



2. CURVAS DE TITULACION DE ACIDOS & BASES

ESQUEMA

- Curvas de titulación. Concepto
- Fases de una curva de titulación
- Ejemplo de curva de titulación. Aplicación práctica

Curva de titulación y volumetría de neutralización

La titulación ácido-base es un procedimiento analítico cuyo objetivo es determinar la concentración de un analito con propiedades ácidas o básicas, utilizando una disolución valorada de una base o ácido, mediante una reacción de neutralización para formar una sal y agua. Asimismo, mediante una titulación también es posible deducir el pK del analito.

Las valoraciones ácido-base poseen las siguientes características

- Se basan en una reacción volumétrica ácido-base.
- El fundamento teórico de dicha reacción es la transferencia de protones entre el ácido y la base
- El intervalo de viraje se caracteriza por un cambio brusco del pH.
- Se necesita un indicador químico o un pHmetro para monitorizar la valoración.

Los casos más frecuentes en las valoraciones ácido-base son:

1. valoración de ácido fuerte con base fuerte
2. valoración de base fuerte con ácido fuerte
3. valoración de ácido débil con base fuerte
4. valoración de base débil con ácido fuerte

En los casos 3 & 4 también hay que tener en cuenta el equilibrio ácido-base del disolvente.

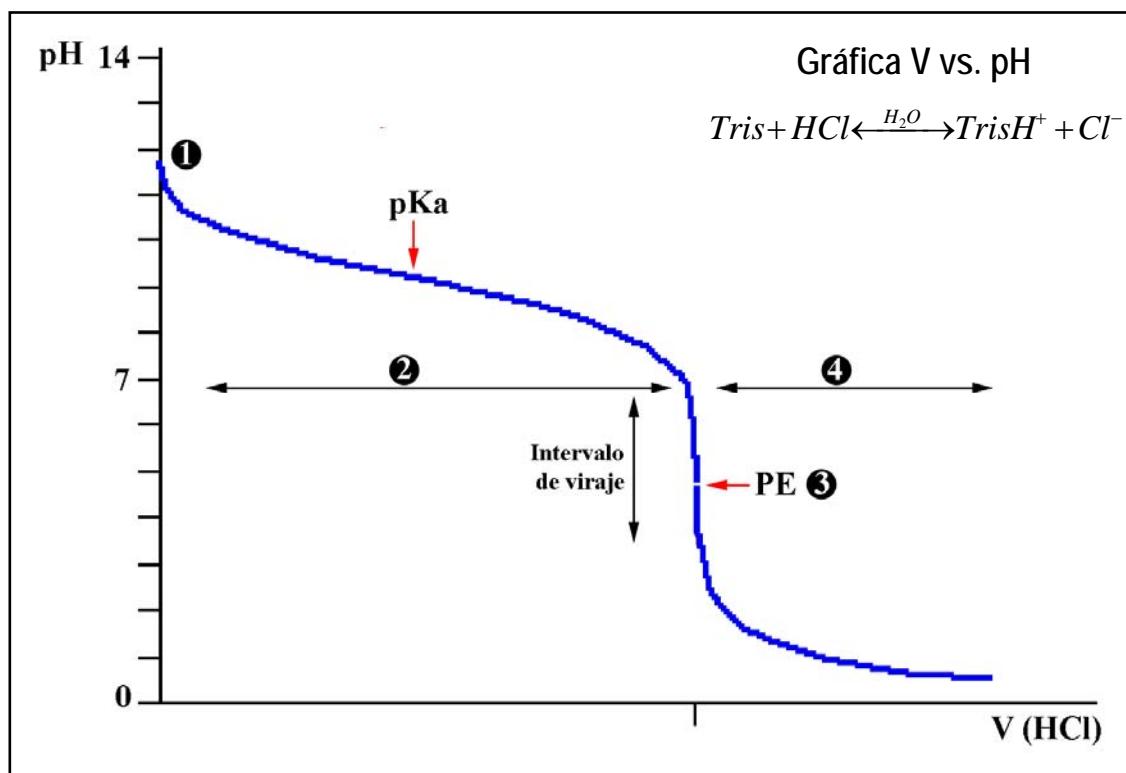
NUNCA se valora un ácido o base débil con una base ó ácido débil.

Las curvas de titulación son las representaciones gráficas de la variación del pH durante el transcurso de la valoración. Dichas curvas nos permiten:

- estudiar los diferentes casos de valoración (ácido fuerte vs. base fuerte; base fuerte vs. ácido fuerte; ácido débil vs. base fuerte; base débil vs. ácido fuerte).
- determinar las zonas tamponantes y el pK_a .
- determinar el intervalo de viraje y el punto de equivalencia.
- seleccionar el indicador ácido-base más adecuado.

Los casos más frecuentes en Bioquímica son las valoraciones de ácidos y bases débiles, ya que muchos metabolitos presentan un cierto carácter ácido ó básico. A modo de ejemplo, a continuación se presenta la curva de titulación del Tris, una base débil, que se ha de titular con un ácido fuerte (ej. HCl)

Ácido fuerte = ácido titulante (HCl) vs. base débil = analito (Tris)



Fases de una curva de titulación

En esta curva de valoración se pueden distinguir las siguientes fases

1. *Antes de añadir el ácido:* $BH^+ + OH^- \leftrightarrow B + H_2O$

El pH de la disolución viene determinado por el pK_b ($=14-pK_a$) y predomina la base conjugada dentro del par.

2. *Al ir añadiendo el ácido titulante (HCl),* se forman las especies $B = \text{Tris}$ y $BH^+ = \text{TrisH}^+$.

La relación entre la abundancia de las distintas especies y el pH se puede establecer mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Tal y como se ha descrito anteriormente, cuando $[A^-] = [AH]$, entonces $pH = pK_a$. El pK_a supone un punto de mínima pendiente en la curva de titulación y se sitúa en el punto medio de la zona tampón.

Zona tampón: tramo de la curva de titulación en el que se producen mínimas variaciones de pH al añadir equivalentes H_3O^+/OH^- ; se localiza en el intervalo de $pH = pK_a \pm 1$ unidad de pH. En esta región, el ácido y su base conjugada se presentan en concentraciones similares (factor de 10; es decir cuando $pH - pK_a = 1$, el ácido se encuentra desprotonado en un 90%).

3. **PE = Punto de equivalencia.** Es el pH al cual se cumple que $N.\text{meq.acido} = N.\text{meq.base}$

y se localiza en el punto medio del intervalo de viraje.

En el punto de equivalencia toda la base se ha transformado en su forma ácida conjugada, y se cumple que $B \rightarrow BH^+$; en nuestro caso, $B = \text{Tris}$, por lo que $\text{Tris} \rightarrow \text{TrisH}^+$.

El intervalo de viraje es el tramo de la curva en el cual pequeñas adiciones del ácido titulante producen grandes variaciones del pH de la disolución y es la zona de máxima pendiente de la curva de titulación.

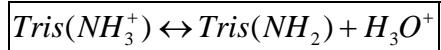
Teniendo en cuenta que se emplea un ácido fuerte y una base débil en esta valoración, el punto de equivalencia (PE) se localiza a $pH < 7$, por lo que se habla de una HIDRÓLISIS ACIDA.

4. En este tramo de la curva existe un exceso de H_3O^+ provenientes de la hidrólisis del ácido fuerte, y por lo tanto, el pH de la disolución viene definido por el exceso del ácido titulante.

Ejemplo de curva de titulación. Aplicación práctica

I. Introducción

El N-Tris(hidroximetil) aminometano (TRIS) es una base débil que se disocia según la reacción



En esta práctica se realizará una titulación ácido-base de una solución 0.1 M de TRIS con HCl 1 M, un ácido fuerte. Una vez realizada la titulación, se determinarán los valores para la constante de disociación K_a y del pK_a . Para realizar esta práctica es necesario disponer de un pHmetro.

II. El pHmetro

El pH metro es un potenciómetro que mide la diferencia de potencial (ΔE) entre dos electrodos, que están en contacto a través de una solución con H_3O^+ . Uno de los electrodos (electrodo de referencia) posee un potencial conocido e invariable (+ 0.250 V a 25 C). El otro es el electrodo indicador, en el que se genera un potencial que depende de la concentración de H_3O^+ de la solución. La diferencia de potencial (ΔE) que existe entre los dos electrodos depende del potencial generado en el electrodo de referencia y el indicador, y está relacionada con la concentración de H_3O^+ y el pH de la solución:
$$\Delta E = E_{\text{Ref}} - E_{\text{solucion}}$$

Donde E_{Ref} es el potencial del electrodo de referencia y E_{solucion} es el potencial del electrodo indicador.

El pHmetro es un aparato caro y manejarlo con cuidado. Algunas consideraciones a tener en cuenta son:

- El bulbo de vidrio que contiene los dos electrodos es muy frágil y no ha de tocarse con los dedos.
- El bulbo del pHmetro tiene que estar continuamente humedecido
- Las soluciones a valorar deben estar a temperatura ambiente.
- Antes de introducir el electrodo en la solución hay que lavarlo con agua destilada y secarlo con papel. Esta operación ha de repetirse siempre y cuando se cambie de solución.

- Cuando no haya solución alguna para medir con el pHmetro, el bulbo ha de volverse a lavar, secar e introducir en la solución de KCl 3 M.
- Antes de realizar la titulación, hay que calibrar el pHmetro.
- Cada adición de ácido ó base valorante debe mezclarse mediante agitación antes de realizar la medida del pH.

III. Indicaciones para realizar el procedimiento experimental

1. El pHmetro ha de calibrarse, según las instrucciones del fabricante.
2. Se miden el volumen de analito que se va a valorar y se añade a un vaso de precipitados. En este caso, 60 mL de Tris 0.1 M.
3. Se mide el pH inicial de la solución.
4. Se añaden alícuotas del ácido valorante, se mezcla por agitación y se mide el pH resultante. En este caso, se pueden emplear alícuotas de 500 μ L HCl 1 M.
5. El proceso ha de repetirse hasta terminar la valoración.

IV. Análisis de los resultados. Resultados esperables

Para analizar y representar gráficamente los resultados obtenidos se puede utilizar un programa informático, tipo Excel, Calc ó Prism, y es imprescindible que todas las magnitudes estén acompañadas de sus correspondientes unidades.

Consideraciones a tener en cuenta:

- En las hojas Excel utilizadas en España se debe poner coma decimal (,) y NO punto decimal (.).
- Las fórmulas se pueden introducir directamente en la barra de fórmulas, o bien buscar la operación matemática deseada en la ventana que se abre al picar en "fx".
- Para copiar una fórmula en varias celdas, simplemente es necesario seleccionar la celda que contiene la operación matemática deseada, "copiar" (CTRL + c), seleccionar las celdas donde se quiere aplicar dicha fórmula y "pegar" (CTRL + p). En muchos casos, también se puede "arrastrar" la fórmula.
- Siempre que sea posible, es conveniente utilizar la notación científica.

[botón izquierdo del ratón → formato de celdas → número → científica → 2 decimales]

- Todas las entradas de volúmenes deben ir expresadas en litros (L) y las concentraciones en molar [M].

La herramienta de "*GRAFICO*" se emplea para representar los resultados. En nuestro caso, se va a utilizar el diagrama de dispersión, siguiendo los pasos indicados en el asistente para gráficos. Para que una gráfica sea informativa, es conveniente que tenga un **título** y es absolutamente imprescindible que los ejes tengan una **leyenda**, donde se indique la **magnitud** que se representa, junto con las **unidades** utilizadas.

Gráfica de la curva de valoración

En el eje de abscisas se representa la cantidad de agente titulante añadido (equivalentes, moles, volumen...) y en el eje de ordenadas, el pH obtenido. Los puntos se pueden unir con una línea. En esta gráfica se pueden distinguir las distintas fases indicadas en la práctica anterior; cabe recordar que en el punto medio de la zona tampón se localiza el valor pK_a , y en el punto medio del intervalo de viraje, el punto de equivalencia. Así, a partir de la curva de valoración es posible determinar de forma intuitiva el valor pK_a y la cantidad de base valorada.

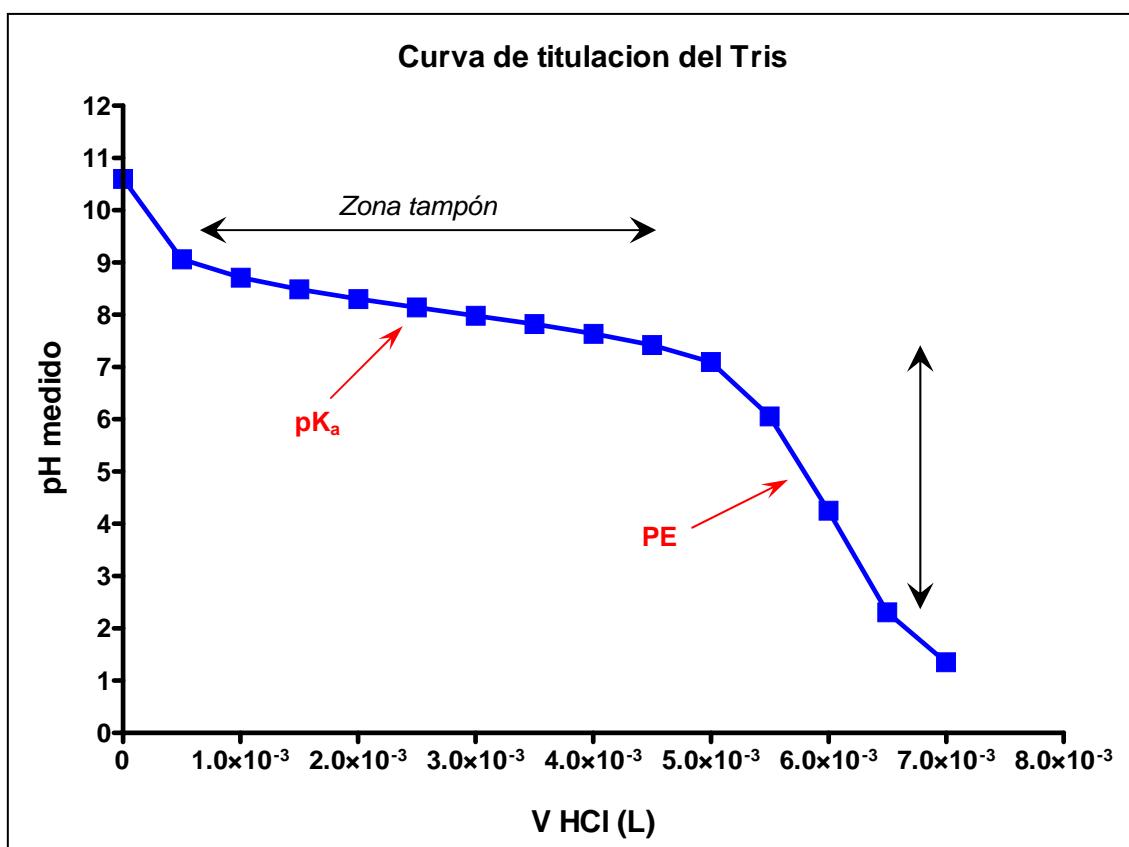
Resultados esperables

Normas a tener en cuenta a la hora de realizar esta tarea.

- Empleo del S.I.
- Utilización correcta de las magnitudes, unidades y cifras significativas.
- Los resultados deben deducirse, y no sólo incluir el resultado final.
- Empleo de la notación científica.
- Queda absolutamente descartado el uso de reglas de tres, por no ser cálculos matemáticos válidos.

A continuación se muestra una tabla modelo, donde se han completado las casillas siguiendo las instrucciones anteriores. Los datos de esta tabla se han representado gráficamente, obteniéndose una curva de valoración.

Agente titulante (L)	V_T (L)	pH medido	$[H_3O^+]$ (M)
0,00E+00	5,00E-02	10,6	2,51E-11
5,00E-04	5,05E-02	9,06	8,71E-10
1,00E-03	5,10E-02	8,71	1,95E-09
1,50E-03	5,15E-02	8,49	3,24E-09
2,00E-03	5,20E-02	8,3	5,01E-09
2,50E-03	5,25E-02	8,14	7,24E-09
3,00E-03	5,30E-02	7,98	1,05E-08
3,50E-03	5,35E-02	7,82	1,51E-08
4,00E-03	5,40E-02	7,64	2,29E-08
4,50E-03	5,45E-02	7,42	3,80E-08
5,00E-03	5,50E-02	7,1	7,94E-08
5,50E-03	5,55E-02	6,06	8,71E-07
6,00E-03	5,60E-02	4,25	5,62E-05
6,30E-03	5,63E-02	2,31	4,90E-03
7,00E-03	5,70E-02	1,35	4,47E-02



Tras realizar la representación gráfica de la curva de valoración, se han calculado intuitivamente el valor pK_a y el punto de equivalencia.

- para calcular el valor pK_a , se establecen los límites de la zona tampón y se halla el punto medio

$$7.1 < \text{zona tampón} < 9.06 \quad \text{punto medio} = \frac{7.1 + 9.06}{2} = 8.08$$

Por lo tanto, el valor del pK_a del Tris hallado a partir de la gráfica es $pK_a = 8.08$

El valor de $K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-8.08} = 8.32 \cdot 10^{-9}$

- para calcular el punto de equivalencia, se establecen los límites del intervalo de viraje (si bien es más complicado que establecer los límites de la zona tampón) y se halla el punto medio.

$$2.31 < \text{intervalo de viraje} < 7.1 \quad \text{punto medio} = \frac{2.31 + 7.1}{2} = 4.71$$

Se puede observar que a $pH = 4.71$, aproximadamente se ha añadido 6 mL de HCl 1M; por lo tanto habría 6 meq de ácido en solución. Como en el punto de equivalencia se cumple que

$N.\text{meq.acido} = N.\text{meq.base}$, debería haber 6 meq de base. Si el volumen inicial de Tris era de 60 mL 0.1 M, hay 6 meq de base. Se esta forma se comprueba la propiedad que define el punto de equivalencia.

V. Preguntas adicionales

1. ¿Cuál es la forma predominante del Tris a $pH = 3$?
2. ¿Cuáles son las unidades en las que se expresa el pK_a ?
3. ¿Cuántos moles de Tris hay en 100 mL de una disolución 500 mM y $pH = 8$?
4. Si se prepara una disolución de Tris 0.1 M, y el pH medido es igual a 5, ¿Cuál es la concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en solución?
5. Utilizando el dato de pK_a obtenido para el Tris, y sabiendo que la relación entre $[\text{A}^-]/[\text{AH}] = 10^{-2}$, ¿Cuál es el pH de la disolución?