

Sistemas Químicos en Ingeniería

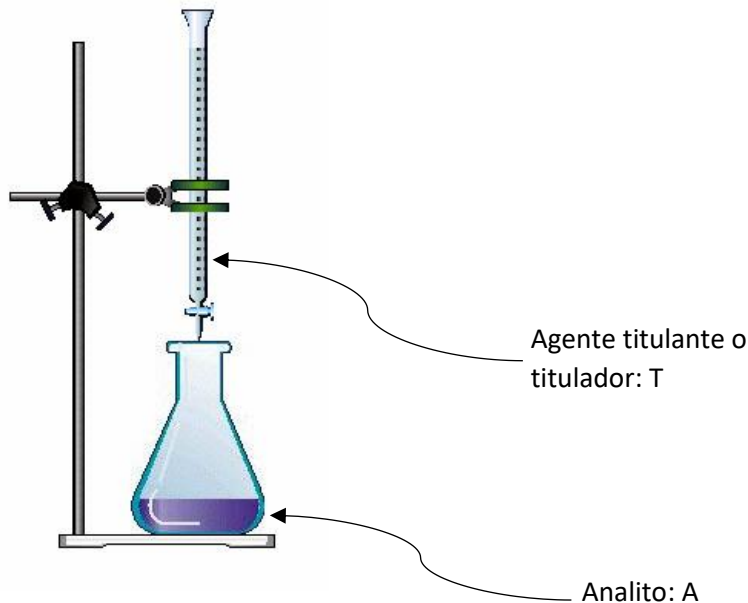
Clase: 08 (2)

Titulación ácido-base

Una titulación, también llamada valoración, es un procedimiento de análisis químico que se usa para determinar la cantidad de una sustancia (a la que se le da el nombre de **analito**) en una muestra problema.

Para llevar a cabo una titulación se hace uso de una reacción química espontánea de alto rendimiento en donde el **analito** reacciona químicamente en proporción estequiométrica con otra sustancia, a la que se le da el nombre de **agente titulante o titulador**.

El analito se coloca dentro de un matraz Erlenmeyer o dentro de un vaso de precipitados mientras que el agente titulante se coloca dentro de una bureta.



El proceso de titulación consiste en

1. Obtener una cantidad pequeña de la muestra que contiene al **analito**, colocarla en un matraz Erlenmeyer o en un vaso de precipitados y agregar agua destilada.
2. Añadir un indicador apropiado para registrar el momento en que la cantidad de **analito** presente en la muestra se consumirá.

Los indicadores son sustancias químicas que cambian de color al estar bajo condiciones diferentes de pH (según se encuentre en su forma ácida o básica) o de diferencia de potencial eléctrico (según se encuentren en un estado oxidado o reducido).

El cambio de color obedece a modificaciones en la estructura de las moléculas del indicador.

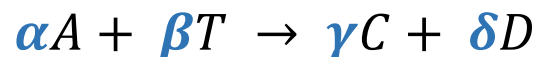
3. Agregar gota a gota el **agente titulante** a la disolución que contiene al **analito**. El agente titulante se encuentra como soluto de una disolución (disolución titulante). Es importante mencionar que la concentración del agente titulante se debe conocer con precisión.

Al darse la adición del **agente titulante**, éste reacciona poco a poco con el **analito** contenido en la muestra, de acuerdo con la relación estequiométrica que se observe entre estos reactivos en la ecuación química de la reacción que se esté verificando.

4. Con cada adición del **agente titulante** se consume una cierta cantidad estequiométrica del **analito**. Este proceso se da hasta que se consume totalmente el analito y se dice entonces que se ha alcanzado el **punto de equivalencia de la titulación**, en donde:

La cantidad de sustancia del agente titulante es estequiométricamente equivalente a la cantidad de sustancia del analito que se encuentra en la muestra.

Para una reacción química cuya ecuación química es:



Donde

A es el reactivo usado como analito y

T es el reactivo usado como agente titulante

En el punto de equivalencia se tendrá que:

$$n_A = \frac{\alpha}{\beta} n_T$$

Al llegar al punto de equivalencia, se consume todo el analito, de tal manera que quedará un ligero exceso de agente titulante, lo que provocará que cambien las condiciones químicas (de pH o de diferencia de potencial) de la mezcla de reacción y esto provocará que las moléculas del indicador modifiquen su estructura química para mostrar macroscópicamente lo que registramos como cambio de color.

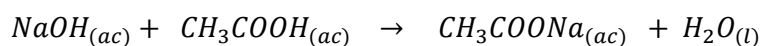
En el siguiente vídeo se muestra un proceso de titulación:

<https://youtu.be/VM6BbYFfU0A> (Ciencia bit. Ciencia y tecnología, 2018)

Titulación de ácido acético

En la práctica de laboratorio se realiza la titulación de una muestra de vinagre con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) con concentración 0.2 [M].

El vinagre es una mezcla de varias sustancias entre las que destaca la presencia de ácido acético (CH₃COOH), de tal forma que al realizar la titulación se llevará a cabo la reacción química ácido-base entre el CH₃COOH y el NaOH cuya ecuación es:



Como se puede observar, por cada mol de NaOH reacciona un mol de CH₃COOH y entonces se dice que la relación estequiométrica entre los reactivos es 1:1.

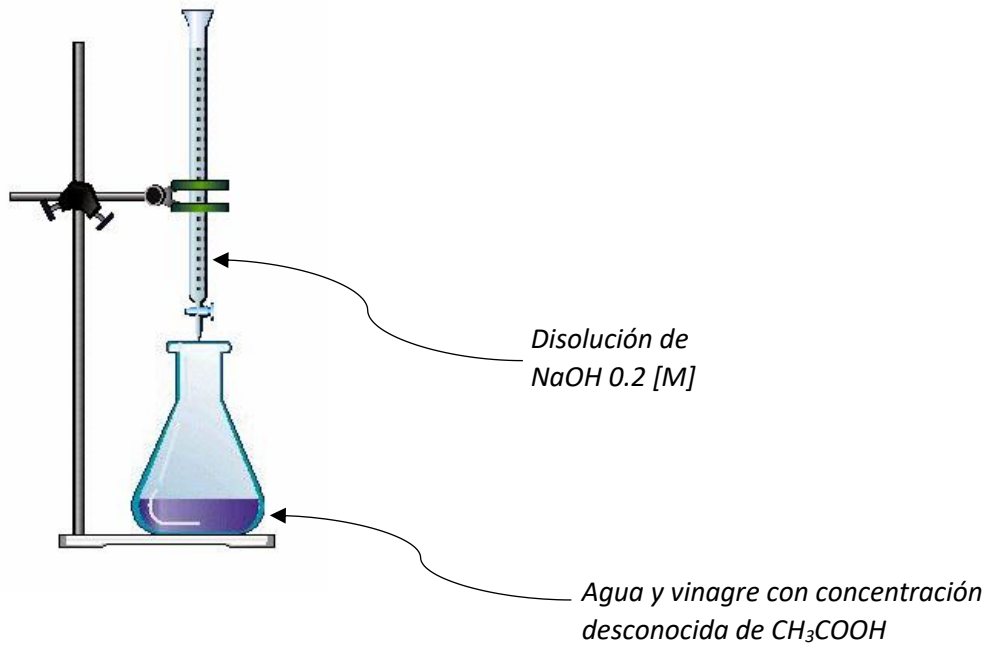
Resumen del procedimiento experimental

En el procedimiento experimental de la práctica se indica que hay que tomar 3 [ml] de vinagre y mezclarlos con 20 [ml] de agua destilada dentro de un vaso de precipitados. El vinagre contiene disuelto al ácido acético (CH₃COOH), el cual es el **analito** cuya concentración se va determinar durante la titulación.

Mientras que el hidróxido de sodio (NaOH), que se encuentra como soluto de la disolución con concentración 0.2 [M], se coloca dentro de la bureta y es el **agente titulante**.

A la disolución de vinagre se le agregan unas gotas de fenolftaleína (indicador) y se introduce en su interior la barra magnética. Se coloca el vaso sobre la parrilla de agitación, se enciende y una vez que se encuentra en agitación la mezcla, se comienza la adición, gota a gota, de la disolución de NaOH.

La adición se detiene cuando se observa que el color rosa se mantiene y permanece en la mezcla de reacción. Al llegar a este punto se registra el volumen consumido de disolución de NaOH. Este es el **volumen del punto de equivalencia**.



Recuerde que: El ácido acético que forma parte del vinagre es el analito mientras que el agente titulante es la disolución de NaOH 0.2 [M].

Punto de equivalencia

El cambio de color del indicador nos señala que se ha consumido todo el ácido acético del vinagre y queda un exceso de NaOH que, al estar disuelto en agua, modifica el pH de la mezcla y provoca que la estructura química de las moléculas de fenolftaleína cambie y podamos observar el color rosa.

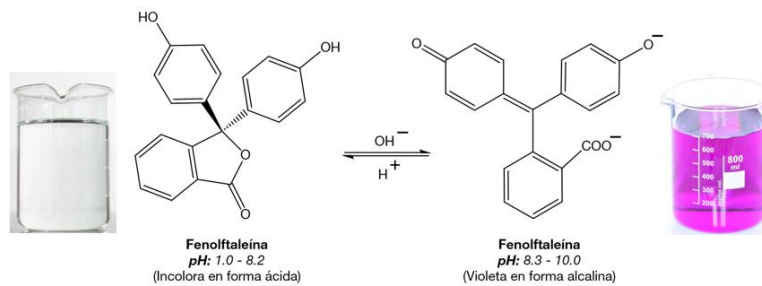
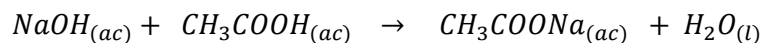


Figura 1. Estructura de la Fenolftaleína en formas ácida y alcalina, respectivamente

Imagen obtenida de Science magic: Blog para científicos, investigadores y estudiantes. 2019. Fecha de descarga: 17/03/2020 desde <http://cosasdequimicos.blogspot.com/2019/01/arcoiris-quimico-de-colores-con.html>

La ecuación química de la reacción entre NaOH y CH₃COOH es la siguiente:



Y en el punto de equivalencia la cantidad de sustancia de hidróxido de sodio (NaOH) es igual a la cantidad de sustancia de ácido acético (CH₃COOH):

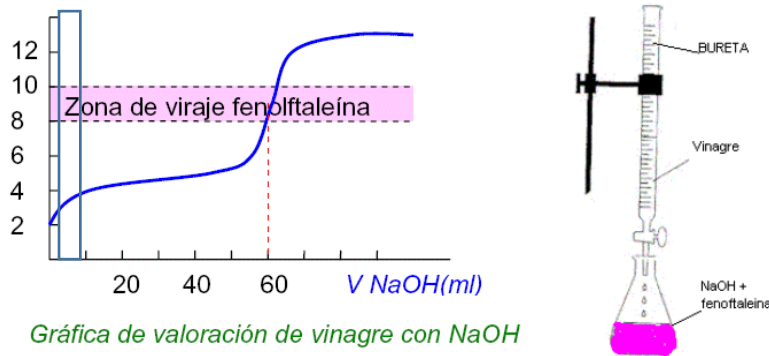
$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

Una vez sabiendo esto, vamos a calcular primero la cantidad de sustancia que se ha usado de agente titulante (el NaOH) para con ello estimar la cantidad de sustancia de analito (CH₃COOH) que hay en el vinagre.

Para calcular la cantidad de sustancia del agente titulante: el NaOH conocemos:

- La concentración molar de la disolución de NaOH y
- El volumen que se usó de NaOH al llegar al punto de equivalencia.

Recordemos que el punto de equivalencia se presenta cuando se da el cambio de color de la fenolftaleína. Justo en ese momento, el pH de la disolución cambia y hace que se muestre el color rosa del indicador.



Gráfica de valoración de vinagre con NaOH

En ese momento de la titulación, la gráfica nos muestra que el cambio de volumen es mínimo respecto al cambio de pH pues se tiene una línea casi vertical.

El cálculo

El cálculo de la cantidad de sustancia de NaOH (moles de NaOH) se obtiene al multiplicar la concentración molar de la disolución de NaOH (agente titulante) por el **volumen** (expresado en litros) que se agregó de esta disolución para que se diera el cambio de color.

$$n_{\text{NaOH}} = C_{M,\text{NaOH}(ac)} \cdot V_{\text{NaOH}(ac)}$$

Como en el punto de equivalencia:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

Tenemos entonces la cantidad de sustancia de CH_3COOH (moles de ácido acético): $n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ que hay en la muestra de vinagre.

Para conocer la concentración molar: C_M de ácido acético en el vinagre, dividimos la cantidad de sustancia de CH_3COOH calculada entre el volumen de vinagre que se usó:

$$C_{M,\text{CH}_3\text{COOH} (ac)} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{vinagre}}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{3 \times 10^{-3} [\text{L}]}$$

Es importante recalcar que se usaron solo 3 [ml] de vinagre¹ y que este volumen debe expresarse en litros para poder calcular la concentración molar.

Para el cálculo de %m/v se calcula:

- 1- La masa de ácido acético a partir de la cantidad de sustancia estimada ($n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$)
- 2- Se dividen entre el volumen usado de vinagre (en ml) y se aplica la expresión que define al porcentaje masa-volumen:

$$\% \frac{m}{v} = \frac{\text{masa de } \text{CH}_3\text{COOH} [\text{g}]}{\text{volumen de disolución} [\text{cm}^3]} \times 100$$

Una vez calculado esto, compare el resultado con el porcentaje masa-volumen que se indica en las etiquetas de los vinagres comerciales.

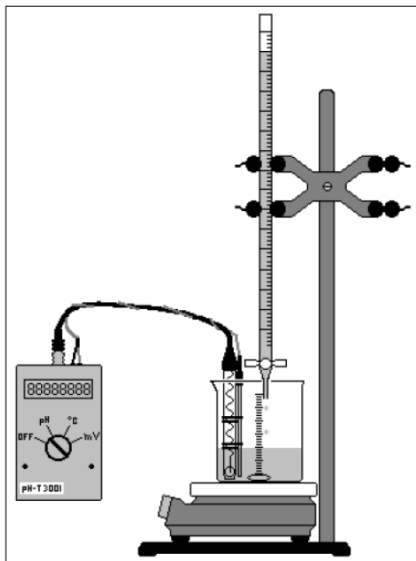
Ejercicios:

1. *Evalúe la concentración molar y el %m/v de ácido acético en un vinagre que se tituló usando una disolución 0.2 [M] de NaOH de la que se utilizaron 13.25 [ml] para alcanzar el punto de equivalencia. Considere que se usaron 3 [ml] de vinagre y fenolftaleína como indicador.*
2. *Evalúe la concentración molar y la cantidad de sustancia para HCl que hay en una muestra de 3[ml] de ácido muriático que requirió 25 [ml] de una disolución de KOH con concentración 0.25 [M] para alcanzar el punto de equivalencia.*

¹ Los 20 [ml] de agua solo se agregan para dispersar mejor a la muestra de vinagre. Pues trabajar solo con 3 [ml] sería incómodo.

Gráfica de pH vs Volumen agregado

Durante el desarrollo experimental se pide que se haga un seguimiento del pH mientras se adiciona NaOH.



Este procedimiento no es común en los análisis químicos de rutina descritos para una titulación ya que los potenciómetros son equipos costosos y sólo se usan en procedimientos analíticos muy especiales. Sin embargo, con la finalidad de que conozcan cómo funciona un potenciómetro y se aprendan a manejar los datos experimentales de pH que se registran durante el transcurso de una titulación se incluye esta parte en el desarrollo experimental.

Como parte de la práctica se pide que se registren los datos de pH después de agregar la disolución de NaOH (agente titulante). La instrucción aclara que hay que añadir la disolución de 0.5 en 0.5 ml y después de cada adición registrar el pH que se registra en el potenciómetro.

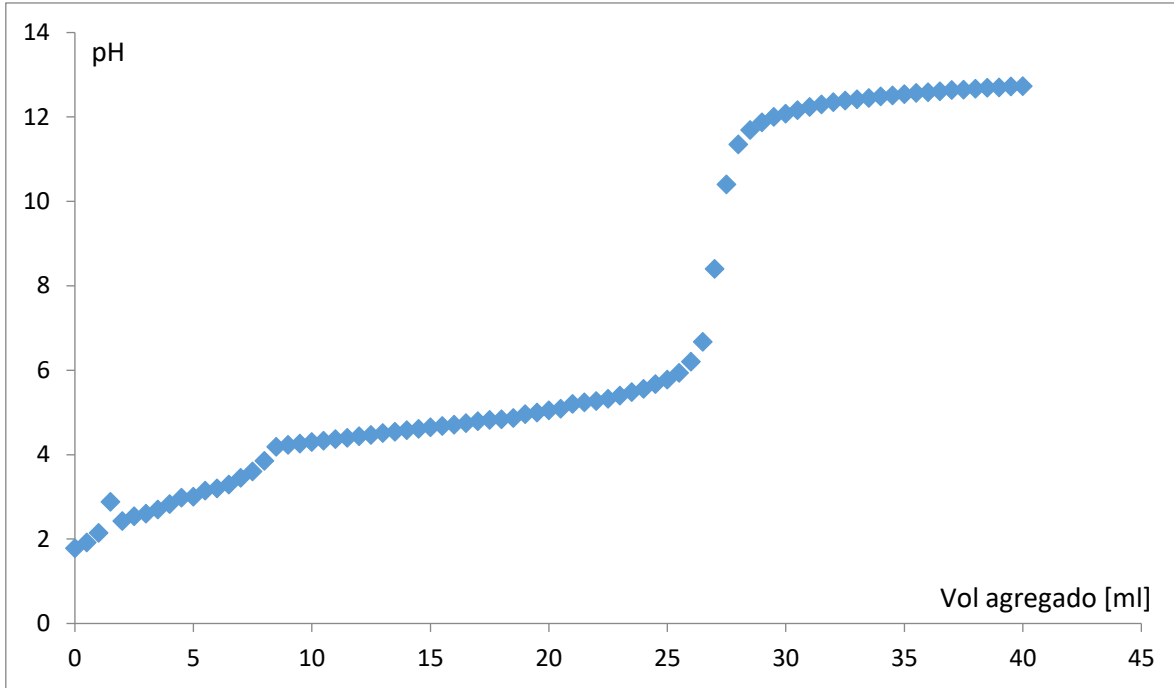
8. Con los datos obtenidos complete la tabla siguiente:

| Volumen de NaOH 0.2 [M] adicionado [ml] | pH | Cambio de color (S/N) |
|--|----|--------------------------|
| 0 | | |
| 0.5 | | |
| . | | |
| 20.0 | | |

Y con estos datos determinar el punto de equivalencia.

Determinación del volumen del punto de equivalencia en la gráfica de pH vs Volumen agregado de NaOH (ac).

Trace su gráfica de pH vs Volumen agregado, su gráfico deberá ser como el que sigue:



Para determinar el punto de equivalencia pueden seguir el método gráfico descrito en el apéndice de la práctica (ver páginas 49 y 50 del manual).

Método de la primera derivada

Sin embargo existen otros métodos como el método de la primera derivada que consiste en hacer lo siguiente:

- Elija un par de parejas de datos contiguos de volumen y pH.

| V | pH |
|---|------|
| 1 | 2.56 |
| 2 | 2.89 |
| 3 | 3.1 |
| 4 | 3.26 |

- Con los datos de volumen obtenga un promedio, a este valor lo llamaremos: V_{prom} y serán usados como nuestros nuevos valores de x en la gráfica de la primera derivada

| | |
|---------------------------|----------------------|
| V_{prom} | $\Delta pH/\Delta V$ |
| $\frac{(1 + 2)}{2} = 1.5$ | |

- Con los valores de pH y de volumen elegidos en el paso 1 obtenga el cociente:

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$$

| | |
|---------------------------|--|
| V_{prom} | $\Delta pH/\Delta V$ |
| $\frac{(1 + 2)}{2} = 1.5$ | $\frac{(2.89 - 2.56)}{(2 - 1)} = 0.33$ |

- Repita el procedimiento para cada par de parejas de datos (V, pH)

Ejemplo:

| V | pH |
|---|------|
| 1 | 2.56 |
| 2 | 2.89 |
| 3 | 3.1 |
| 4 | 3.26 |

| | |
|---------------------------|--|
| V_{prom} | $\Delta pH/\Delta V$ |
| $\frac{(1 + 2)}{2} = 1.5$ | $\frac{(2.89 - 2.56)}{(2 - 1)} = 0.33$ |
| $\frac{(2 + 3)}{2} = 2.5$ | $\frac{(3.1 - 2.89)}{(3 - 2)} = 0.21$ |
| $\frac{(3 + 4)}{2} = 3.5$ | $\frac{(3.26 - 3.1)}{(4 - 3)} = 0.16$ |

- Grafique $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ contra el volumen promedio: V_{prom} del volumen agregado. La gráfica adquiere esta forma:

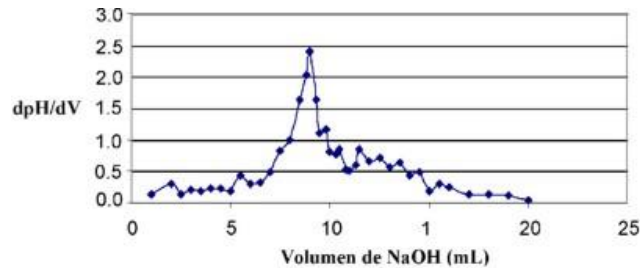


Figura 2. Titulación con monitoreo potenciométrico por el método de la primera derivada.

El volumen del punto de equivalencia es el punto más alto de la gráfica de primera derivada.

El volumen del punto de equivalencia obtenido mediante el uso de gráficos (ya sea por el método descrito en el manual o por el método de primera derivada) se usa para calcular la cantidad de ácido acético en el vinagre de la misma forma que el volumen determinado por cambio de color que se registra al usar un indicador.

Así, los cálculos a realizar consisten en:

Obtener la cantidad de sustancia de NaOH (moles de NaOH) al multiplicar la concentración molar de la disolución de NaOH (agente titulante) por el **volumen** (expresado en litros) que se determinó por métodos gráficos.

$$n_{NaOH} = C_{M,NaOH(ac)} \cdot V_{NaOH(ac)}$$

Como en el punto de equivalencia:

$$n_{NaOH} = n_{CH_3COOH}$$

Tenemos entonces la cantidad de sustancia de CH₃COOH (moles de ácido acético): n_{CH_3COOH} que hay en la muestra de vinagre.

Para conocer la concentración molar: C_M de ácido acético en el vinagre, dividimos la cantidad de sustancia de CH₃COOH calculada entre el volumen de vinagre que se usó:

$$C_{M,CH_3COOH(ac)} = \frac{n_{CH_3COOH}}{V_{vinagre}} = \frac{n_{CH_3COOH}}{3 \times 10^{-3} [l]}$$

Es importante recalcar que se usaron solo 3 [ml] de vinagre² y que este volumen debe expresarse en litros para poder calcular la concentración molar.

Para el cálculo de %m/v se calcula:

- 1- La masa de ácido acético a partir de la cantidad de sustancia estimada (n_{CH_3COOH})
- 2- Se dividen entre el volumen usado de vinagre (en ml) y se aplica la expresión que define al porcentaje masa-volumen:

$$\% \frac{m}{v} = \frac{\text{masa de } CH_3COOH [g]}{\text{volumen de disolución } [cm^3]} \times 100$$

² Los 20 [ml] de agua solo se agregan para dispersar mejor a la muestra de vinagre. Pues trabajar solo con 3 [ml] sería incómodo.

Una vez calculado esto, compare el resultado con el porcentaje masa-volumen que se indica en las etiquetas de los vinagres comerciales.

Ejercicio

Trace el gráfico de pH vs Volumen agregado con los siguientes datos de pH y Volumen de NaOH que se adicionó sobre una muestra de 3 [ml] de vinagre mezclados con 20 [ml] de agua.

Identifique el punto de equivalencia y una vez que lo ha hecho calcule la concentración de CH₃COOH en el vinagre.

Nota importante: Observe que la concentración de NaOH es 0.1 [M]

| Voloumen de NaOH 0.1 M en ml | pH |
|------------------------------|------|
| 0 | 2.75 |
| 0.5 | 3.03 |
| 1 | 3.09 |
| 1.5 | 3.22 |
| 2 | 3.31 |
| 2.5 | 3.47 |
| 3 | 3.56 |
| 3.5 | 3.65 |
| 4 | 3.76 |
| 4.5 | 3.82 |
| 5 | 3.9 |
| 5.5 | 3.95 |
| 6 | 3.98 |
| 6.5 | 4.02 |
| 7 | 4.07 |
| 7.5 | 4.11 |
| 8 | 4.16 |
| 8.5 | 4.2 |
| 9 | 4.24 |
| 9.5 | 4.29 |
| 10 | 4.33 |
| 10.5 | 4.36 |
| 11 | 4.4 |
| 11.5 | 4.43 |
| 12 | 4.46 |

| | |
|------|------|
| 12.5 | 4.5 |
| 13 | 4.53 |
| 13.5 | 4.57 |
| 14 | 4.61 |
| 14.5 | 4.64 |
| 15 | 4.69 |
| 15.2 | 4.71 |
| 16 | 4.75 |
| 16.5 | 4.77 |
| 17 | 4.81 |
| 17.5 | 4.85 |
| 18 | 4.89 |
| 18.5 | 4.92 |
| 19 | 4.98 |
| 19.5 | 5.02 |
| 20 | 5.06 |
| 20.5 | 5.1 |
| 21 | 5.14 |
| 21.5 | 5.18 |
| 22 | 5.29 |
| 22.5 | 5.36 |
| 23 | 5.43 |
| 23.5 | 5.51 |
| 24 | 5.59 |
| 24.5 | 5.66 |
| 25 | 5.75 |
| 25.5 | 5.9 |
| 26 | 6.14 |

| | |
|------|-------|
| 26.5 | 6.18 |
| 27 | 6.55 |
| 27.5 | 8.01 |
| 28 | 10.72 |
| 28.5 | 11.58 |
| 29 | 11.9 |
| 29.5 | 12.09 |
| 30 | 12.2 |
| 30.5 | 12.31 |
| 31 | 12.39 |
| 31.5 | 12.45 |
| 32 | 12.52 |
| 32.5 | 12.57 |
| 33 | 12.63 |
| 33.5 | 12.66 |
| 34 | 12.69 |
| 34.5 | 12.73 |
| 35 | 12.76 |
| 35.5 | 12.78 |
| 36 | 12.8 |
| 36.5 | 12.83 |
| 37 | 12.86 |
| 37.5 | 12.88 |
| 38 | 12.9 |
| 38.5 | 12.92 |
| 39 | 12.94 |
| 39.5 | 12.95 |
| 40 | 12.97 |

