



APellidos – Nombre propio:

Parte 1. Reactividad química en medio homogéneo. Sistema ácido – base.

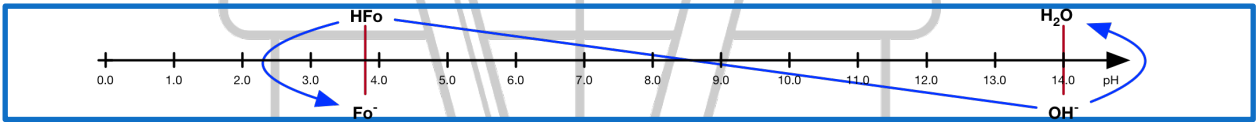
El ácido fórmico ($\bar{m} = 46.0254 \text{ g/mol}$) es un solvoácido en disolución acuosa y presenta carácter no nivelado. Se conoce una disociación monoprotica del grupo carboxilo con un $pK_a = 3.8$. Sigma-Aldrich® comercializa este reactivo concentrado con una concentración de 23.4 mol L^{-1} . La forma de representar el par conjugado es HFo/Fo⁻.

En un laboratorio se determinó la pureza de dicho reactivo por medio de las siguientes operaciones analíticas:

- I. Se tomó una alícuota de 10.0 mL de ácido fórmico concentrado Sigma-Aldrich® y se colocó en un matraz volumétrico de 100.0 mL. Posteriormente se procedió a agregar agua c.b.p. el aforo.
- II. De la disolución anterior, se tomó una alícuota de 2.0 mL y se colocó en un matraz volumétrico de 50.0 mL más agua c.b.p. el aforo. La concentración final de esta disolución fue aproximadamente de $F_{HCOOH} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.
- III. Se tomó 10.0 mL de la disolución final y se valoró volumétricamente con NaOH, $C_0 = 0.1016 \text{ mol L}^{-1}$, previamente estandarizado. Se monitoreó el pH durante toda la operación analítica con un electrodo combinado de vidrio previamente calibrado y se encontró que el $V_{p.f.v.} = 9.15 \text{ mL}$.

Preguntas

- 1) Determine la reacción ácido – base que podría acontecer en esta operación analítica, para ello, coloque los pares ácido – base en una escala de reactividad de pH.



- 2) ¿Cuál es el valor de $\log K_{\text{reac}}$?

$$\log K_{\text{reac}} = \log K_w - \log \beta_1^{Fo/H} = 14.0 - 3.8 = 10.2$$

- 3) Escriba la tabla de variación de especies del proceso de valoración volumétrica en función del parámetro adimensional de operación analítica, f .

	HFo	+	OH ⁻	⇌	Fo ⁻	+	H ₂ O
Inicio	C_0						
Agrega			$f C_0$				
$0 < f < 1$	$C_0(1-f)$		ϵ		$f C_0$		
$f = 1$	ϵ'		ϵ'		C_0		
$f > 1$	ϵ''		$C_0(f-1)$		C_0		

- 4) Escriba las expresiones numéricas desarrolladas del tipo $\log[i] = \log C_0 + \log(\phi_i)$ para el par HFo/Fo⁻.

Para el donador: $\log[HFO] = \log C_0 + \log \phi_{HFO} = \log C_0 + \log \left(\frac{10^{3.8-pH}}{1+10^{3.8-pH}} \right)$

Para el receptor: $\log[FO^-] = \log C_0 + \log \phi_{FO^-} = \log C_0 + \log \left(\frac{1}{1+10^{3.8-pH}} \right)$

- 5) Elaborar el diagrama acoplado $\log[i] = f(pH)$, $pH = f(f)$. Construir la curva teórica de valoración desde el 0% de la operación analítica, hasta el 200% de ésta. Indique sobre el diagrama el nombre de las especies representadas por cada recta. **Anexar la hoja de papel milimetrado con los diagramas solicitados.**

6) Complete la siguiente tabla:

Porcentaje de avance la operación analítica.	pH	Situación que determinan la condición de equilibrio.
0%	2.4	$\log [Fo^-] \cap \log [H^+]$
10%	2.8	$\log C_0 - 1 \cap \log [Fo^-]$
50%	3.8	$\log [Fo^-] \cap \log [HFO]$
90%	4.8	$\log C_0 - 1 \cap \log [HFO]$
99%	5.8	$\log C_0 - 2 \cap \log [HFO]$
100%	8.4	$\log [HFO] \cap \log [OH^-]$
101%	11.0	$\log C_0 - 2.0 \cap \log [OH^-]$
110%	12.0	$\log C_0 - 1.0 \cap \log [OH^-]$
150%	12.7	$\log C_0 - 0.3 \cap \log [OH^-]$
200%	13.0	$\log C_0 \cap \log [OH^-]$

7) ¿Cuál es el porcentaje de cuantitatividad de la operación analítica de valoración volumétrica a la equivalencia?

A la equivalencia $pH = 8.4$, cuando $\log [HFO] = \log [OH^-]$. En ese punto, $\log (1-q) = -4.65$, en consecuencia:
 $q = 1 - 10^{-4.65} = 0.9999776$
 A la equivalencia $\%q = 99.99776\%$

8) ¿Cuál sería el error que se cometería si se empleara azul de bromotimol como indicador visual del punto final de valoración? Considere que la valoración debe detenerse en un color azul franco.

9)

Indicador	pKa	Intervalo de vire	Color en medio ácido	Color en medio alcalino
Azul de bromotimol	6.9	6.0 a 7.6	Amarillo	Azul

Se puede emplear azul de bromotimol como indicador y detener el vire cuando la disolución pase de un amarillo inicial, pasando por un verde y deteniéndose en un azul franco cuando $pH = 7.6$. En ese punto $\log \Delta f = -3.8$, por lo que $\% \Delta f = 0.0158\%$.

10) ¿Cuál sería el error que se cometería si se empleara rojo de cresol como indicador visual del punto final de valoración? Considere que la valoración debe detenerse en un color púrpura franco.

Indicador	pKa	Intervalo de vire	Color en medio ácido	Color en medio alcalino
Rojo de cresol	8.2	7.0 a 8.8	Amarillo	Púrpura

Se puede emplear rojo de cresol como indicador y detener el vire cuando la disolución pase de un amarillo inicial, deteniéndose en un púrpura franco cuando $pH = 8.8$. En ese punto $\log \Delta f = -4.2$, por lo que $\% \Delta f = 0.0063\%$.

11) ¿Cuál es la pureza del ácido analizado?

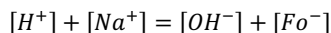
$$\text{Primero, } C_{HFO} = \left(\frac{9.15 \text{ mL}_{NaOH}}{1} \right) \left(\frac{0.1016 \text{ mmol}_{NaOH}}{1 \text{ mL}_{NaOH}} \right) \left(\frac{1 \text{ mmol}_{HFO}}{1 \text{ mmol}_{NaOH}} \right) \left(\frac{1}{10.0 \text{ mL}_{muestra}} \right) \left(\frac{50.0 \text{ mL}_{muestra}}{2.0 \text{ mL}_{dilución}} \right) \left(\frac{100.0 \text{ mL}_{dilución}}{10.0 \text{ mL}_{HFO}} \right) = 23.241 \text{ M}$$

La pureza será $(23.241/23.4) \times 100 = 99.32\%$

12) En aras de ahorrar reactivo, ¿cuál sería el límite de la concentración por dilución, a la que se podría llevar tanto el HFO analizado como el NaOH, para que esta operación analítica siga siendo apta para análisis químico?

Para que el valor de la cuantitatividad sea el mínimo posible, $q = 0.999$, se requiere que $\log(1-q) = -3$. Esta condición se alcanza para un valor de $\log C_0 = -2.65$, por lo que $C_0 = 10^{-2.65} \text{ mol L}^{-1}$.

13) ¿Cuál es el balance de electroneutralidad que se establecen en la disolución una vez iniciada la operación analítica?



- 14) Escriba el balance de la Pregunta 12 en términos del parámetro adimensional de operación analítica f . Éste se define como $f = n_{\text{agregado}}/n_0 = (vC_B)/(C_0V_0)$. Utilice los sumandos $[H^+]$ y $[OH^-]$ cuando apliquen. Considere los términos necesarios de las fracciones molares distributivas de las especies HFO y FO^- generadas *in situ*. En este caso considere que se hacen adiciones fC_0 de $NaOH$ y que no se considera el efecto de la dilución.

$$[H^+] + fC_0 = [OH^-] + \varphi_0 C_0$$

Se observa que este polinomio no considera el efecto de la dilución.

- 15) Con base en la respuesta anterior, determine la expresión de f que permite construir la curva teórica de valoración volumétrica de acuerdo con el modelo de I. M. Kolthoff.

$$f = \frac{[OH^-] - [H^+] + [FO^-]}{C_0} = \frac{10^{-14+pH} - 10^{-pH} + \left(\frac{1}{1 + 10^{3.8-pH}}\right) C_0}{C_0}$$

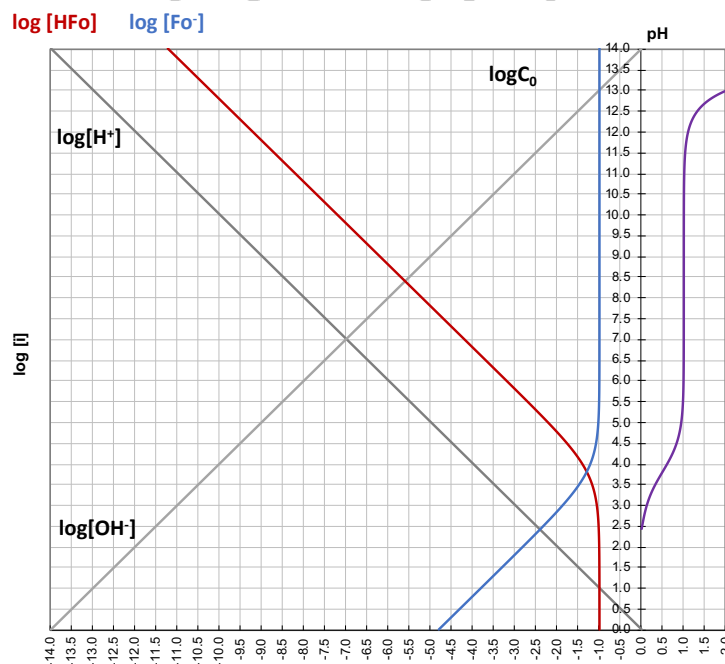
- 16) Escriba el balance de la Pregunta 12 en términos de sus parámetros operacionales, C_0 (concentración inicial del analito), V_0 (volumen de la alícuota del analito), v (volumen agregado de titulante), V_{H_2O} (volumen de agua como medio dispersante) y C_B (concentración del $NaOH$). Utilice los sumandos $[H^+]$ y $[OH^-]$ cuando apliquen. Considere los términos necesarios de las fracciones molares distributivas de las especies HFO y FO^- generadas *in situ*. Defina los términos ϕ_i que aparezcan en el balance.

$$[H^+] + \left(\frac{vC_B}{v+V_0+V_{H_2O}}\right) = [OH^-] + \left(\frac{\phi_0 V_0 C_0}{v+V_0+V_{H_2O}}\right); \text{ donde } \phi_0 = \varphi_{FO^-} = \left(\frac{1}{1+10^{3.8-pH}}\right)$$

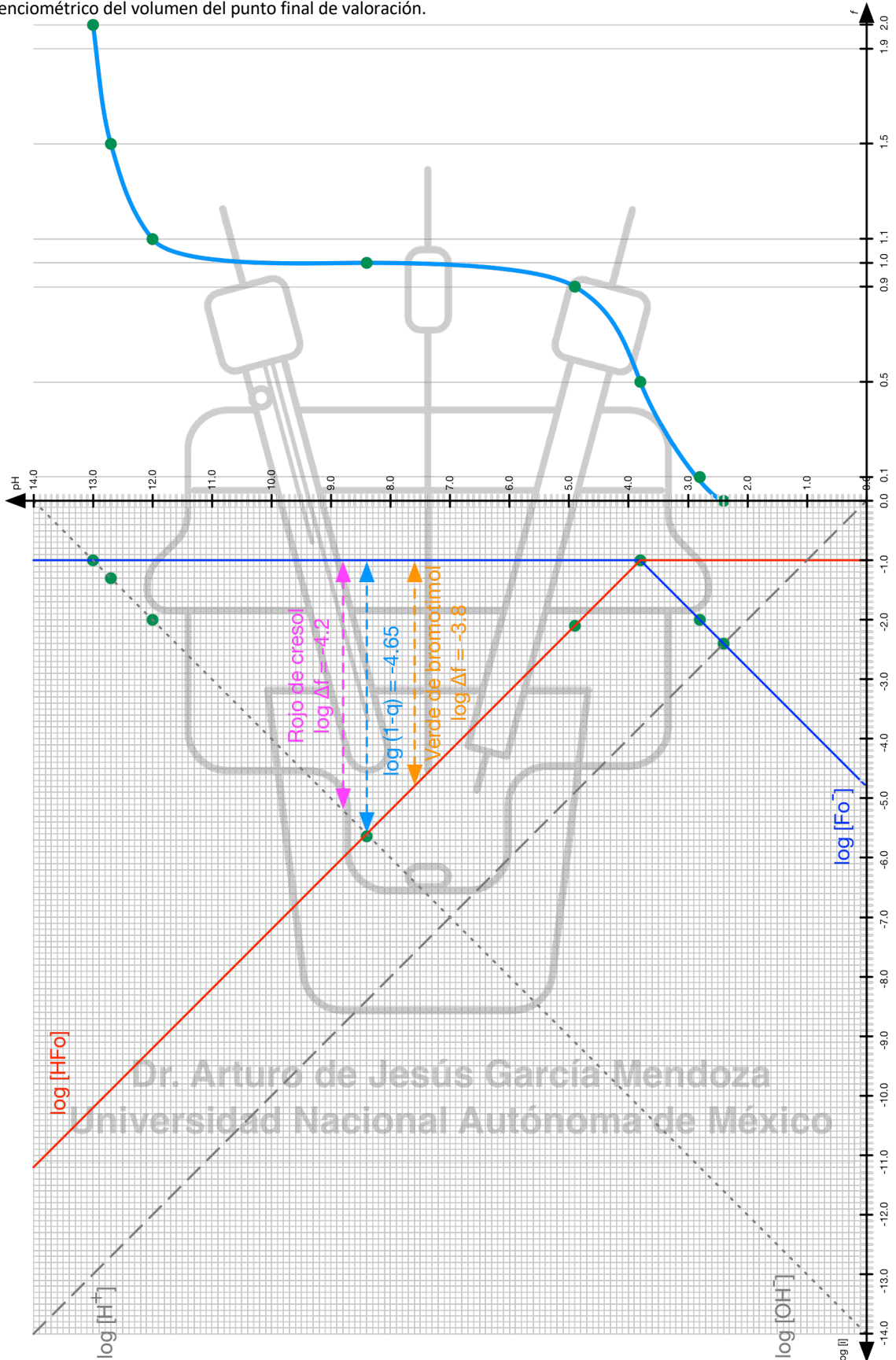
- 17) Escriba la ecuación $v=f(pH)$ que se deriva de la expresión anterior. Esta expresión es la ecuación formal para construir la curva teórica de valoración volumétrica según el modelo de I. M. Kolthoff. Aunque la expresión es una función del pH , escribala únicamente en términos de ϕ_i , V_0 , C_0 , C_B , $[H^+]$ y $[OH^-]$, según apliquen.

$$v = \frac{(V_0 + V_{H_2O})([OH^-] - [H^+]) + C_0 \phi_0 V_0}{C_B + [H^+] - [OH^-]}$$

- 18) Presente la curva teórica de valoración potenciométrica que se obtiene con el polinomio de la Pregunta 15 acoplado con el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas para el polisistema FO^-/HFO ajustado a una cantidad de materia límite de C_0 . Auxíliese de un programa de cálculo para presentar las gráficas solicitados.



Pregunta 5. Cuadrante acoplado auxiliar para presentar la curva teórico de valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen del punto final de valoración.



Referencias.

- Baeza, A. (2011). *Química Analítica. Expresión Gráfica de las reacciones químicas*. S y G.
- Baeza, A. & García-Mendoza, A. (2021). *Química Analítica I-II-III. Principios y operaciones analíticas*. Cruz Ulloa Alejandro (978-607-99579).
- Burgot, J.-L. (2012). *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry* (1st Edition). Springer Science & Business Media.
- Butler, J. N. & Cogley, D. R. (1998). *Ionic Equilibrium. Solubility and pH Calculations*. Wiley Interscience.
- Kahlert, H. & Scholz, F. (2013). *Acid-Base Diagrams*. Springer Science & Business Media.
- Levie, R. de. (1970). Ratio Diagrams. A simple representation of complicated equilibria. *Journal of Chemical Education*, 47(3), 187–192.
- Scholz, F. & Kahlert, H. (2019). *Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. Springer International Publishing.
- Vicente-Pérez, S. de. (1979). *Química de las disoluciones: diagramas y cálculos gráficos* (First). Alhambra.
- Yáñez-Sedeño-Orive, P., Pingarrón-Carrazón, J. M. & Manuel-de-Villena, F. J. (2003). *Problemas resueltos de Química Analítica*. Editorial Síntesis.

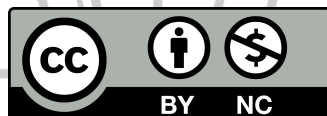
Objetivo didáctico.

Proporcionar un cuestionario sobre temáticas propias de la Química Analítica para estimar la capacidad de asimilación de los conceptos revisados en clase mediante un proceso de autoevaluación ulterior apoyado en las TIC.

Licencia.

“Serie A3E – Estudio de las propiedades ácido – base y valoración volumétrica del ácido fórmico”, Arturo de Jesús García Mendoza, D.R., ©, 2023, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.

*Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Atribución, No Comercial
Código Legal: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode.es>,
(CC-BY-NC).*



Forma sugerida de citar:

García Mendoza A. [RUA UNAM – Oficial]. (03 de octubre de 2023). “Serie A3E – Estudio de las propiedades ácido – base y valoración volumétrica del ácido fórmico” [Archivo PDF]. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM.

Cursos relacionados.

UNAM. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Química (Plan 2004, Clave 10532) → Química Analítica 1 (Clave 1417) → Química Analítica 2 (Clave 1518)
Ingeniería Química (Plan 2004, Clave 10531) → Química Analítica 1 (Clave 1425) → Química Analítica 2 (Clave 1523)

UNAM. Facultad de Química.

Química (Plan 2005, Clave 2192) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Química Analítica 2 (Clave 1504)
Química Farmacéutico Biológica (Plan 2005, Clave 2191) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Q. Analítica 2 (Clave 1504)
Química de Alimentos (Plan 2005, Clave 2190) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Química Analítica 2 (Clave 1504)
Ingeniería Química (Plan 2005, Clave 2188) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Química Analítica 2 (Clave 1504)

Agradecimientos.

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE209023.