

---

Curvas teóricas de titulación volumétrica ácido-base: sistemas nivelados.  
Prof. Alejandro BAEZA.

---

*Preludio.*

La predicción teórica de las curvas de titulación volumétricas requieren los siguientes aspectos *sine qua non*:

- 1) Una reacción de estequiometría conocida.
- 2) Una cuantitatividad, q%, mayor al 99.9%.
- 3) El cálculo de un parámetro adimensional asociado a una concentración típica en función de la evolución de la operación analítica, *verbi gratia* el pH.
- 4) Un sistema de monitoreo químico, indicadores visuales, o fisicoquímico,  $\Delta E, \kappa, \Delta T, pT, etc.$
- 5) Una evaluación de las concentraciones residuales establecidas por:
  - a) el equilibrio químico, “error químico” al punto de equivalencia teórico.
  - b) las detectadas por el sistema indicador, “error por indicador”, al punto de equivalencia experimental (“*fin de la titulación*”).
- 6) Toma de decisiones.

En todos los casos se expresa la cantidad de reactivo adicionado, “B”, como una fracción con respecto al reactivo inicial “A”. Dicha fracción corresponde al **parámetro adimensional de operación analítica “f”** y es igual al cociente entre la cantidad de mol agregada y la cantidad de mol inicial:

$$f = \frac{n_{agregada}}{n_{inicial}} = \frac{n_{agr}}{n_0}$$
$$f = \frac{n_{agr}}{n_0} = \frac{v_{agr} C_B}{C_A V_A}$$
$$f = \left( \frac{C_B}{C_A V_A} \right) v_{agr}$$

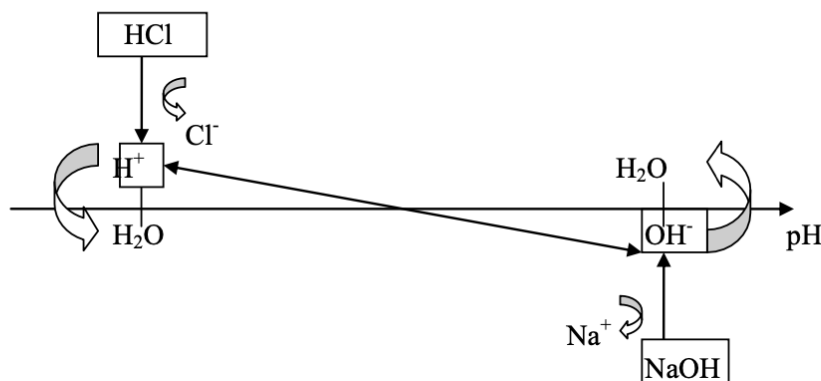
donde  $C_A$  y  $C_B$  son las concentraciones analíticas de los reactivos mezclados,  $V_A$  es volumen empleado de solución de “A” y  $v_{agr}$  es el volumen agregado de solución de “B”.

*Interludio.*

Para un sistema de titulación de ácidos nivelados por bases niveladas se tiene.

**Ejemplo 1.** Evolución del pH durante la adición de una base nivelada (es decir totalmente *fuerte*, por ejemplo el NaOH) a un ácido nivelado (es decir totalmente disociado, por ejemplo el HCl).

- a) Predicción de la reacción operativa con una escala de reactividad de pH:



- b) Cálculo de la  $K_{eq}$  de la reacción operativa aplicando la  $K_w$ :



- c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de  $C_o$  y  $f$  para el inicio, antes del punto de equivalencia, *a.p.e.*, al punto de equivalencia *p.e.* y después del punto de equivalencia, *d.p.e.*:

|          |                 |   |                           |   |                          |
|----------|-----------------|---|---------------------------|---|--------------------------|
|          | $H^+$           | + | $OH^-$                    | = | $H_2O$                   |
| Inicio   | $C_o$           |   |                           |   | 55.5 M                   |
| Agreg    |                 |   | $fC_o$                    |   |                          |
| a.p.e.   | $C_o(1-f)$      |   | $\approx 0 = \varepsilon$ |   | $\approx 55.5 \text{ M}$ |
| p.e.     | $\varepsilon_1$ |   | $\varepsilon_1$           |   | $\approx 55.5 \text{ M}$ |
| d.p.e... | $\varepsilon_2$ |   | $C_o(f-1)$                |   | $\approx 55.5 \text{ M}$ |

La  $q\%$  al punto de equivalencia teórico está dada por:

$$q\% = \left(1 - \frac{\varepsilon}{C_o}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{10^{-7} \frac{\text{mol}}{L}}{0.1 \frac{\text{mol}}{L}}\right) = 99.9999\%$$

Cuantitatividad que garantiza a la reacción ácido base adecuada para la cuantificación del analito.



Para el trazo de la curva de titulación durante el porcentaje de avance de la operación analítica de titulación, %OT, se encuentran las relaciones funcionales entre el parámetro adimensional pH y el parámetro adimensional de operación analítica,  $pH = f$ .

Se presentan tres métodos de cálculo:

- a) Por polinomios no segmentados con base al balance de electroneutralidad.
- b) Por polinomios segmentados y reducidos por análisis de DUZP.
- c) Por métodos gráficos por diagramas logarítmicos de concentraciones, DLC,  $\log [i] = f(pH)$ .

#### Método de los polinomios no segmentados.

Para un volumen  $V_o = 1$  mL de disolución  $F_{HCl} = C_o = 0.1$  mol/L y adiciones  $fC_o$  de una disolución estandarizada de titulante  $F_{NaOH}$ , el balance de neutralidad es:

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

De acuerdo a senda tabla de variación de especies:

$$fC_o + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + C_o; \text{ de donde } [H^+]^2 + (fC_o - C_o)[H^+] - K_w = 0.$$

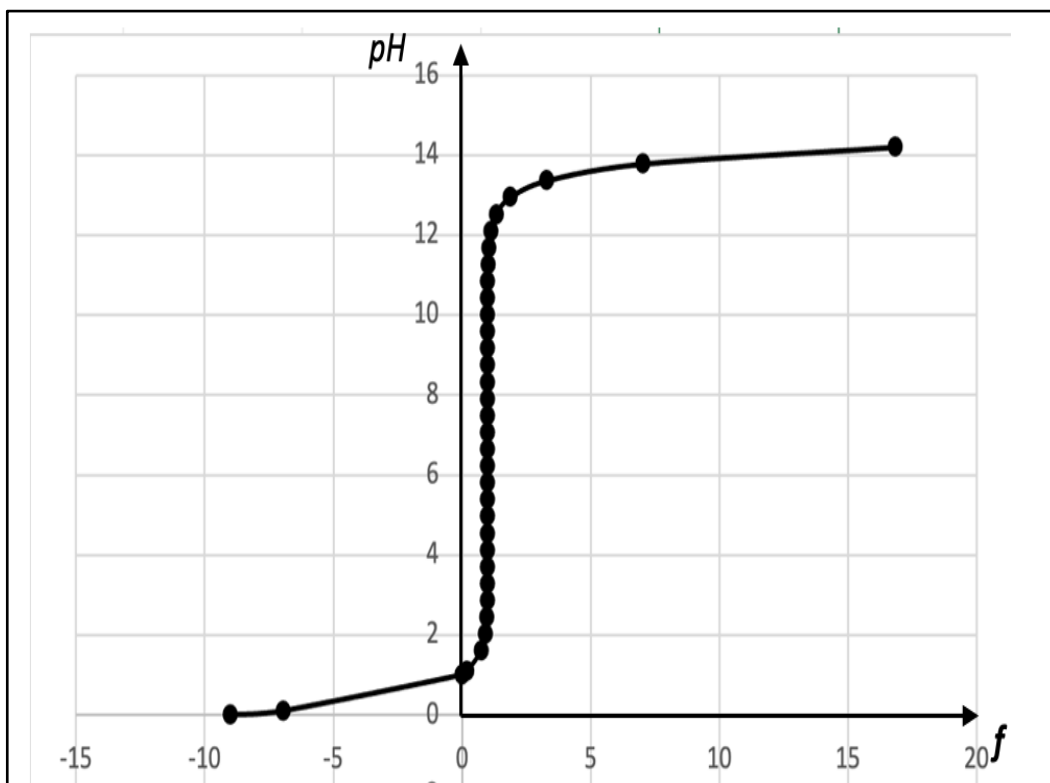
Se corrobora que para  $f = 0$ :  $[H^+]^2 - C_o[H^+] - K_w = 0$ .

Para trazar la curva  $pH = f$  habría que resolver la ecuación de segundo grado para valores crecientes de  $f$  en el intervalo  $0 < f < 2$ , *id est* desde el inicio hasta un 200% de la OT.

Para facilitar el cálculo de la curva teórica de titulación se propone la función  $f = f(pH)$ :

$$f = 10^{pC_o + pH - pK_w} + 1 + 10^{pC_o - pH}$$

Con una hoja de cálculo se obtiene la siguiente curva de titulación teórica para  $pK_w = -14$  y  $pC_o = 1$ .



Se observa que se obtienen valores de la función que no corresponden a los permitidos experimentalmente. Por ejemplo si  $f = 15$  y  $\text{pH} = 14.2$  implica que para titular 1 mL de muestra habría que agregar:

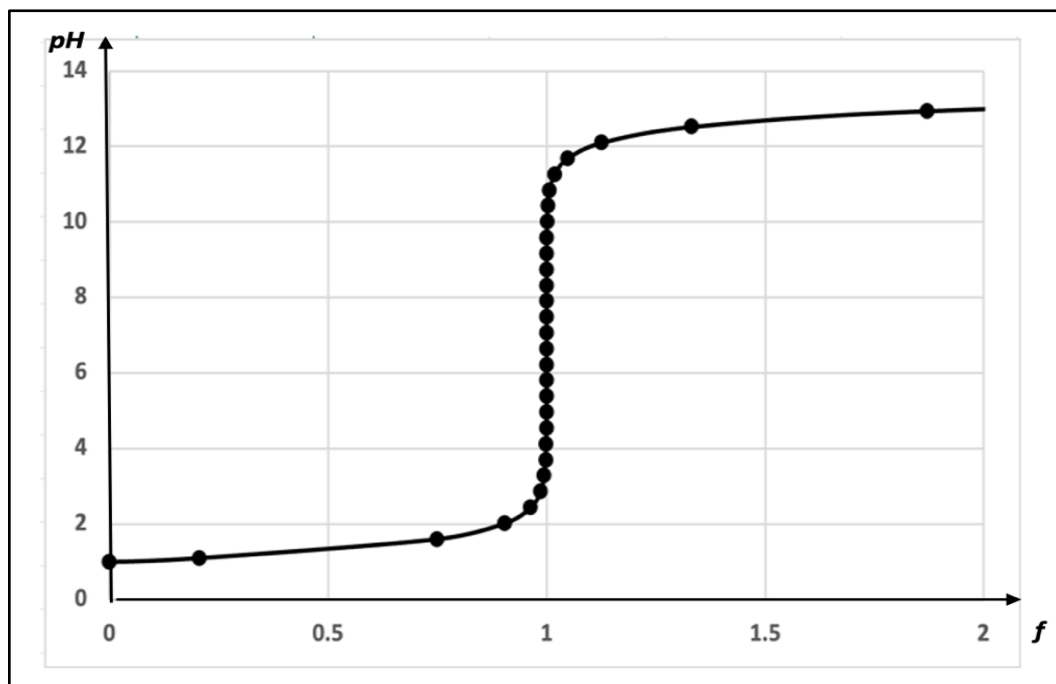
$$f = \frac{v_{OH} c_{OH}}{C_0 V_0} = \frac{v_{OH} (0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}})}{(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}})(1 \text{ mL})} = v_{OH} = 15 \text{ mL}$$

Adicionalmente con NaOH 0.1 mol/L aún en exceso no puede imponer un  $\text{pH} = 14.2$ , ya que para este volumen hipotético la concentración de  $[\text{OH}^-]$  en exceso sería:

$$[\text{OH}^-]_{\text{exceso}} = \frac{(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) 15 \text{ mL}}{(16 \text{ mL})} = 0.09375 \text{ mol/L}$$

lo cual impondría un  $\text{pH} \approx 14 + \log[\text{OH}^-]_{\text{exceso}} = 12.97$ .

*Ergo* se realiza el gráfico con los valores en el intervalo de  $0 < f < 2$ :



### Método de los polinomios segmentados y polinomios reducidos.

Este método de cálculo se basa en las hipótesis químicas a) del medio ácido a.p.e. y b) d.p.e. del medio alcalino, que proponen:

Antes del punto de equivalencia:

$$\text{Si } [\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-] \ll 10^{-7} \text{ mol/L} = \varepsilon, \text{ ergo } [\text{H}^+] \approx \log Co(1 - f).$$

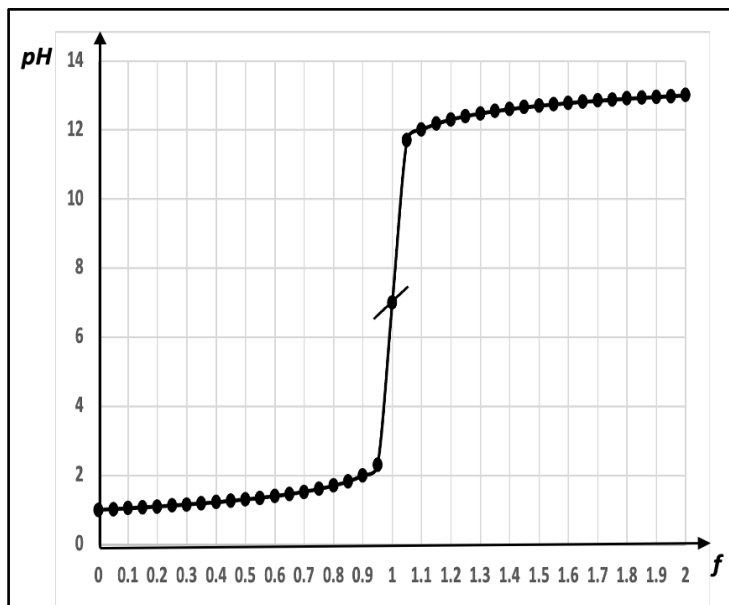
Después del punto de equivalencia:

$$\text{Si } [\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+] \ll 10^{-7} \text{ mol/L} = \varepsilon, \text{ ergo } [\text{OH}^-] \approx \log Co(f - 1).$$

De acuerdo a la tabla de variación de especies:

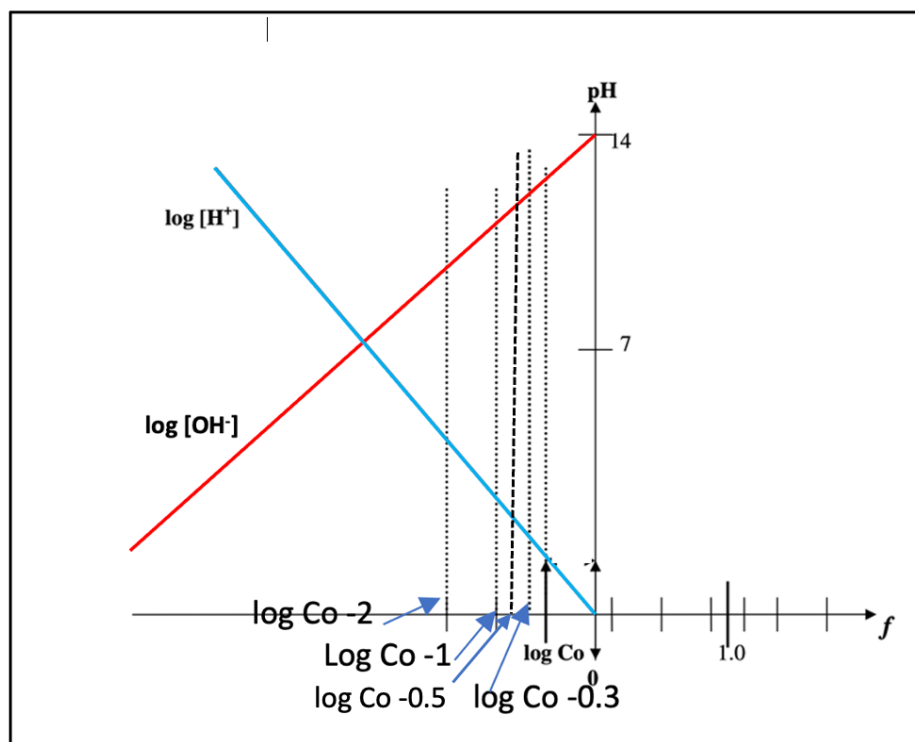
|        |             |                                      |
|--------|-------------|--------------------------------------|
| Inicio | $f = 0$     | $\text{pH} = -\log Co.$              |
| a.p.e  | $0 < f < 1$ | $\text{pH} = -\log Co(1-f)$          |
| p.e.   | $f = 1$     | $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKw}$ |
| d.p.e  | $f > 1$     | $\text{pH} = 14 + \log Co(f-1)$      |

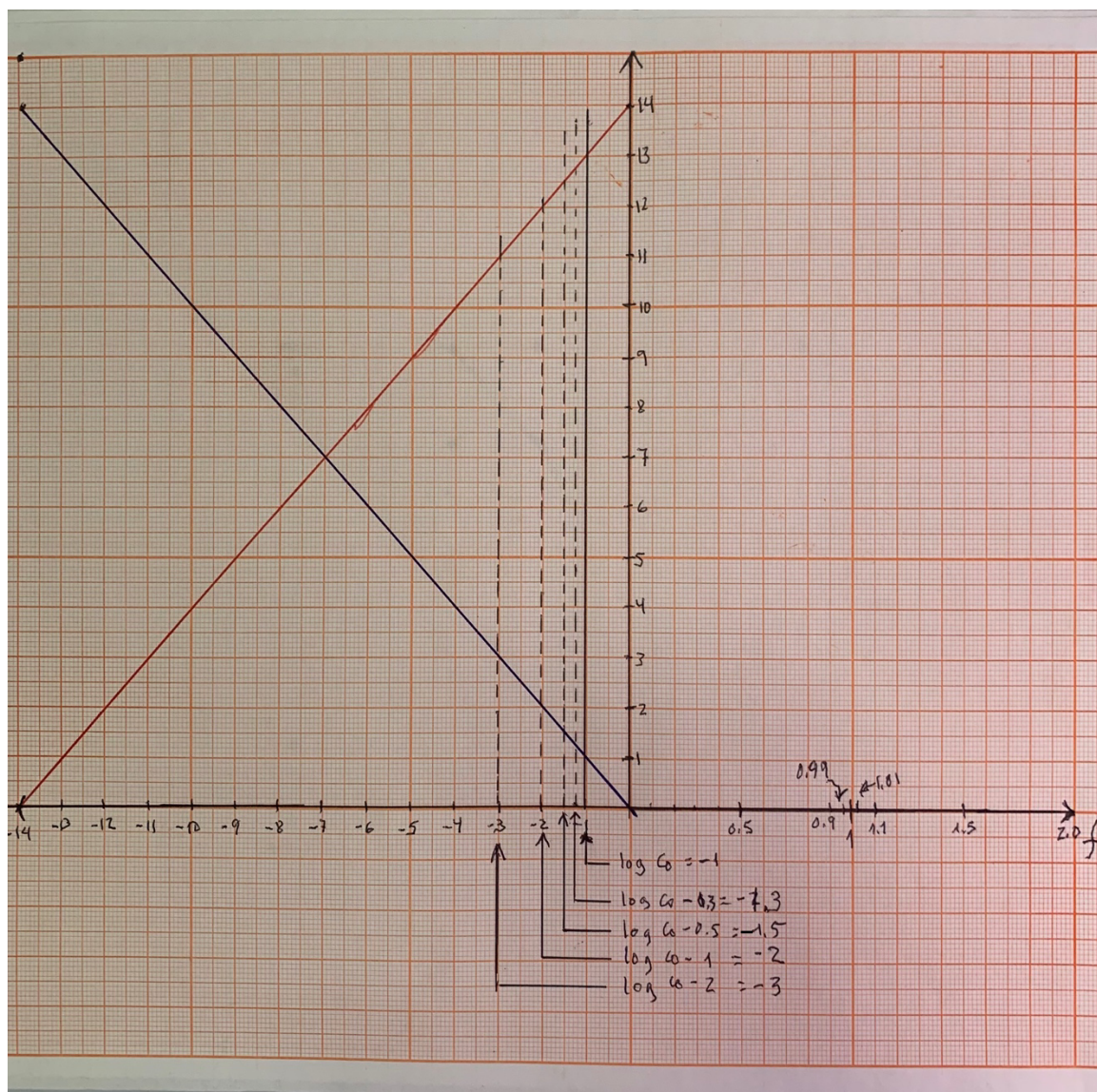
Se calculan sendos valores de  $\text{pH} = f(f)$  de sendos polinomios reducidos con una hoja de calculo:



### Método gráfico.

- 1) Se trazan las rectas correspondientes a  $\log [H^+]$ ,  $\log [OH^-]$  y  $\log Co = -1$ .
- 2) Se gira el diagrama para hacer coincidir el eje de pH con el plano cartesiano de  $pH = f(f)$ .
- 3) Se marcan las líneas guía:





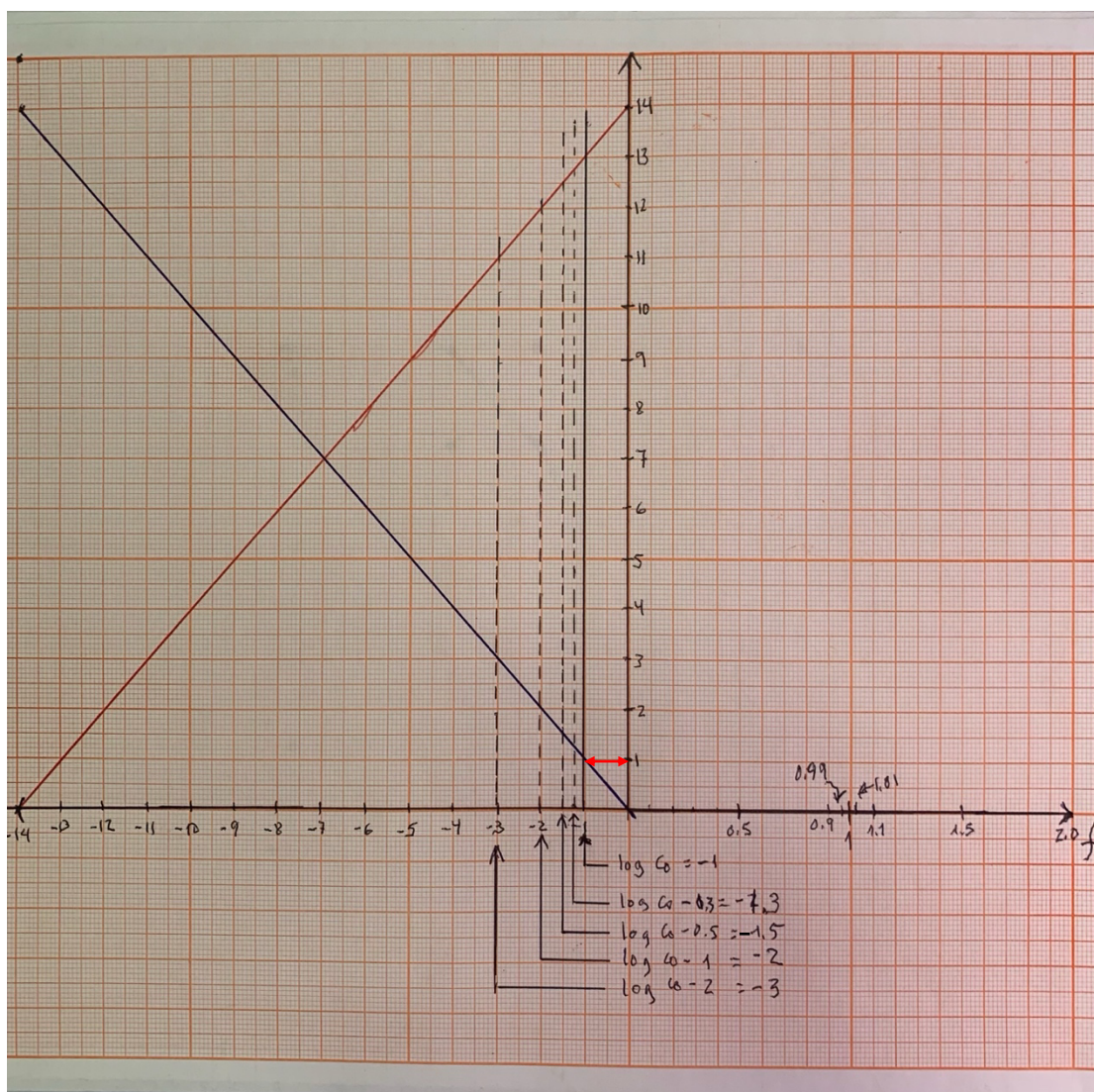


3) Identificar las coordenadas (X,Y) para el calculo del pH para cada valor de  $f$ :

Para  $f = 0$ :

Antes de adicionar NaOH, la concentración de  $H^+$  provenientes de la disociación total del HCl de formalidad  $F_{HCl} = C_0$  es igual a  $[H^+] = C_0$ .

El valor de pH correspondiente al inicio de la curva de monitoreo se encuentra en la coordenada que corresponde a la intersección de la recta de  $\log [H^+]$  con el valor de  $\log C_0$  ya que  $\log [H^+] = \log C_0$ :





Para  $f = 0.5$ :

Después de adicionar NaOH equivalente al 50% de HCl inicial, se ha neutralizado la mitad del ácido, la concentración de  $H^+$  esta dada por:

$$[H^+] = C_0(1-f)$$

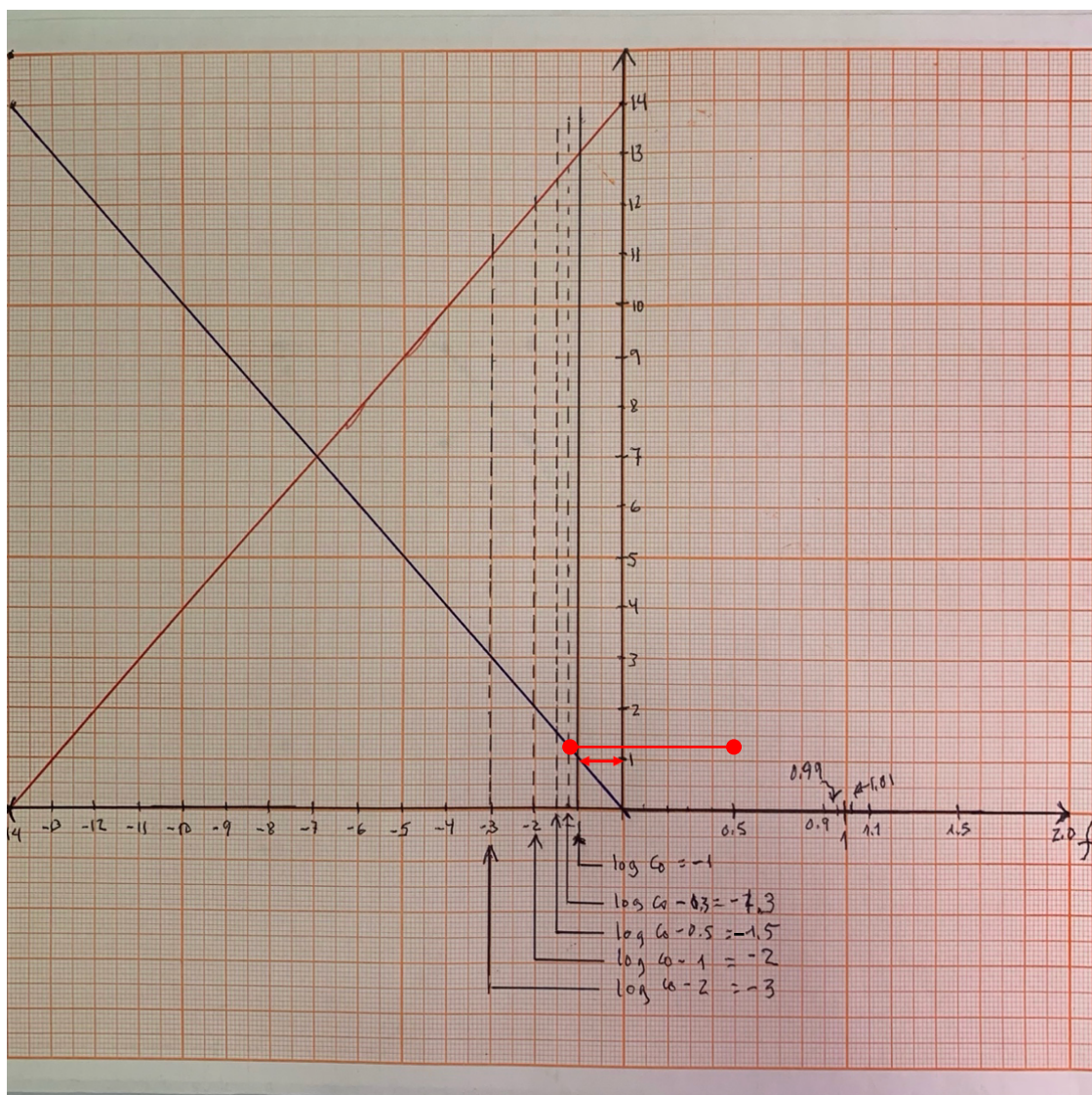
$$[H^+]_{50\%} = C_0(1-0.5) = 0.5 C_0 = C_0/2$$

$$\log [H^+] = \log (C_0/2)$$

$$\log [H^+] = \log C_0 - \log 2$$

$$\log [H^+] = \log C_0 - 0.3$$

por lo tanto el pH al 50% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a  $\log C_0 - 0.3$  sobre la recta de  $\log [H^+]$ :





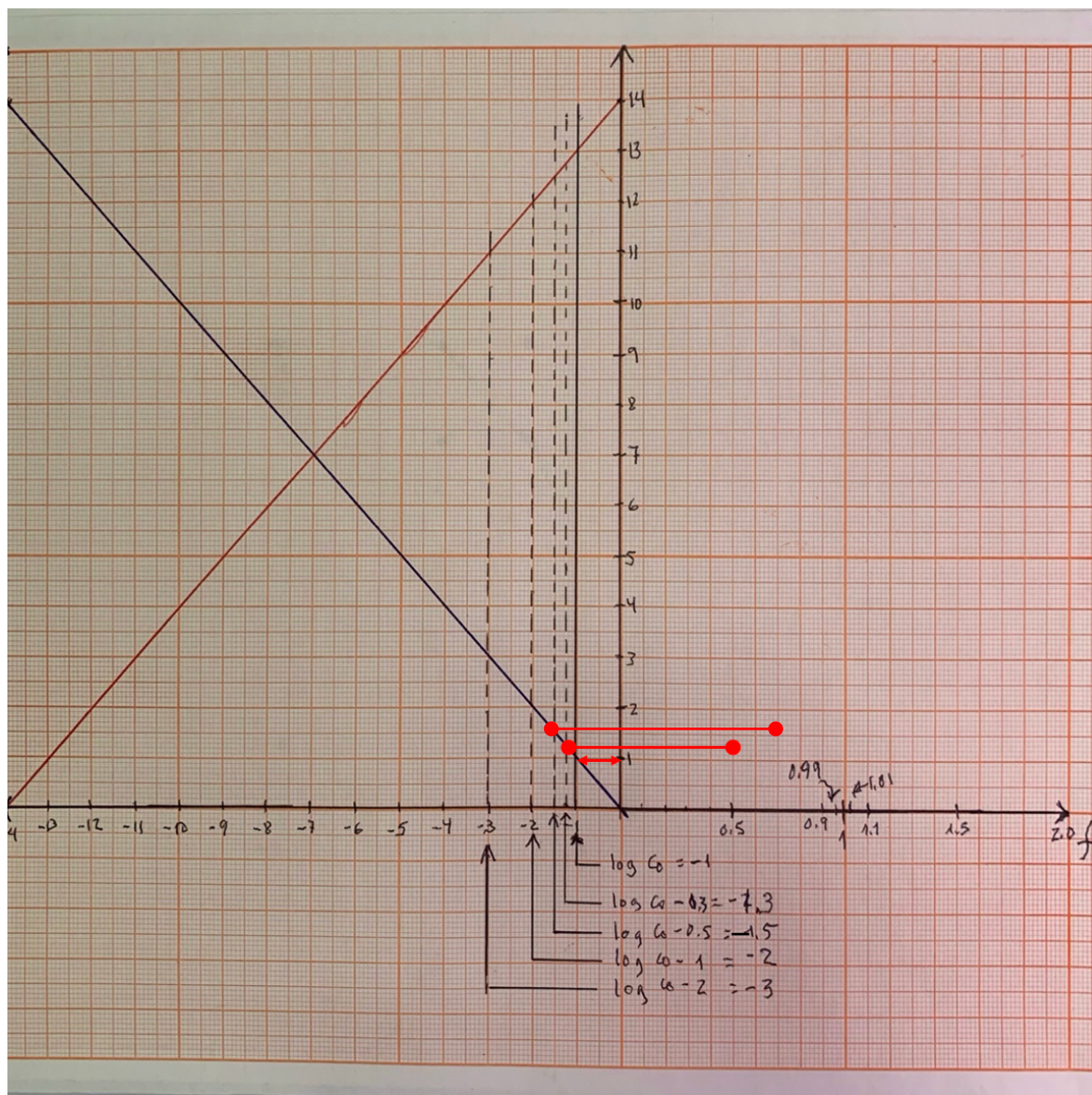
Para  $f = 0.7$ :

Después de adicionar NaOH equivalente al 70% de Co de HCl inicial, se ha neutralizado el 70% del ácido, la concentración de  $H^+$  está dada por la intersección:

$$[H^+] = Co (1-f)$$

$$[H^+]_{70\%} = Co(1-0.7) = 0.3Co$$

$$\log [H^+] = \log Co - \log 0.3 = \log Co - 0.5$$





Para  $f = 0.9$ :

Después de adicionar NaOH equivalente al 90% de HCl inicial, queda en solución el 10% del ácido, la concentración de  $H^+$  esta dada por:

$$[H^+] = C_0(1-f)$$

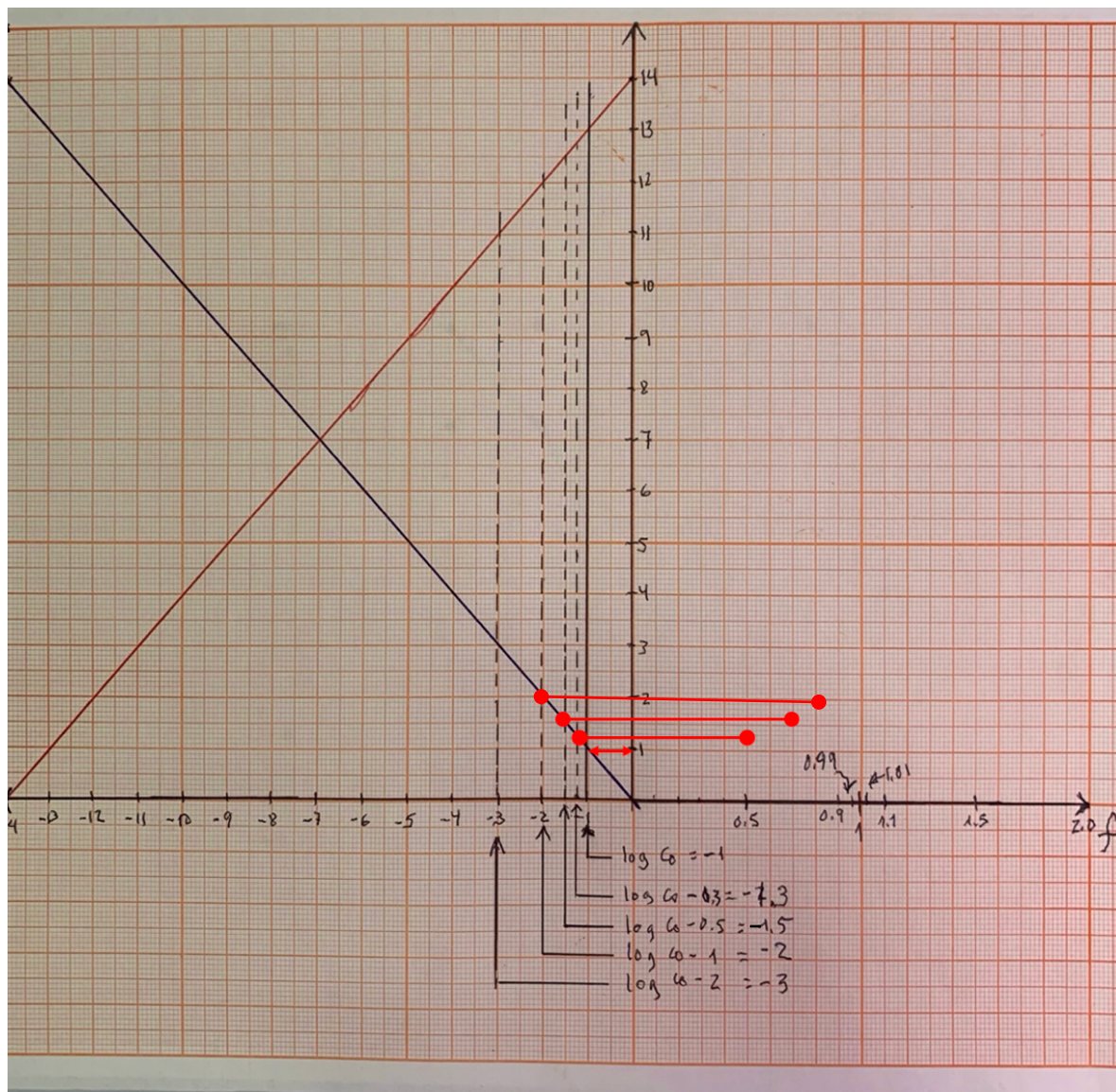
$$[H^+]_{50\%} = C_0(1-0.9) = 0.1C_0 = C_0/10$$

$$\log [H^+] = \log (C_0/10)$$

$$\log [H^+] = \log C_0 - \log 10$$

$$\log [H^+] = \log C_0 - 1$$

por lo tanto el pH al 90% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a  $\log C_0 - 1$  sobre la recta de  $\log [H^+]$ :



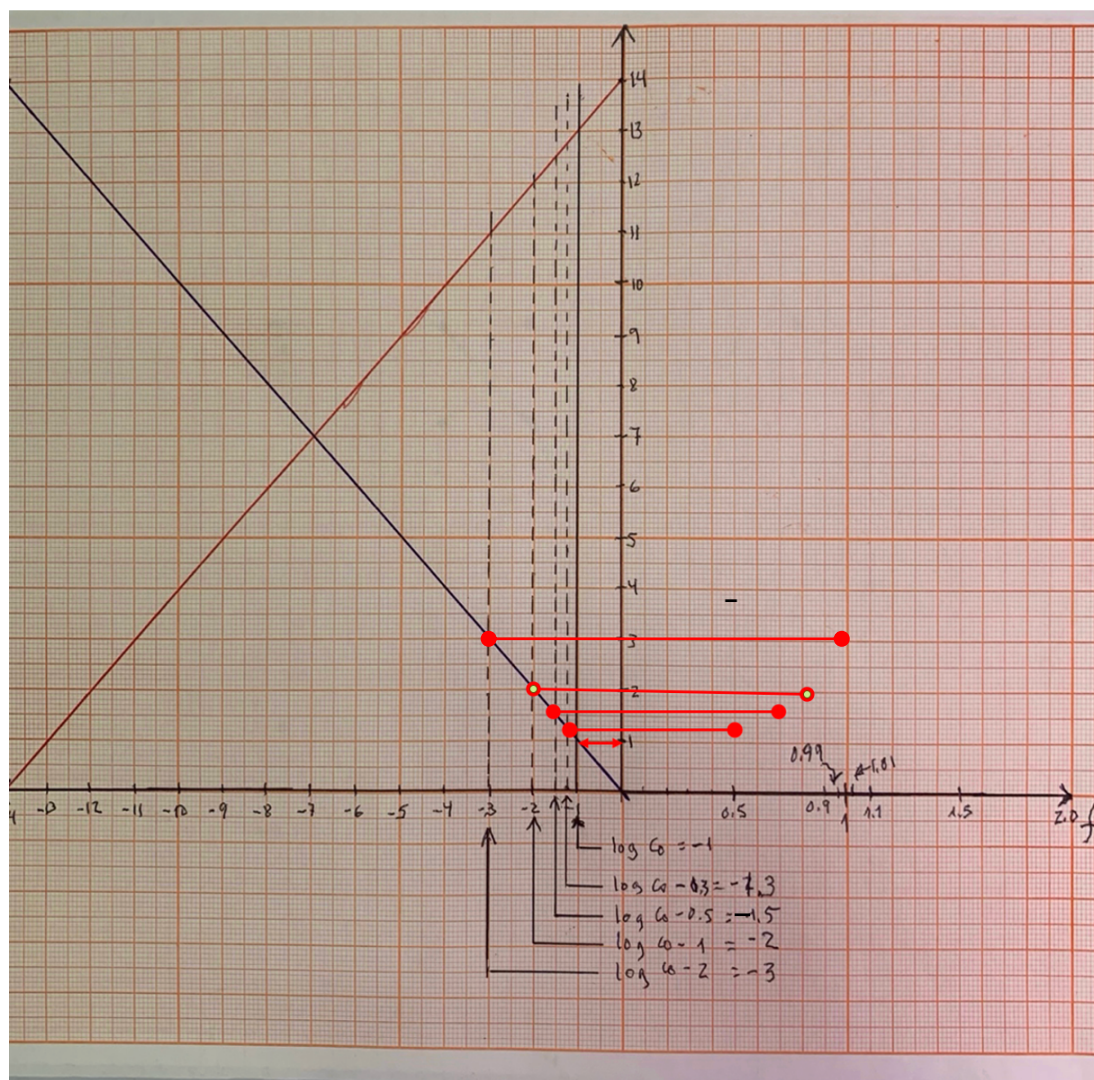


Para  $f = 0.99$

$$\log [H^+] = 0.01 C_0$$

$$\log [H^+] = 0.01 C_0 = \log (C_0/100)$$

$$\log [H^+] = \log (C_0/100) = \log C_0 - 2$$

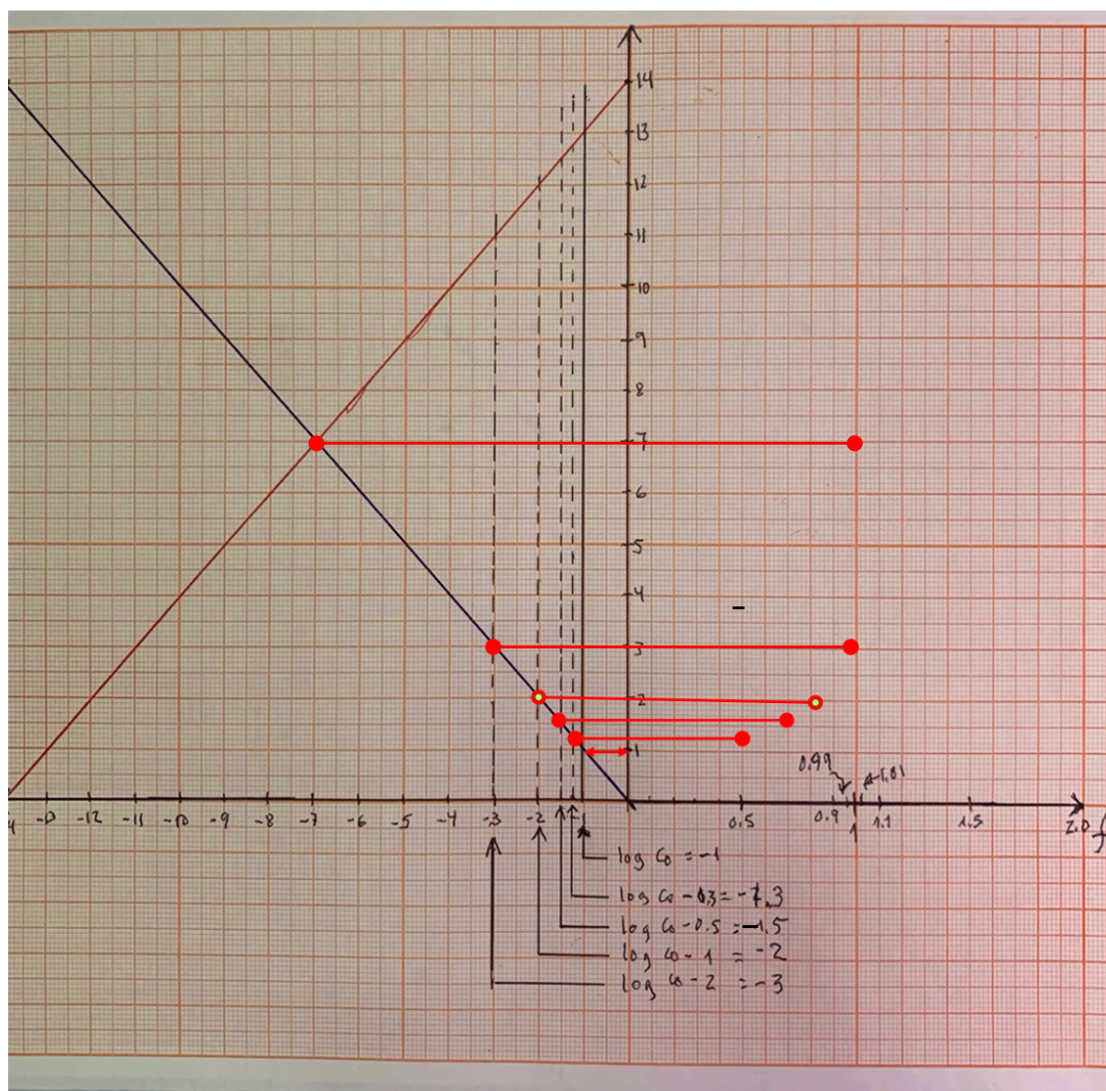


Para  $f = 1.0$ :

Al punto de equivalencia la reacción al equilibrio que impone el pH es la reacción de autoprotonación del agua en presencia de  $[Na^+] = [Cl^-] = C_0$  (esta sal prácticamente no altera el pH del medio):



de la  $K_w$ :  $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} = (\epsilon_1)^2$ , se demuestra que  $\epsilon_1 = 10^{-7} \text{ M}$ , por lo tanto el pH al 100% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a  $\log [H^+] = \log [OH^-]$  en la intersección de sendas rectas.





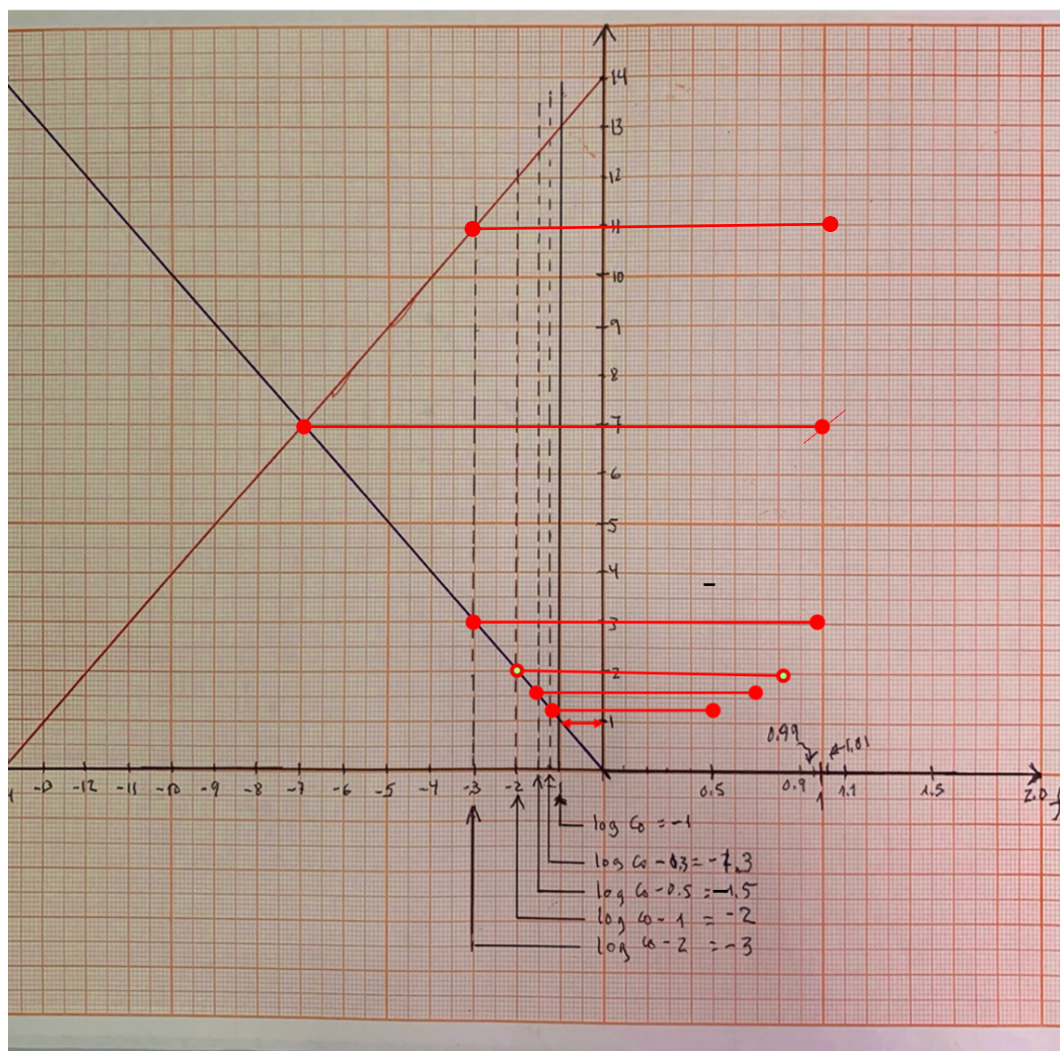
Después del punto de equivalencia  $[\text{OH}^-] = C_0 (f-1)$ .

Para  $f = 1.01$

$$\log [\text{OH}^-] = 0.01 C_0$$

$$\log [\text{OH}^-] = 0.01 C_0 = \log (C_0/100)$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log (C_0/100) = \log C_0 - 2$$





Para  $f = 1.1$ :

Al 110% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 10% de exceso. Ahora el ión  $\text{OH}^-$  impone el pH del medio. Su concentración esta dada por:

$$[\text{OH}^-] = C_0(f-1)$$

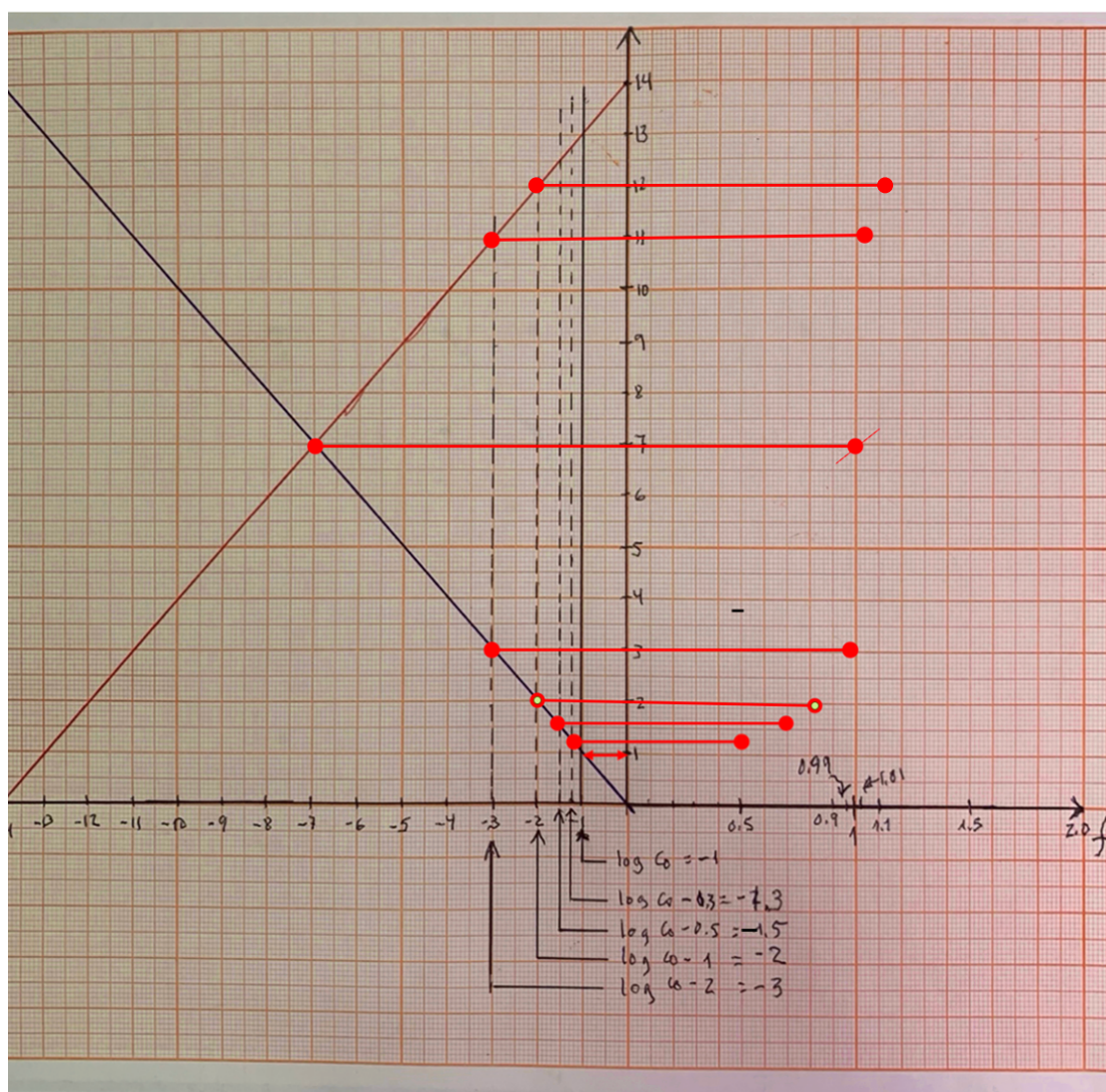
$$[\text{OH}^-]_{110\%} = C_0(1.1-1) = 0.1C_0 = C_0/10$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log (C_0/10)$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0 - \log 10$$

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

por lo tanto el pH al 110% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a  $\log C_0 - 1$  sobre la recta de  $\log [\text{OH}^-]$ :



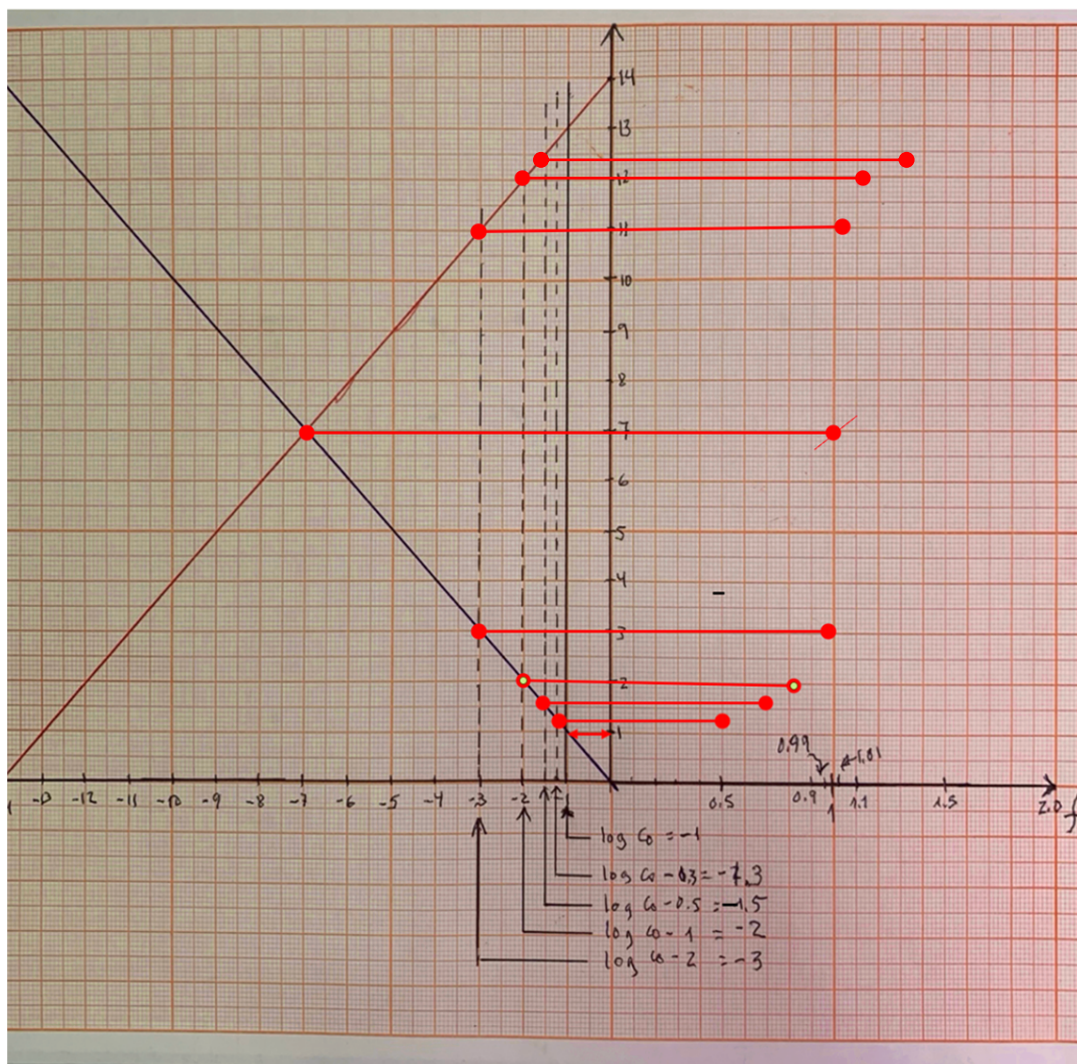
Para  $f = 1.3$

Después de adicionar un exceso de NaOH equivalente al 30% de Co de HCl inicial, la concentración de  $\text{OH}^-$  está dada por la intersección:

$$[\text{OH}^-] = C_0 (f - 1)$$

$$[\text{OH}^-]_{130\%} = C_0(1 - 1.3) = 0.3C_0$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0 - \log 0.3 = \log C_0 - 0.5$$





Para  $f = 1.5$ :

Al 150% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 50% de exceso. El ión  $\text{OH}^-$  continúa imponiendo el pH del medio. Ahora su concentración esta dada por:

$$[\text{OH}^-] = C_0(f-1)$$

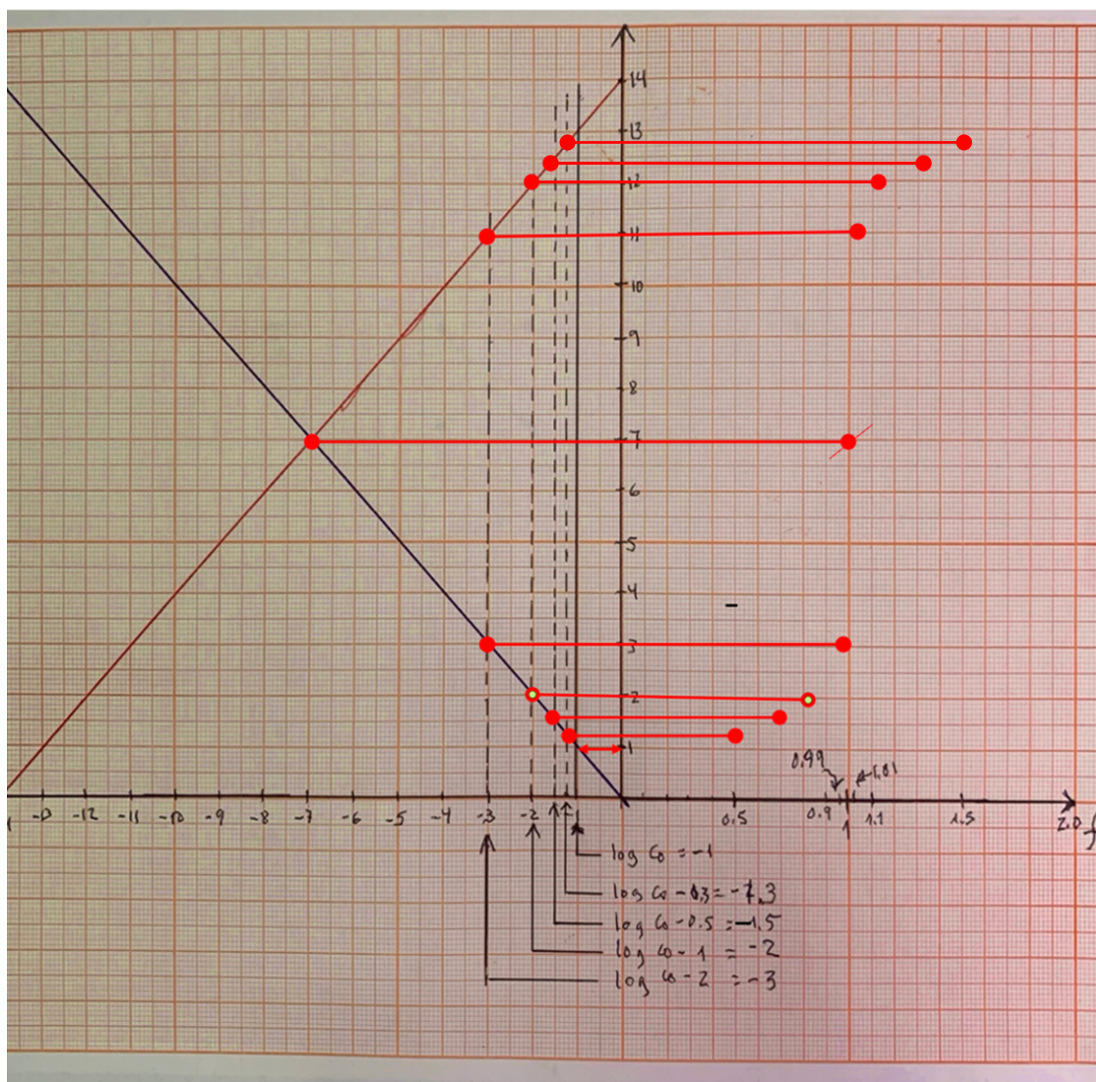
$$[\text{OH}^-]_{150\%} = C_0(1.5-1) = 0.5C_0 = C_0/2$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log (C_0/2)$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0 - \log 2$$

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

por lo tanto el pH al 150% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a  $\log C_0 - 0.3$  sobre la recta de  $[\text{OH}^-]$ :





Para  $f = 2.0$ :

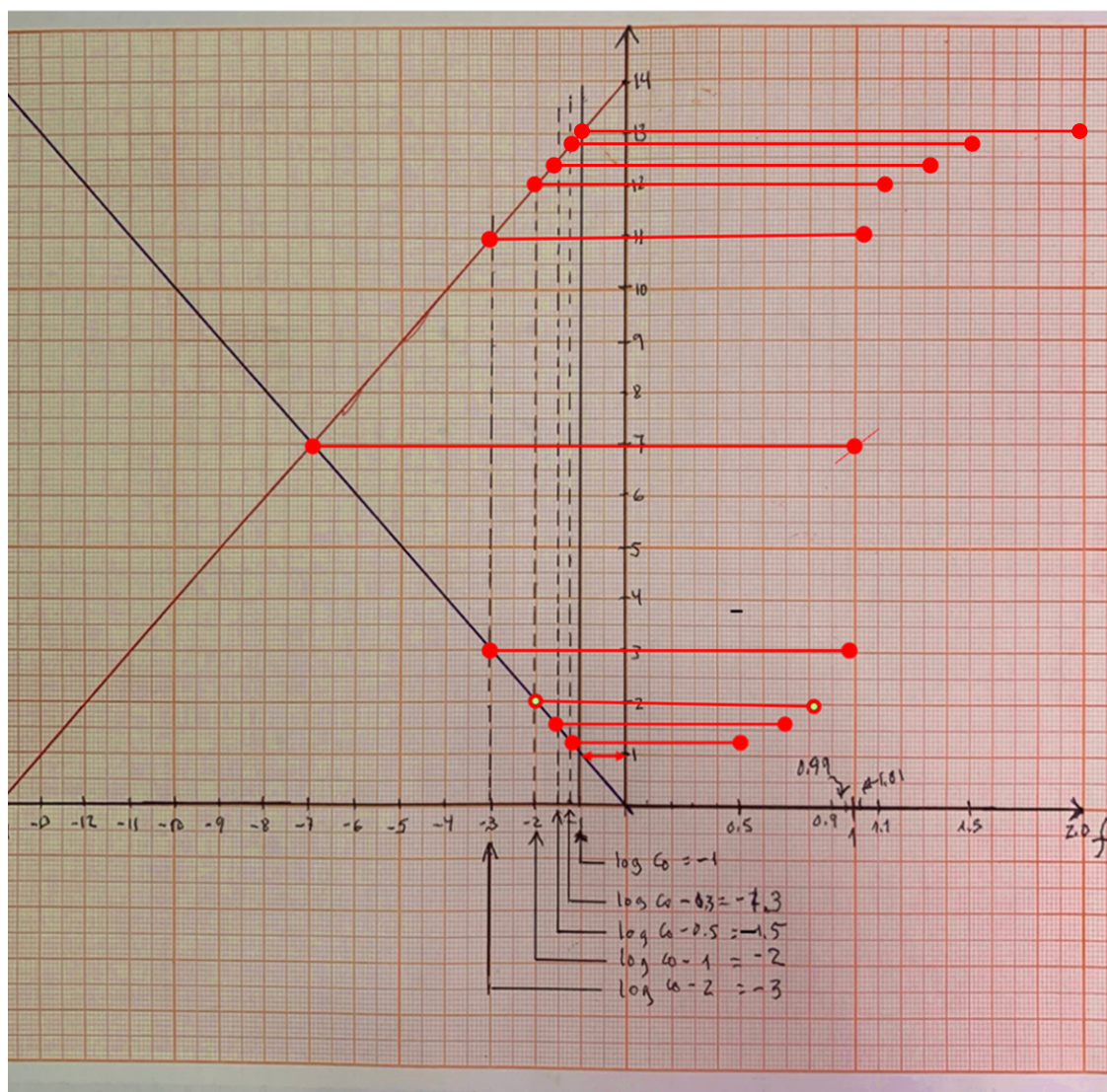
Al 200% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 100% de exceso. El ión  $\text{OH}^-$  continúa imponiendo el pH del medio. Ahora su concentración esta dada por:

$$[\text{OH}^-] = C_0(f-1)$$

$$[\text{OH}^-]_{200\%} = C_0(2-1) = C_0$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0$$

por lo tanto el pH al 200% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a  $\log C_0$  sobre la recta de  $\log [\text{OH}^-]$ :



La curva de titulación completa queda uniendo las coordenadas ( $f$ , pH):

