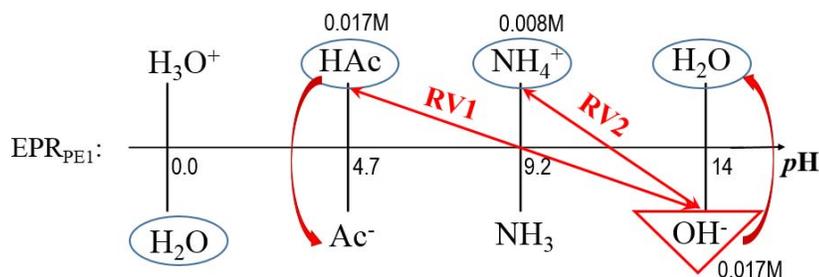
$$[NH_4^+] = \frac{30\text{ml } 0.01\text{M}}{36\text{ml}} = 0.008\text{M}$$

$$[NaOH] = \frac{6\text{ml } 0.1\text{M}}{36\text{ml}} = 0.017\text{M}$$

Luego disociamos completamente el NaOH:



Ahora ya podemos construir la escala de predicción de reacciones en este punto:



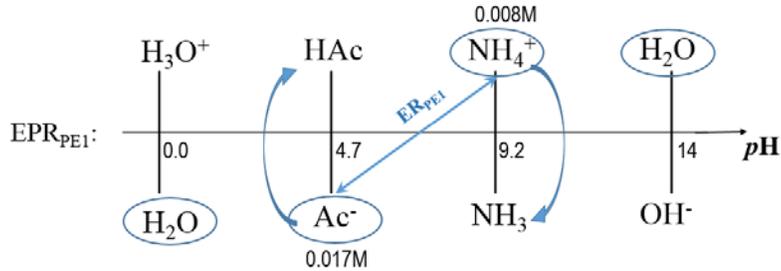
Es una mezcla de reacción con dos reacciones posibles (RV1 con  $K_{RV1} = 10^{9.3}$  y RV2 con  $K^{RV2} = 10^{4.8}$ ). Entonces avanzamos al 100% la reacción con mayor constante:



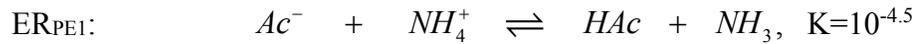
$$\text{DD: } \begin{array}{cccc} 0.017 & 0.017 & - & - \end{array}$$

$$\text{DRV1: } \begin{array}{cccc} - & - & 0.017 & \end{array}$$

Construimos una nueva escala con las nuevas condiciones:



Ahora tenemos una mezcla de interacción, y el equilibrio representativo es:



$$\text{DRV1: } \begin{array}{cccc} 0.017 & 0.008 & - & - \end{array}$$

$$\text{PE1: } 0.017 - 0.008\alpha_{\text{PE1}} \quad 0.008(1 - \alpha_{\text{PE1}}) \quad 0.008\alpha_{\text{PE1}} \quad 0.008\alpha_{\text{PE1}}$$

Utilizando la constante de equilibrio como ley de acción de masas:

$$K = \frac{[\text{HAc}][\text{NH}_3]}{[\text{Ac}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{(0.008\alpha_{\text{PE1}})(0.008\alpha_{\text{PE1}})}{(0.017 - 0.008\alpha_{\text{PE1}})(0.008 - 0.008\alpha_{\text{PE1}})} = 10^{-4.5}$$

Y de la solución de la ecuación cuadrática correspondiente:

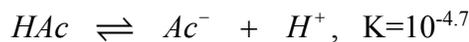
$$\alpha_{\text{PE1}} = 10^{-2.05}$$

Con este valor podemos calcular [HAc] y [Ac<sup>-</sup>], por ejemplo, para con un equilibrio auxiliar obtener [H<sup>+</sup>].

$$[\text{HAc}] = 0.008\alpha_{\text{PE1}} = 10^{-4.19}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.017 - 0.008\alpha_{\text{PE1}} = 10^{-1.77}$$

Utilizando el siguiente equilibrio auxiliar:



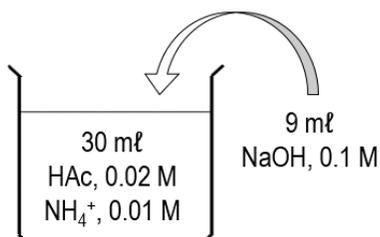
$$K = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]}$$

$$[H^+] = \frac{K[HAc]}{[Ac^-]} = \frac{10^{-4.7} 10^{-4.19}}{10^{-1.77}} = 10^{-7.11}$$

$$pH_{PE1} = 7.11$$

En el PE2:

Tenemos la mezcla resultante de añadir 9 ml de NaOH a la mezcla inicial, que es idéntica a considerar añadir 3 ml de NaOH a la mezcla resultante del PE1:



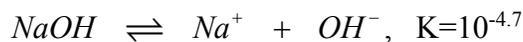
Primeramente necesitamos conocer las concentraciones de la mezcla formada teniendo en cuenta la dilución causada por añadir la solución de NaOH:

$$[HAc] = \frac{30ml \cdot 0.02M}{39ml} = 0.015M$$

$$[NH_4^+] = \frac{30ml \cdot 0.01M}{39ml} = 0.008M$$

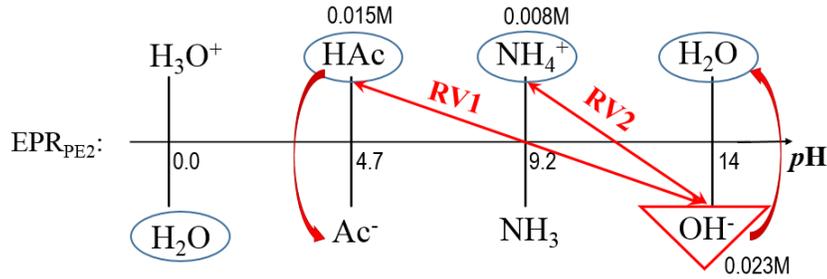
$$[NaOH] = \frac{9ml \cdot 0.1M}{39ml} = 0.023M$$

Luego disociamos completamente el NaOH:



In:	0.023	—	—
DD:	—	0.023	0.023

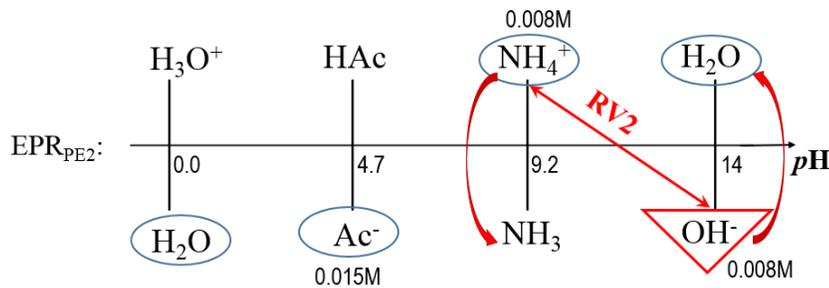
Ahora ya podemos construir la escala de predicción de reacciones en este punto:



Es una mezcla de reacción con dos reacciones posibles (RV1 con  $K_{RV1} = 10^{9.3}$  y RV2 con  $K^{RV2} = 10^{4.8}$ ). Entonces avanzamos al 100% la reacción con mayor constante:



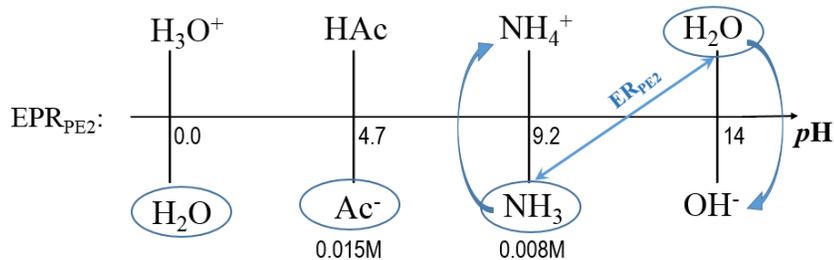
Construimos una nueva escala con las nuevas condiciones:



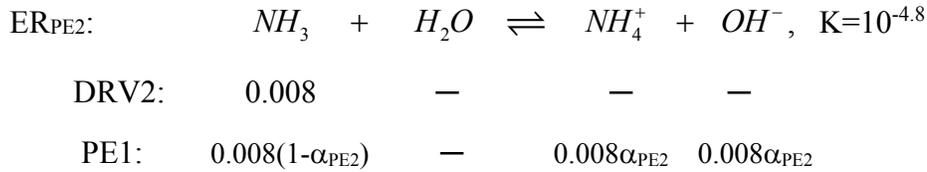
Sigue siendo una mezcla de reacción, avanzamos al 100% la única reacción posible:



Y actualizamos la escala de predicción de reacciones:



Ahora tenemos una mezcla de interacción y escogemos el equilibrio representativo, que será aquel con mayor constante de equilibrio. En este caso:



Utilizando la constante de equilibrio como ley de acción de masas:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]} = \frac{(0.008\alpha_{PE2})(0.008\alpha_{PE2})}{0.008(1-\alpha_{PE1})} = 10^{-4.8}$$

Y de la solución de la ecuación cuadrática correspondiente:

$$\alpha_{PE2} = 10^{-1.85}$$

Con este valor podemos calcular  $[OH^-]$  como:

$$[OH^-] = 0.008\alpha_{PE2} = 10^{-3.97}$$

Y usando el equilibrio de autoprotólisis del agua:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3.97}} = 10^{-10.03}$$

$$\boxed{pH_{PE1} = 10.03}$$

### **Selección de indicadores para detectar puntos de equivalencia**

Existen muchos de estos indicadores, de modo que hay que elegir el que se va a usar en cada valoración. Para ello el criterio es que el  $pH$  al cual ocurre el cambio de coloración (o punto de viraje) del indicador debe coincidir tanto como sea posible con el  $pH$  del punto de equivalencia.

Lo más común es que los indicadores sean ácidos o bases orgánicos débiles y su zona de viraje se encuentra aproximadamente entre una unidad de  $pH$  por debajo y una unidad por encima del valor de su  $pK_a$ :

$$\text{Zona de viraje} = (pK_a - 1, pK_a + 1)$$

Algunos de los indicadores ácido base más comunes:

Nombre	Zona de viraje	Color (ácido)	Color (básico)
Violeta de metilo	0.0-1.6	Amarillo	Violeta
Rojo de cresol	0.2-1.8	Rojo	Amarillo
Azul de timol 1	1.2-2.8	Rojo	Amarillo
Púrpura de cresol	1.2-2.8	Rojo	Amarillo
Eritrosina disódica	2.2-3.6	Naranja	Rojo
Naranja de metilo	3.1-4.4	Rojo	Amarillo
Rojo congo	3.0-5.0	Violeta	Rojo
Naranja de etilo	3.4-4.8	Rojo	Amarillo
Verde de bromocresol	3.8-5.4	Amarillo	Azul
Rojo de metilo	4.8-6.0	Rojo	Amarillo
Rojo de clorofenol	4.8-6.4	Amarillo	Rojo
Púrpura de bromocresol	5.2-6.8	Amarillo	Púrpura
p-nitrofenol	5.6-7.6	Incoloro	Amarillo
Tornasol	5.0-8.0	Rojo	Azul
Azul de bromotimol	6.0-7.6	Amarillo	Azul
Rojo de fenol	6.4-8.0	Amarillo	Rojo
Rojo neutro	6.8-8.0	Rojo	Amarillo
Rojo de cresol	7.2-8.8	Amarillo	Rojo
$\alpha$ -naftolftaleína	7.3-8.7	Rosa	Verde
Púrpura de cresol	7.6-9.2	Amarillo	Púrpura
Azul de timol 2	8.0-9.6	Amarillo	Azul
Fenolftaleína	8.0-9.6	Incoloro	Rojo
Timolftaleína	8.3-10.5	Incoloro	Azul
Amarillo de alizarina	10.1-12.0	Amarillo	Rojo-naranja
Nitramina	10.8-13.0	Incoloro	Marrón-naranja
Tropeolina O	11.1-12.7	Amarillo	Naranja

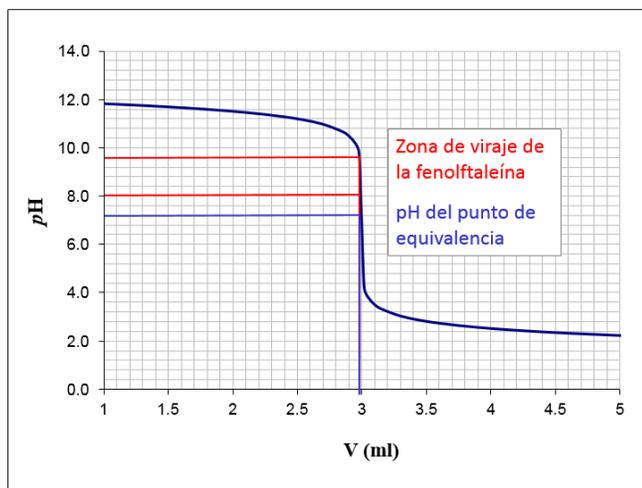
Según los valores de esta tabla los indicadores adecuados para usar en las valoraciones de los ejemplos anteriores sería:

*Caso tipo I:*  $\text{pH(PE)} = 7.0$

Indicadores adecuados: *p*-nitrofenol, tornasol, azul de bromotimol, rojo de fenol, y rojo neutro.

Para escoger entre todos los indicadores adecuados se consideran entonces aspectos prácticos como disponibilidad y precios.

Es importante tener en cuenta que para este caso en la práctica suele utilizarse fenolftaleína a pesar de que el pH del punto de equivalencia (7) está fuera de su zona de viraje (8.0-9.6). Esto puede hacerse porque en los alrededores del punto de equivalencia la pendiente de la curva de valoración es tan empinada (el cambio de *pH* es tan dramático) que el volumen correspondiente al cambio de color del indicador es el mismo que el del punto de equivalencia:

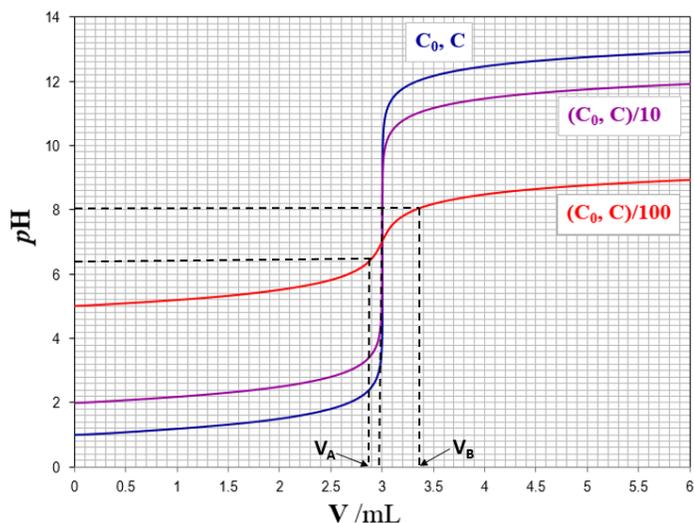


De modo que la estimación de la concentración de la solución problema no se vería afectada, ya que el  $V_{PE}$  obtenido sería 3.0 ml.

Sin embargo es importante prestar atención al hecho de que en la medida en que se disminuyen las concentraciones de las soluciones ácida y básica, el salto de  $pH$  en el entorno del punto de equivalencia se hace menor. Esto hace que sea necesario ser muy cuidados en la selección del indicador. Y aun así pueden cometerse errores significativos debido al “aplanamiento” de la curva.

En la siguiente figura se muestran tres casos diferentes, el que ya vimos anteriormente (pero valorando el ácido con la base) y dos más en las que las concentraciones tanto de base como de ácido se reducen 10 y 100 veces, respectivamente. Las líneas discontinuas representan los límites inferior y superior de la zona de viraje del rojo de fenol ( $pH=6.4-8.0$ ).

En los dos primeros casos el punto final de la valoración obtenido según el cambio de color de este indicador nos permite obtener un volumen de punto de equivalencia idéntico al teórico (3 ml). Sin embargo para la solución más diluida los valores extremos de  $V_{PE}$  que obtendríamos dependiendo de si lo que se agrega es el ácido o la base serían  $V_A=2.85$  ml y  $V_A=3.35$  ml.



Estos valores implican un error con respecto al valor teórico de:

$$\%error_A = \frac{3 - 2.85}{3} \times 100 = 5.0\%$$

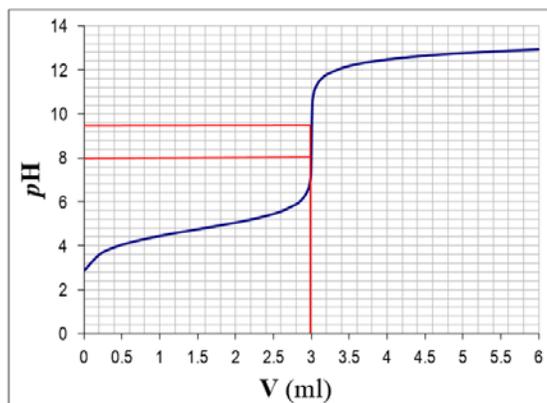
$$\%error_B = \frac{3.35 - 3}{3} \times 100 = 11.7\%$$

En ambos casos el error es superior al 3%, o sea por encima de lo deseado para titulaciones.

*Caso tipo II:*  $pH(PE) = 8.855$

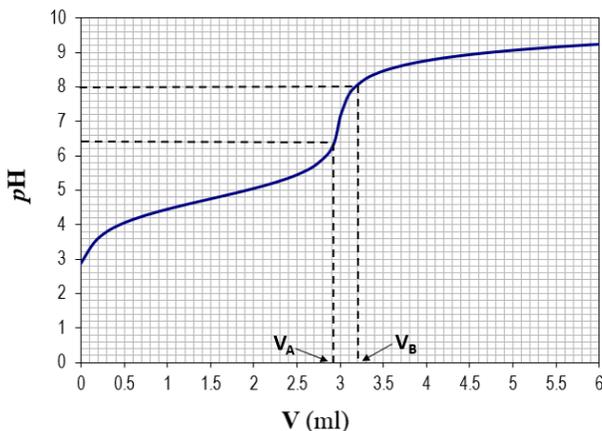
Indicadores adecuados: púrpura de cresol, azul de timol 2, fenolftaleína y timolftaleína.

Analizando los errores que se cometen al usar por ejemplo fenolftaleína (zona de viraje: 8.0-9.6), vemos que estos son despreciables.



Caso tipo III:  $pH(PE) = 7.125$

Indicadores adecuados: p-nitrofenol, tornasol, azul de bromotimol, rojo de fenol y rojo neutro. Si tomamos por ejemplo el azul de bromotimol podemos apreciar el error que aparece a causa del uso de este indicador, a pesar tener su zona de viraje en la región adecuada de  $pH$ :



Mientras más débiles sean la base y el ácido utilizados, menor será el salto de  $pH$  en los alrededores del punto de equivalencia y mayor será el error cometido al determinar el punto final de la valoración.

De acuerdo con la figura anterior, donde las líneas discontinuas representan los límites inferior y superior de la zona de viraje del rojo de fenol ( $pH=6.4-8.0$ ), los valores extremos de  $V_{PE}$  que obtendríamos dependiendo de si lo que se agrega es el ácido o la base serían  $V_A=2.9$  ml y  $V_B=3.2$  ml.

Estos valores implican un error con respecto al valor teórico de:

$$\%error_A = \frac{3 - 2.9}{3} \times 100 = 3.3\%$$

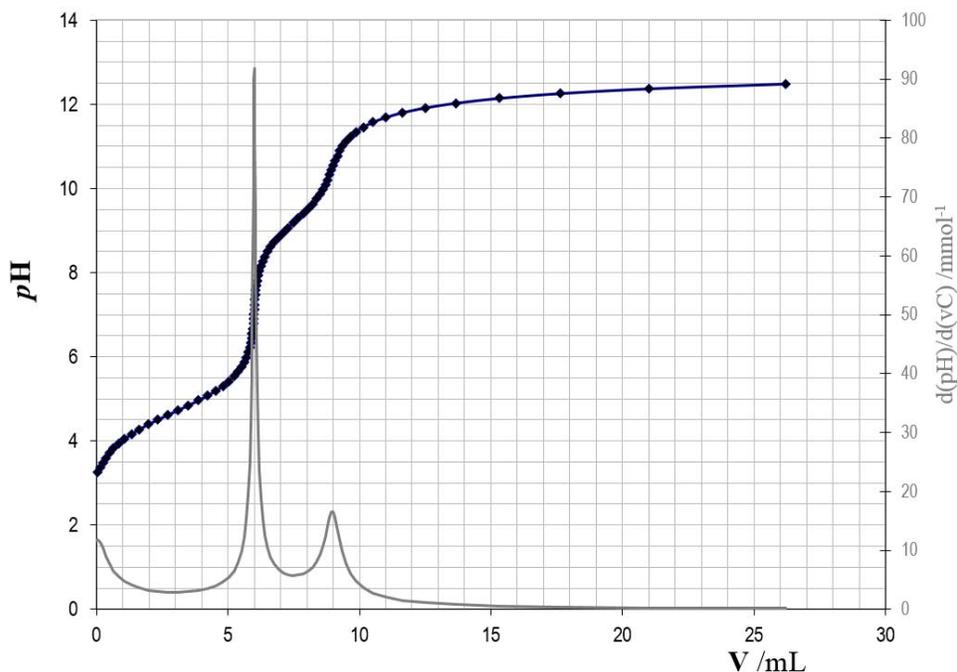
$$\%error_B = \frac{3.2 - 3}{3} \times 100 = 6.7\%$$

En ambos casos el error es superior al 3%, o sea por encima de lo deseado para titulaciones.

Es por ello que para las valoraciones ácido base se recomienda que al menos uno de ellos sea fuerte.

## Ejercicios

- Al valorar una mezcla de 60ml formada por ácido acético y cloruro de amonio, con hidróxido de sodio 0.15M, se obtuvo la siguiente curva de valoración:



- Determine las concentraciones de HAc y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en la mezcla inicial
- Explique la forma de la curva, utilizando la escala de predicción de reacciones
- Calcule el pH en la mezcla inicial y en los puntos de equivalencia
- ¿Se puede usar azul de bromotimol para detectar el primer punto de equivalencia dentro de un 3% de error?
- ¿Se puede usar amarillo de alizarina para detectar el segundo punto de equivalencia dentro de un 3% de error?
- Escriba la tabla del esquema reaccional.
- Escriba la tabla de variación de cantidades
- Obtenga las expresiones de  $\text{pH}=f(V)$  para cada etapa de la valoración.
- Calcule la cuantitatividad en cada punto de equivalencia.

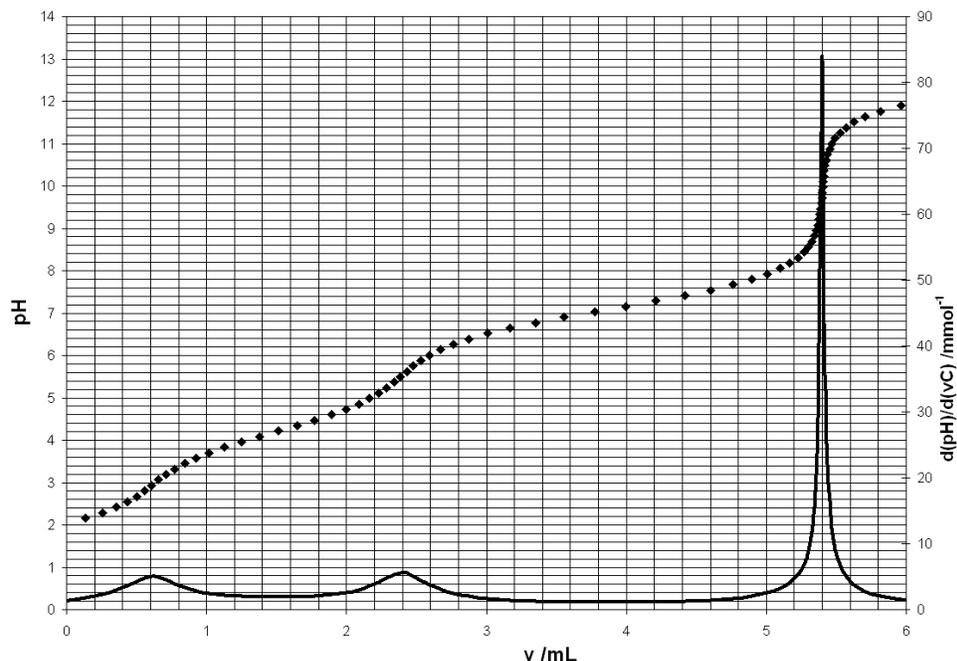
Datos:

$$\text{pK}_A (\text{HAc}) = 4.7$$

$$\text{pK}_A (\text{NH}_4^+) = 9.2$$

Indicador	Intervalo de viraje
Azul de bromotimol	$6.0 \leq \text{pH} \leq 7.7$
Amarillo de alizarina	$10.1 \leq \text{pH} \leq 12.1$

2. Al valorar una mezcla de 30ml formada por los ácidos hipocloroso, benzoico y dicloroacético, con hidróxido de potasio 0.5M, se obtuvo la siguiente curva de valoración:



- Determine las concentraciones de los ácidos en la mezcla inicial
- Explique la forma de la curva, utilizando la escala de predicción de reacciones
- Calcule el pH en la mezcla inicial y en los puntos de equivalencia
- Estime cual es el error máximo que se cometería si utilizáramos eritrosina disódica como indicador para detectar el primer punto de equivalencia
- Estime cual es el error máximo que se cometería si utilizáramos púrpura de bromocresol como indicador para detectar el primer punto de equivalencia
- ¿Se puede usar fenolftaleína para detectar el tercer punto de equivalencia dentro de un 3% de error?
- Escriba la tabla del esquema reaccional.
- Escriba la tabla de variación de cantidades
- Obtenga las expresiones de  $\text{pH}=\text{f}(\text{V})$  para cada etapa de la valoración.
- Calcule la cuantitatividad en cada punto de equivalencia.

Datos:

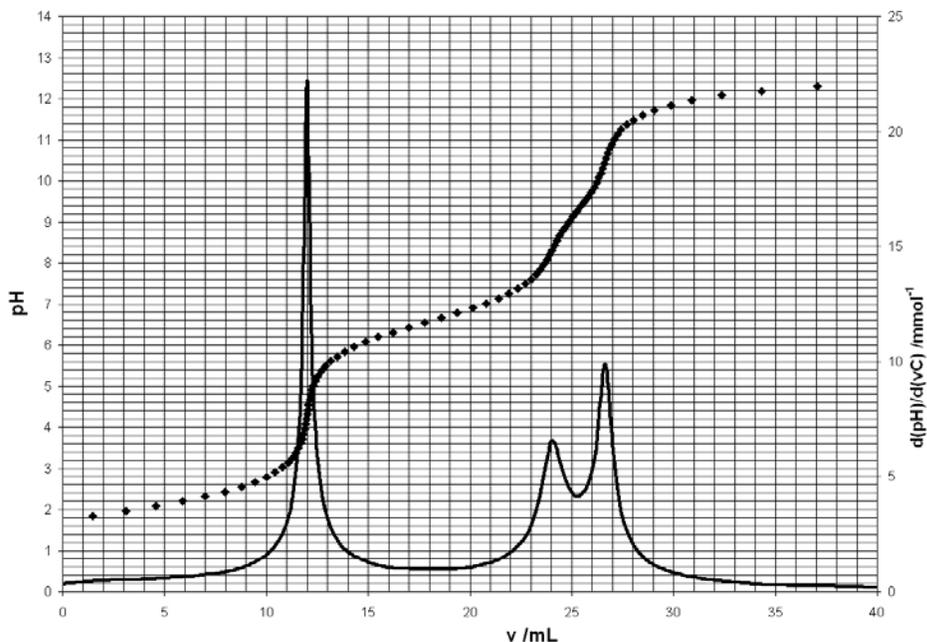
Ácido hipocloroso:  $\text{pK}_A = 7.1$

Ácido benzoico:  $\text{pK}_A = 4.2$

Ácido dicloroacético:  $\text{pK}_A = 1.3$

Indicador	Intervalo de viraje
Eritrosina disódica	$2.2 \leq \text{pH} \leq 3.6$
Púrpura de bromocresol	$5.2 \leq \text{pH} \leq 6.8$
Fenolftaleína	$8.0 \leq \text{pH} \leq 9.6$

3. Al valorar 40 ml de una mezcla de ácido maléico y HCN, con hidróxido de potasio 0.15M, se obtuvo la siguiente curva de valoración:



- Determine las concentraciones de ácido maléico y HCN en la mezcla inicial
- Explique la forma de la curva, utilizando la escala de predicción de reacciones
- Calcule el pH en la mezcla inicial y en los puntos de equivalencia
- ¿Se puede usar naranja de etilo para detectar el primer punto de equivalencia dentro de un 3% de error?
- Estime cual es el error máximo que se cometería si utilizáramos fenolftaleína como indicador para detectar el segundo punto de equivalencia
- Estime cual es el error máximo que se cometería si utilizáramos amarillo de alizarina como indicador para detectar el tercer punto de equivalencia.
- Escriba la tabla del esquema reaccional.
- Escriba la tabla de variación de cantidades
- Obtenga las expresiones de  $\text{pH} = f(V)$  para cada etapa de la valoración.
- Calcule la cuantitatividad en cada punto de equivalencia.

Datos:

Ácido Maleico:  $\text{pK}_{A1} = 1.93$ ,  $\text{pK}_{A2} = 6.58$

HCN:  $\text{pK}_A = 9.3$

Indicador	Intervalo de viraje
Naranja de etilo	$3.4 \leq \text{pH} \leq 4.8$
Fenolftaleína	$8.0 \leq \text{pH} \leq 9.6$
Amarillo de alizarina	$10.1 \leq \text{pH} \leq 12.1$