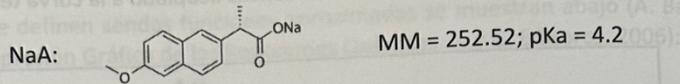


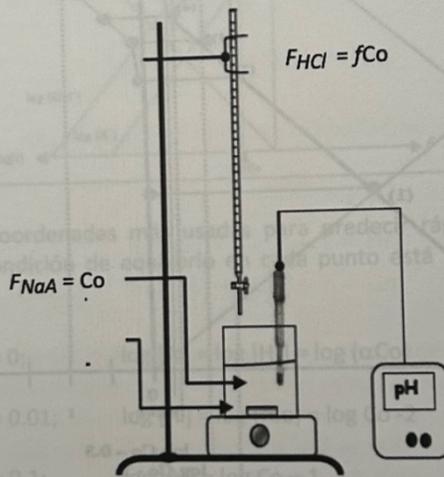
1.4.4 Reacciones ácido-base en medio simple. Ejemplo (3). Titulación de naproxenato de sodio. Curva teórica de titulación y Función de Gran.

La sal sódica del naproxeno, analgésico no esteroideo, es soluble y su pureza puede controlarse por una operación analítica de titulación volumétrica dadas sus propiedades ácido-base:



Curva de Titulación teórica:

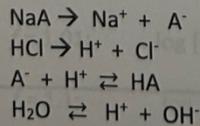
Operativamente se adiciona un ácido nivelado, totalmente dissociado, en fracciones f_{Co} y se monitorizan los cambios del nivel de acidez por medio del parámetro adimensional pH.



La curva de valoración teórica se estudia con las tres estrategias de cálculo de los parámetros adimensionales: pH y f.

a) Estrategia de cálculo con polinomio formal:

Las reacciones involucradas en el proceso son:



El balance de electroneutralidad de las disoluciones formadas al adicionar fracciones fC_0 es:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [A^-]$$

Sustituyendo en función de f , C_0 , y la fracción de base generada, K_w , Φ_A .

$$C_0 + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + fC_0 + \Phi_A C_0$$

$$C_0 + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + fC_0 + \frac{C_0}{\left[1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right]}$$

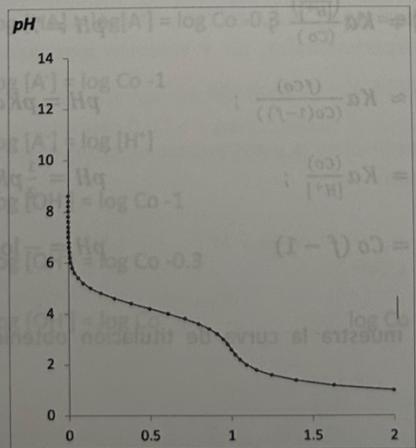
$$C_0 + 10^{-pH} = \frac{K_w}{10^{-pH}} + fC_0 + \frac{C_0}{\left[1 + 10^{-pH+pK_a}\right]}$$

$$C_0 + 10^{-pH} = \frac{10^{pH-pK_w}}{10^{-pH}} + fC_0 + \frac{C_0}{\left[1 + 10^{-pH+pK_a}\right]}$$

La resolución de $pH = f(f)$ es un polinomio de alto grado. Para simplificar se sugiere explicitar para $f = f(pH)$:

$$f = \frac{C_0 + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w} - \left(\frac{C_0}{\left[1 + 10^{-pH+pK_a}\right]}\right)}{C_0}$$

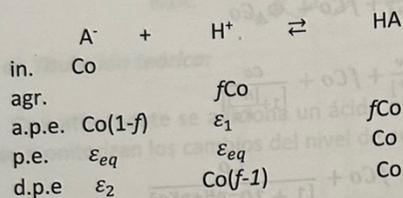
La figura 1 muestra la curva de titulación teórica calculada con el polinomio completo para valores de $0 \leq f \leq 2$, para $pK_a = 4.2$ y $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$:



b) Estrategia de cálculo con polinomios reducidos:

En esta estrategia se estudia por etapas representativas de la operación de titulación considerando para el cálculo solo las especies que imponen el nivel de acidez. Las etapas consideradas se muestran en senda tabla de variación de especies:

La reacción operativa de titulación:



El polinomio formal se simplifica de acuerdo con las hipótesis de cálculo de la base débil y del medio ácido:

$$[H^+] = Ka \frac{(fCo - [H^+] + [OH^-])}{(Co(1-f) + [H^+] - [OH^-])}$$

$$[H^+] \approx Ka \frac{(fCo + [OH^-])}{(Co(1-f))} = [H^+] \approx Ka \frac{(fCo + \frac{Kw}{[H^+]})}{(Co(1-f))}$$

Por tanto considerando las reacciones al equilibrio entre cada reacción operativa:

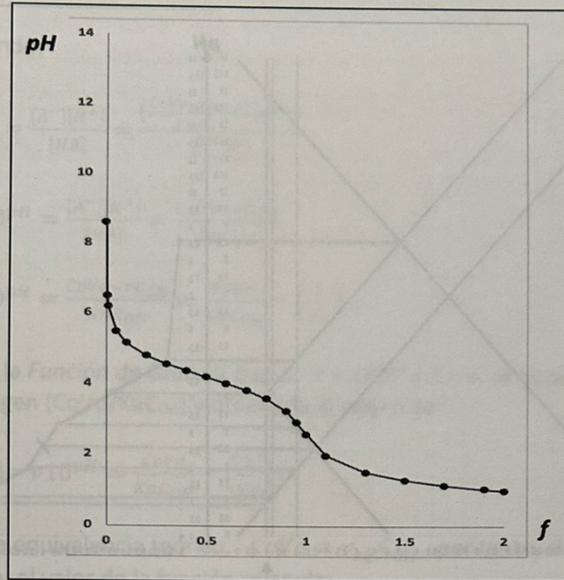
$$f = 0 \quad [H^+] = Ka \frac{\left(\frac{Kw}{[H^+]}\right)}{(Co)} ; \quad pH = 7 + \frac{1}{2}pKa + \frac{1}{2}\log Co$$

$$0 < f < 1 \quad [H^+] \approx Ka \frac{(fCo)}{(Co(1-f))} ; \quad pH = pKa + \log \frac{1-f}{f}$$

$$f = 1 \quad [H^+] = Ka \frac{(Co)}{[H^+]}; \quad pH = \frac{1}{2}pKa - \frac{1}{2}\log Co$$

$$f > 1 \quad [H^+] = Co(f-1) \quad pH = -\log[Co(f-1)]$$

La siguiente figura muestra la curva de titulación obtenida con los polinomios reducidos:



c) Estrategia de cálculo gráfico con diagramas DLCM acoplados.

La siguiente figura muestra el trazo rápido del DLCM acoplado donde se indican las intersecciones de las rectas que corresponden a los valores de $\text{pH} = f(f)$:

$$f = 0 \quad \log [\text{OH}^-] = \log [\text{HA}]$$

$$f = 0.1 \quad \log [\text{HA}] = \log C_0 - 1$$

$$f = 0.5 \quad \log [\text{HA}] = \log [\text{A}^-] = \log C_0 - 0.3 \quad \text{pH} = \text{pK}_a = 4.2$$

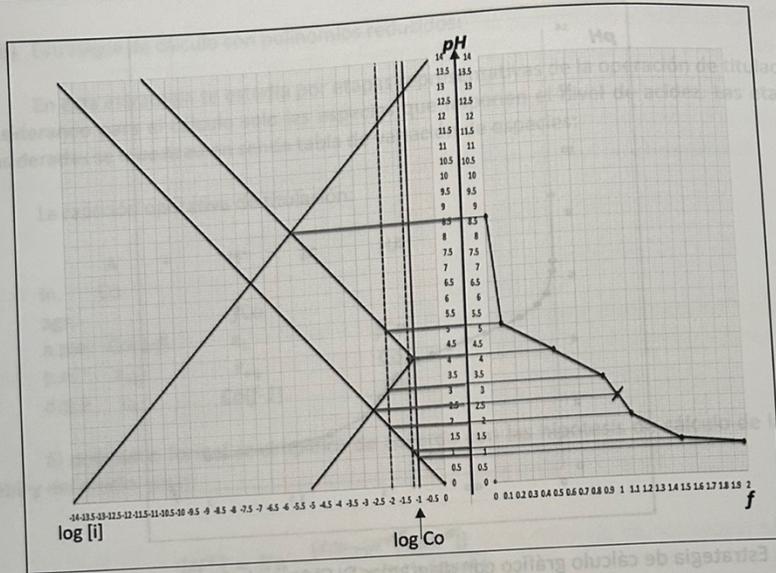
$$f = 0.9 \quad \log [\text{A}^-] = \log C_0 - 1$$

$$f = 1.0 \quad \log [\text{A}^-] = \log [\text{H}^+]$$

$$f = 1.1 \quad \log [\text{OH}^-] = \log C_0 - 1$$

$$f = 1.5 \quad \log [\text{OH}^-] = \log C_0 - 0.3$$

$$f = 2.0 \quad \log [\text{OH}^-] = \log C_0 \quad \log C_0 = -1$$

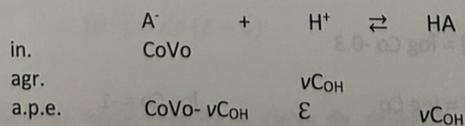


Se corrobora la curva de titulación poco cuantitativa. Por lo que propone un tratamiento algebraico de los datos titulométricos: **Función de Gran, F(G).**

Procesamiento de datos experimentales.

Del estudio integral teórico anterior se demuestra que el punto de equivalencia es cuantitativa aunque no lo suficiente para considerar la reacción operativa apta para titulometría, (96.8377% < 99.9000%). Sin embargo, la zona comprendida entre el inicio y el punto de equivalencia (zona amortiguada) está bien delimitada. Por lo anterior se propone re-arreglar los resultados experimentales, pH y volumen agregado, v, para generar una función lineal que se anula para $v = v_{equivalencia}$.

Antes del punto de equivalencia y entre cada reacción operativa, el nivel de acidez esta dado por el par conjugado:



$$Ka = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{(CoVo - vC_{OH})10^{-pH}}{\left(\frac{vC_{OH}}{Vo+v}\right)}$$

Re-arreglando:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{(CoVo - vC_{OH})10^{-pH}}{\left(\frac{vC_{OH}}{Vo+v}\right)}$$

$$v10^{pH} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{CoVo - vC_{OH}}{KaC_{OH}}$$

$$v10^{pH} = \frac{CoVo - vC_{OH}}{KaC_{OH}} = \frac{CoVo}{KaC_{OH}} - \left(\frac{1}{Ka}\right)v$$

Se obtiene la *Función de Gran* ya que si $Y = v10^{pH}$ y $X = v$, se tiene una relación lineal de ordenada al origen $(CoVo/KaC_{OH})$ y ordenada al origen Ka^{-1} .

$$F(G) = v10^{pH} = \frac{CoVo}{KaC_{OH}} - \left(\frac{1}{Ka}\right)v$$

Al punto de equivalencia teórico, $CoVo = v_{eq}C_{OH}$, por tanto, si se sustituye v_{eq} en la Función de Gran, el valor de la función se anula:

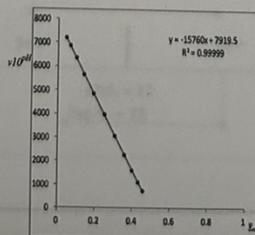
$$v10^{pH} = \frac{CoVo}{KaC_{OH}} - \left(\frac{1}{Ka}\right)\left(\frac{CoVo}{C_{OH}}\right) = 0$$

La relación entre f y v se obtiene de la misma definición del parámetro adimensional de la operación de titulación:

$$f = \frac{n_{agr}}{n_0} = \frac{vC_{OH}}{CoVo} = \left(\frac{C_{OH}}{CoVo}\right)v$$

Para $Co = 0.1$ mol/L, $Vo = 0.5$ mL, $C_{OH} = 0.1$ mol/l, la relación queda directamente $f = 2v$ o bien $v = 0.5f$.

Para ilustrar la utilidad de la Función de Gran se toman valores de f y pH de la curva de titulación teórica en el intervalo $0 < f < 1$ para calcular la recta de Gran para extrapolar y obtener el valor del volumen a la equivalencia teórico:



Para $y = 0$, $x = \frac{-7919.5}{-15760} = 0.5025 \text{ mL}$ que corresponde al valor de volumen de punto de equivalencia teórico calculado por extrapolación a la abscisa al origen.

Dada la baja cuantitatividad de la reacción operativa el método de Gran propuesto permite detectar el volumen en el punto de equivalencia con precisión.

