

# Práctica 2: Caracterización potenciométrica de sistemas nivelados y no nivelados ácido-base. Graficas $\text{pH} = f(f)$

---

Marín Medina Alejandro

Baeza, Química Analítica, Expresión gráfica de las reacciones químicas, S.y G. Editores  
2da. Ed. 2010

# Curvas teóricas del monitoreo $\text{pH} = f(f)$

- Trazo de los diagramas logarítmicos acoplados  $\log[i] = f(\text{pH}) = f(f)$

I. Titulación volumétrica de HCl  $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$  con NaOH

**Titulación de HCl  $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$  con NaOH  $fC_0$ .**

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  $K_w$ :

$$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad K_{eq} = (K_w)^{-1} = 10^{14}$$

c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de  $C_0$  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.:

	$\text{H}^+$	$\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$
Inicio $C_0$			$55.5 \text{ M}$
Agreg		$fC_0$	
a.p.e. $C_0(1-f)$	$\approx 0 = \epsilon$		$\approx 55.5 \text{ M}$
p.e. $\epsilon_1$		$\epsilon_1$	$\approx 55.5 \text{ M}$
d.p.e... $\epsilon_2$		$C_0(f-1)$	$\approx 55.5 \text{ M}$

# Pasos a seguir:

Se trazan las rectas de las especies:

$$\log [H^+] = -\text{pH}$$

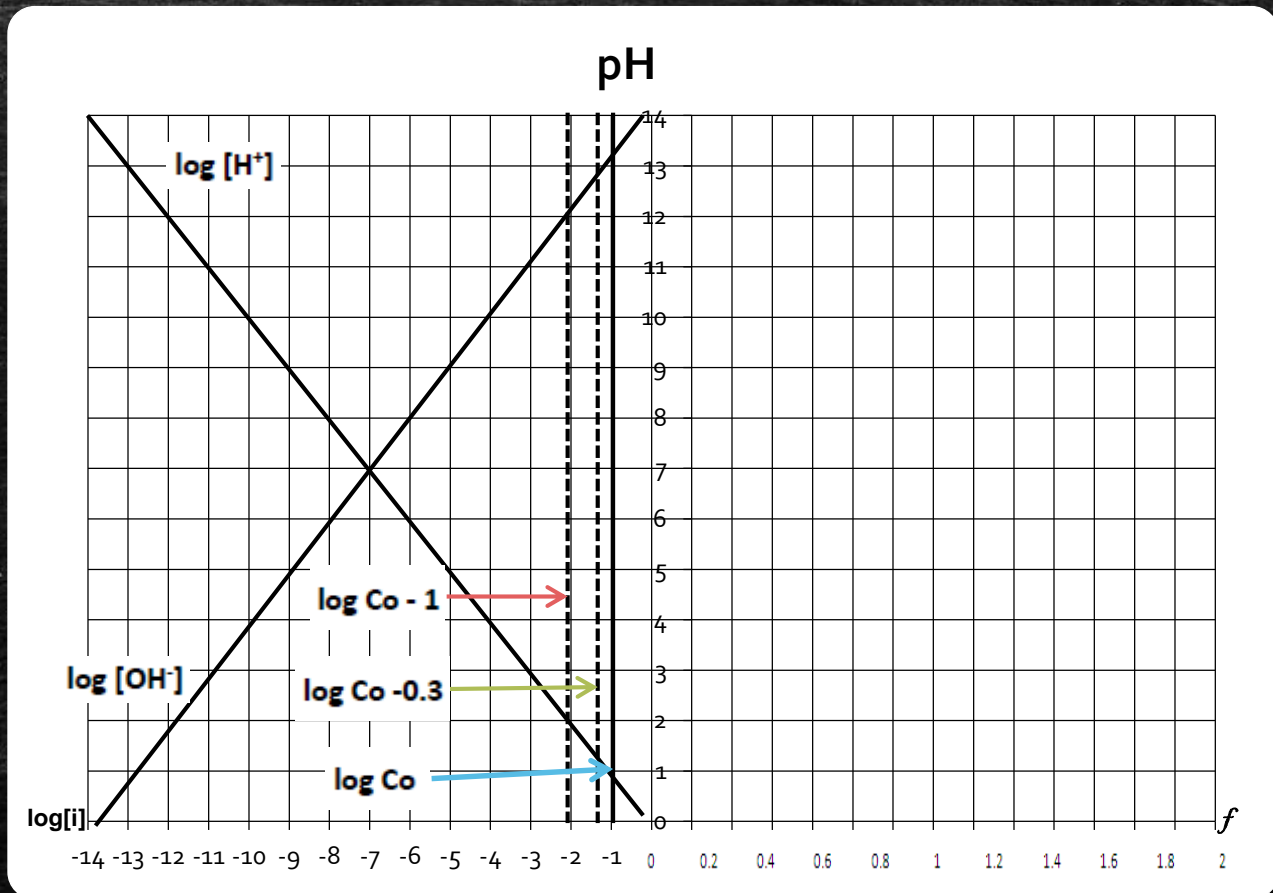
$$\log [OH^-] = -14 + \text{pH}$$

y las líneas:

$$\log Co$$

$$\log Co - 0.3$$

$$\log Co - 1$$



## Pasos a seguir:

---

- Encontrar los puntos que corresponde al 0%, 10%, 50%, 90%, 99%, 100%, 110%, 150% y 200% de la valoración. De acuerdo a las siguientes aseveraciones:

**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  $\log [H^+] = \log C_0$ :

## Pasos a seguir:

**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:

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

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

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

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

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

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

**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:

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

$$[H^+]_{90\%} = Co(1-0.9) = 0.1Co = Co/10$$

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

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

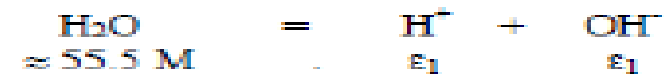
$$\log [H^+] = \log Co - 1$$

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

## Pasos a seguir:

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  $K_w$ :  $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} = (\varepsilon_1)^2$ , se demuestra que  $\varepsilon_1 = 10^{-7} \text{ M}$ , 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  $[OH^-] = C_0 (f-1)$ .

Para  $f = 1.01$

$$\log [OH^-] = 0.01 C_0$$

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

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

## Pasos a seguir:

**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:

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

$$\begin{aligned} \log [\text{OH}^-] &= \log (C_0/10) \\ \log [\text{OH}^-] &= \log C_0 - \log 10 \\ \log [\text{OH}^-] &= \log C_0 - 1 \end{aligned}$$

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  $f = 1.5$ :**

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:

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

$$\begin{aligned} \log [\text{OH}^-] &= \log (C_0/2) \\ \log [\text{OH}^-] &= \log C_0 - \log 2 \\ \log [\text{OH}^-] &= \log C_0 - 0.3 \end{aligned}$$

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  $\log [\text{OH}^-]$ :

## Pasos a seguir:

---

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:

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

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

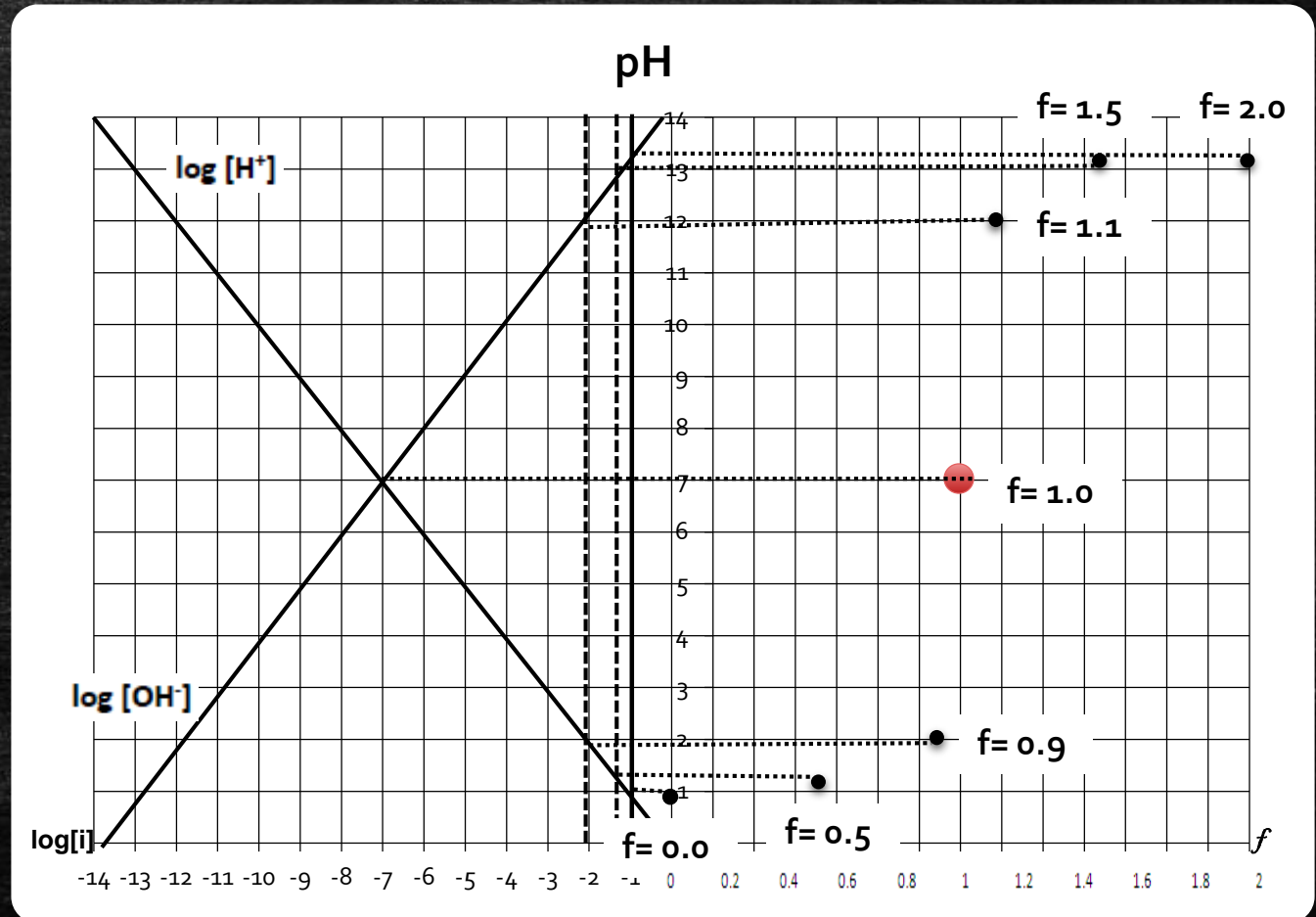
$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0$$

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



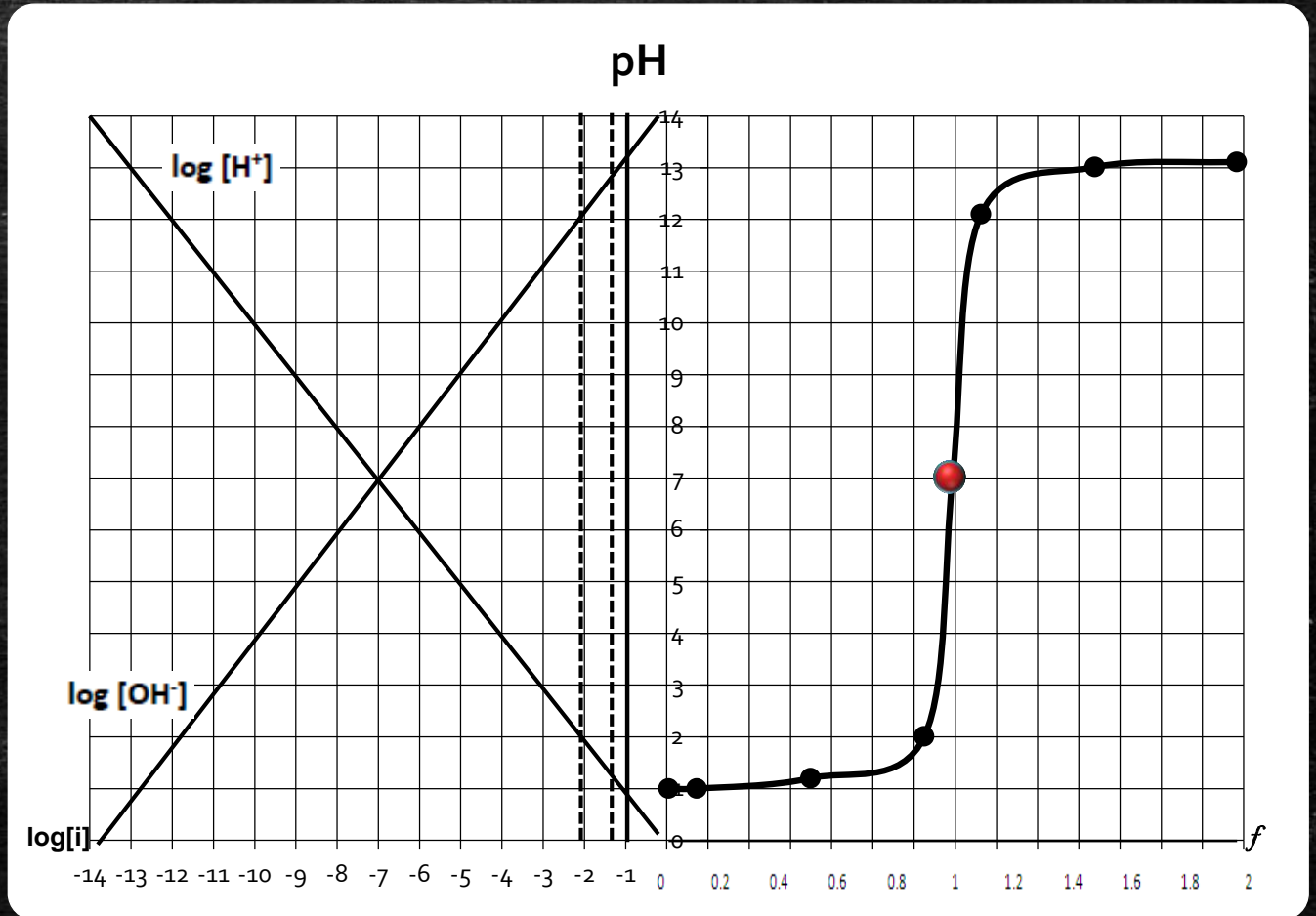
# Pasos a seguir:

- Colocar los puntos en sus respectivas coordenadas.



# Pasos a seguir:

- Unir los puntos

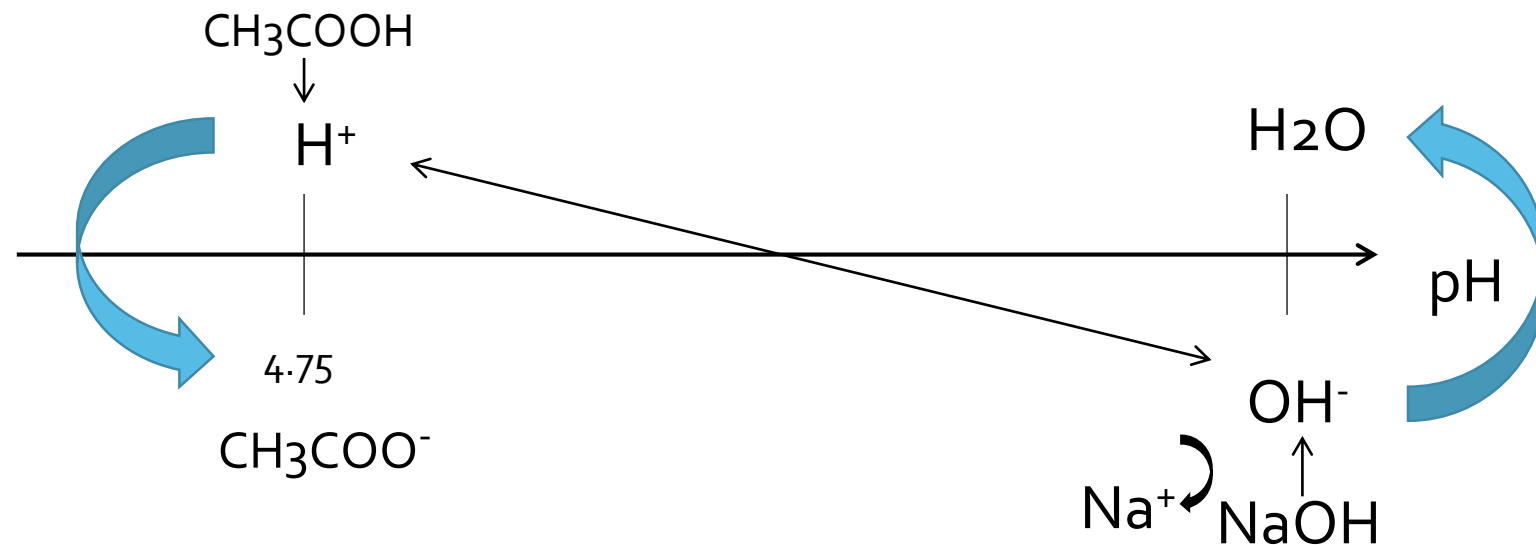


# Curvas teóricas del monitoreo $\text{pH} = f(f)$

- Trazo de los diagramas logarítmicos acoplados  $\log[i] = f(\text{pH}) = f(f)$

II. Titulación volumétrica de  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$  con  $\text{NaOH}$

Reacción operativa:



# Diagrama final

Se trazan las rectas de las especies:

$$\log [H^+] = -pH$$

$$\log [OH^-] = -14 + pH$$

las líneas:

$$\log Co$$

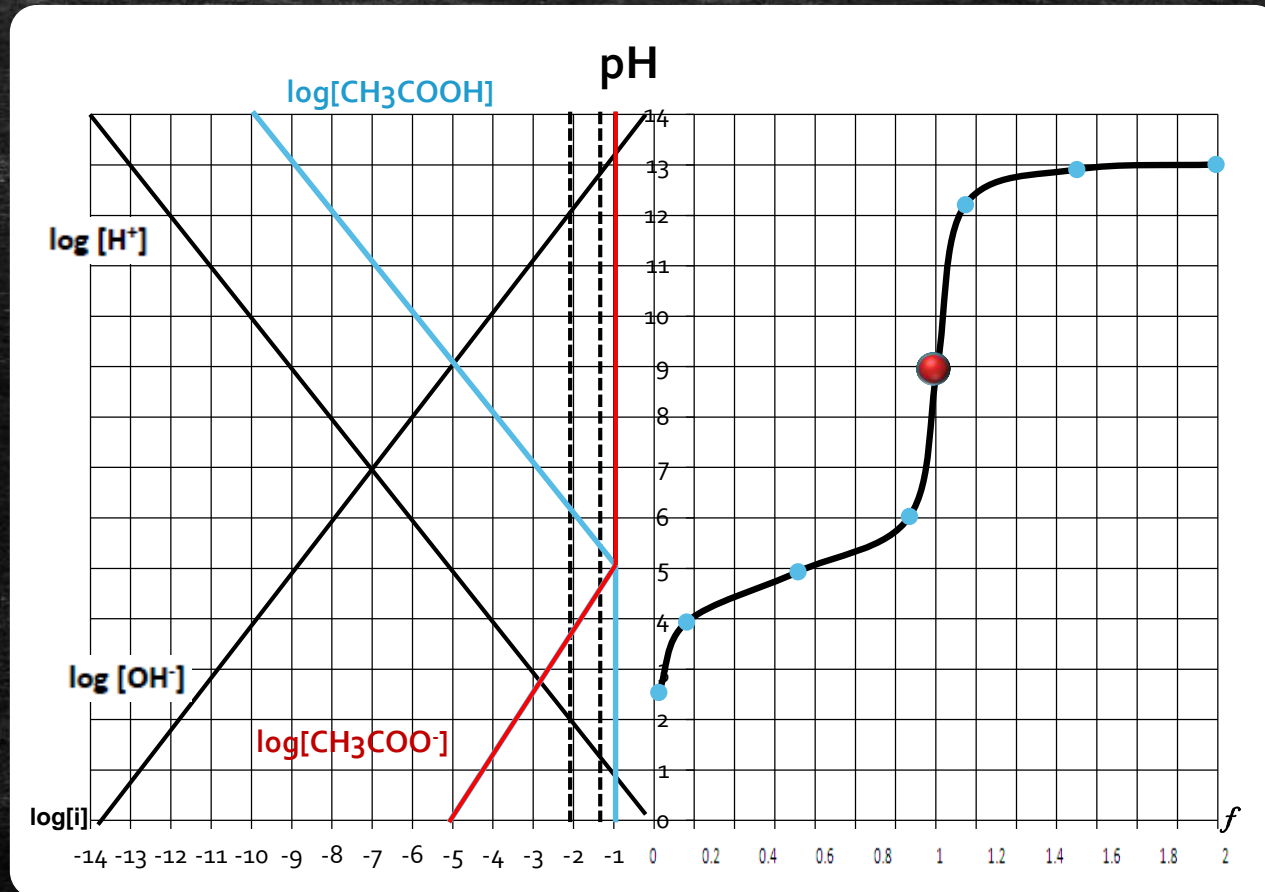
$$\log Co - 0.3$$

$$\log Co - 1$$

Y la coordenada, (x,y):

$$(pKa, \log Co)$$

*i punto del sistema!*

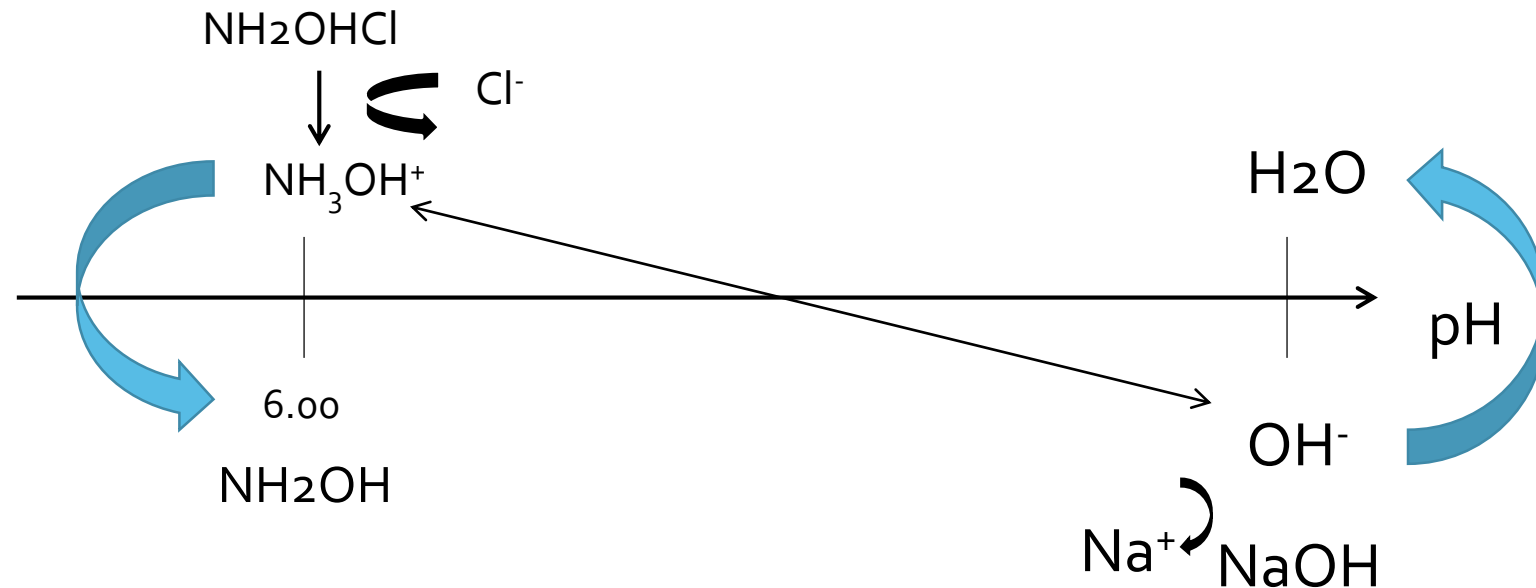


# Curvas teóricas del monitoreo $\text{pH} = f(f)$

- Trazo de los diagramas logarítmicos acoplados  $\log[i] = f(\text{pH}) = f(f)$

III. Titulación volumétrica de  $\text{NH}_2\text{OH}_2\text{Cl}$   $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$  con  $\text{NaOH}$

Reacción operativa:



# Diagrama final

Se trazan las rectas de las especies:

$$\log [H^+] = -pH$$

$$\log [OH^-] = -14 + pH$$

las líneas:

$$\log Co$$

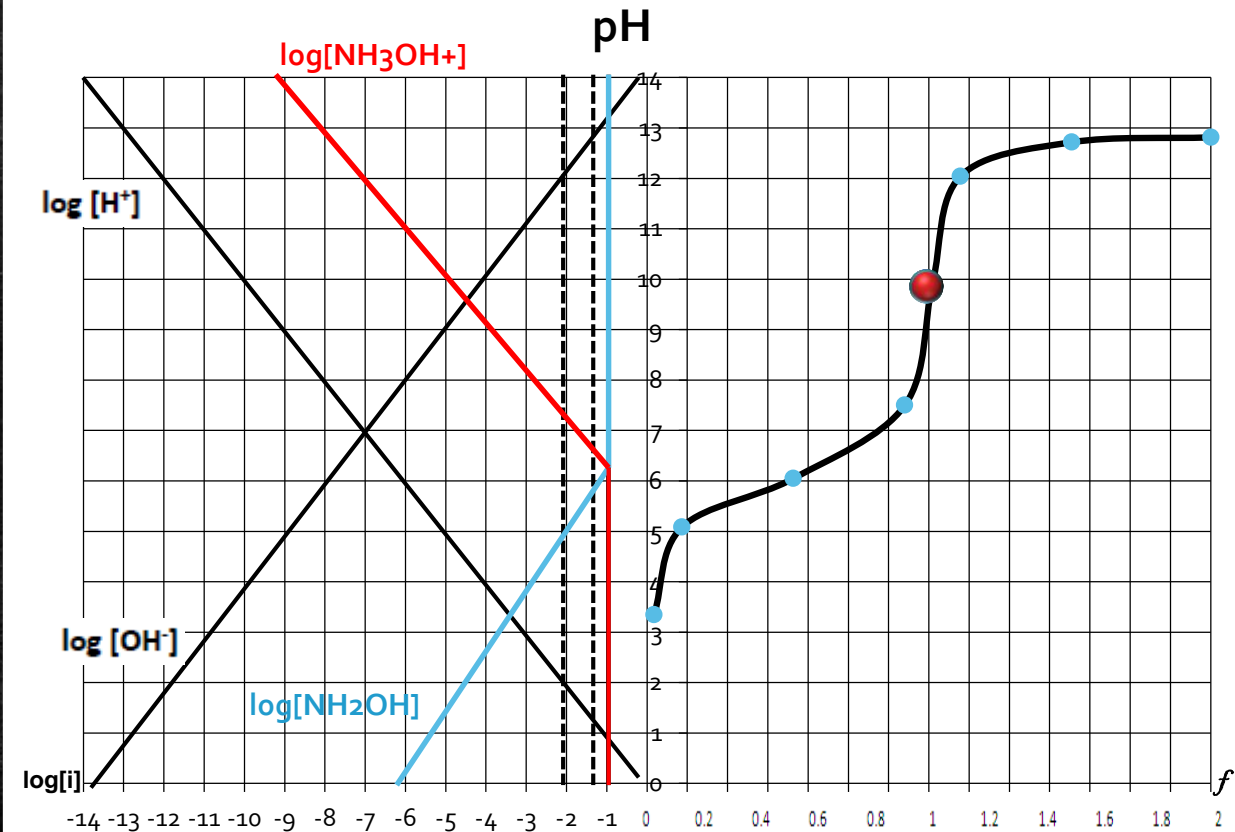
$$\log Co - 0.3$$

$$\log Co - 1$$

Y la coordenada, (x,y):

$$(pKa, \log Co)$$

***j punto del sistema!***

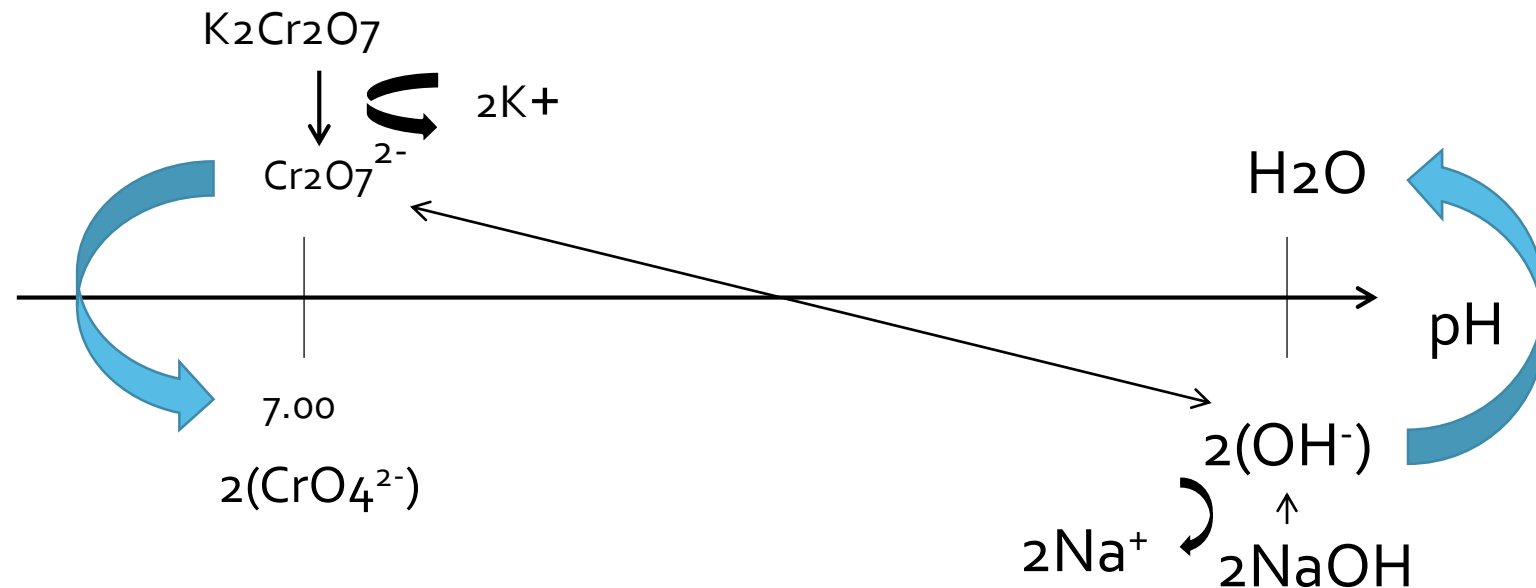


# Curvas teóricas del monitoreo $\text{pH} = f(f)$

- Trazo de los diagramas logarítmicos acoplados  $\log[i] = f(\text{pH}) = f(f)$

IV. Titulación volumétrica de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   $C_0 = 0.05 \text{ mol/L}$  con  $\text{NaOH}$

Reacción operativa:



# Diagrama final

Se trazan las rectas de las especies:

$$\log [H^+] = -pH$$

$$\log [OH^-] = -14 + pH$$

las líneas:

$$\log Co$$

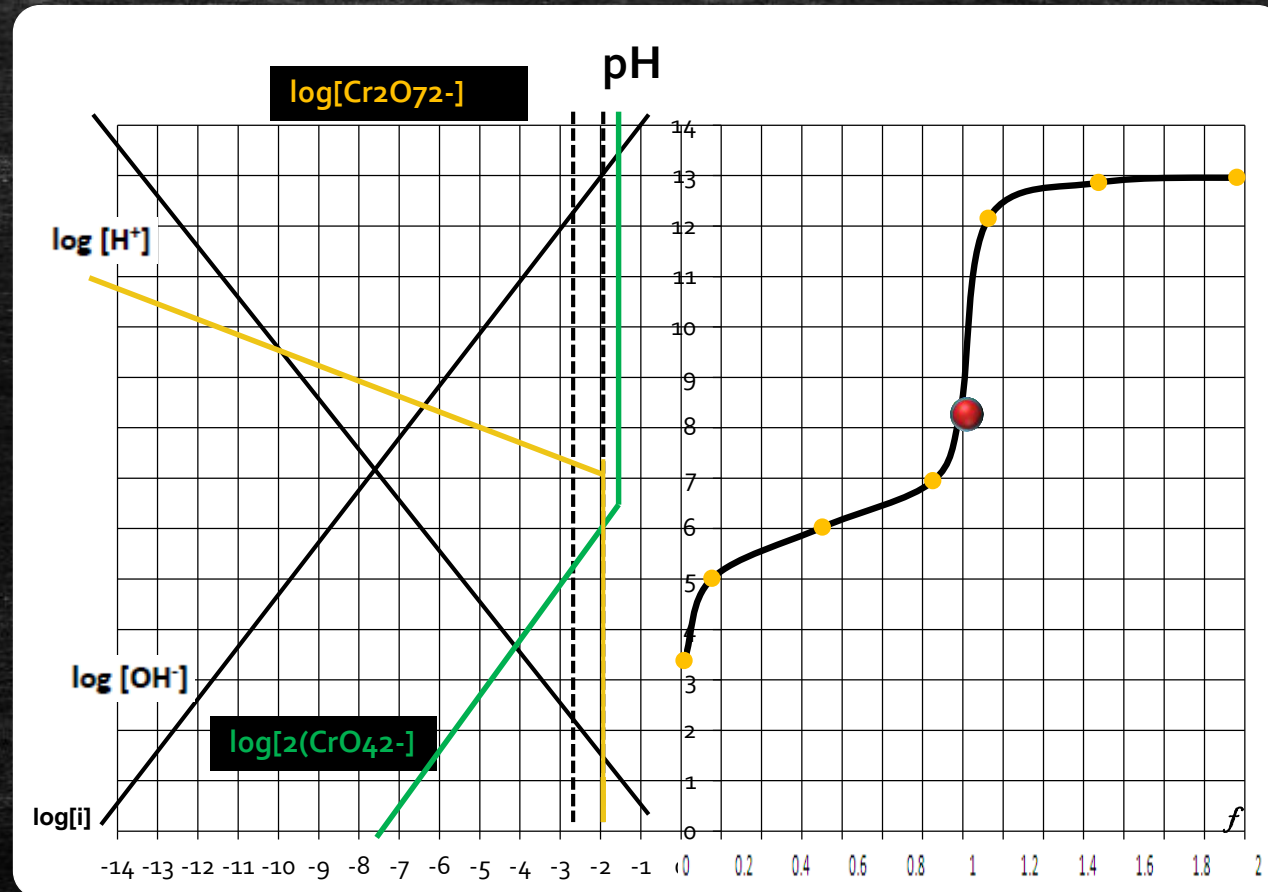
$$\log Co - 0.3$$

$$\log Co - 1$$

Y la coordenada, (x,y):

$$(pKa, \log Co)$$

*i punto del sistema!*



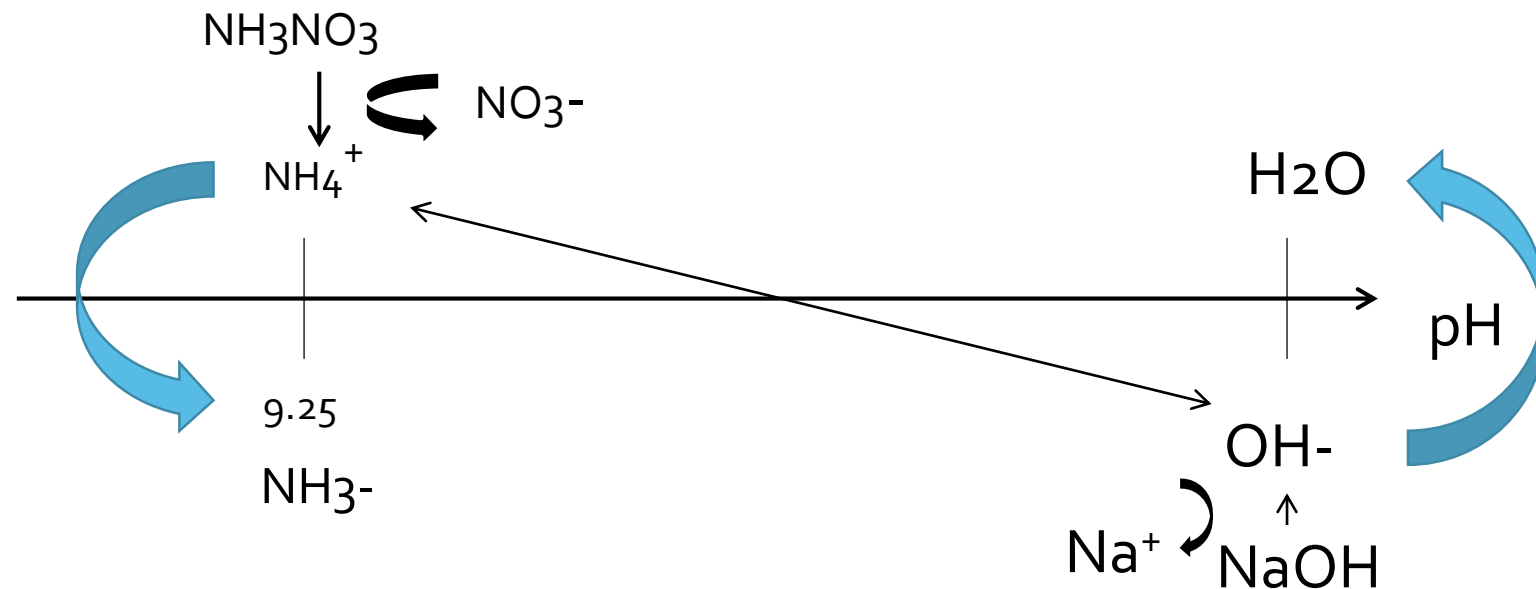


# Curvas teóricas del monitoreo $\text{pH} = f(f)$

- Trazo de los diagramas logarítmicos acoplados  $\log[i] = f(\text{pH}) = f(f)$

V. Titulación volumétrica de  $\text{NH}_3\text{NO}_3$   $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$  con  $\text{NaOH}$

Reacción operativa:



# Diagrama final

Se trazan las rectas de las especies:

$$\log [H^+] = -pH$$

$$\log [OH^-] = -14 + pH$$

las líneas:

$$\log C_0$$

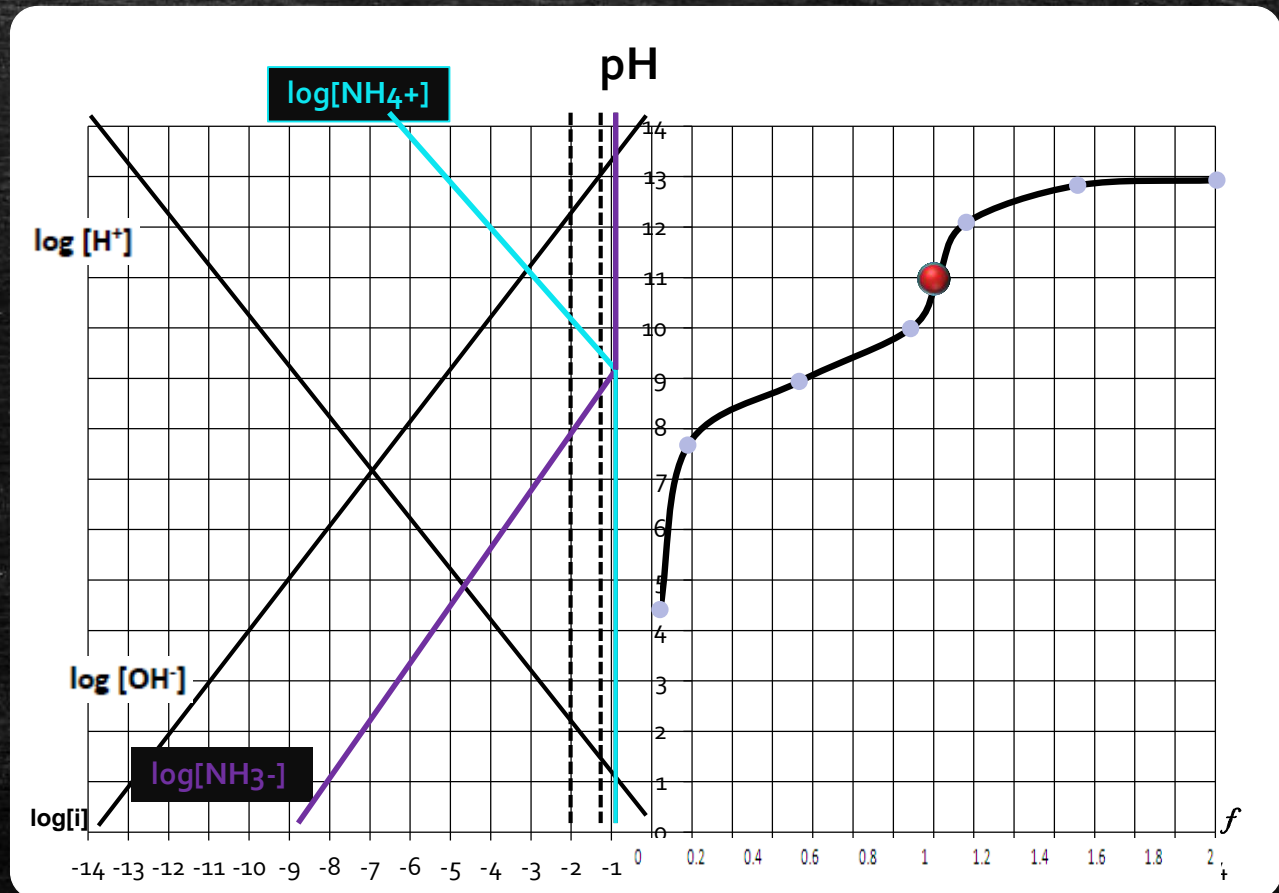
$$\log C_0 - 0.3$$

$$\log C_0 - 1$$

Y la coordenada, (x,y):

$$(pK_a, \log C_0)$$

*i punto del sistema!*

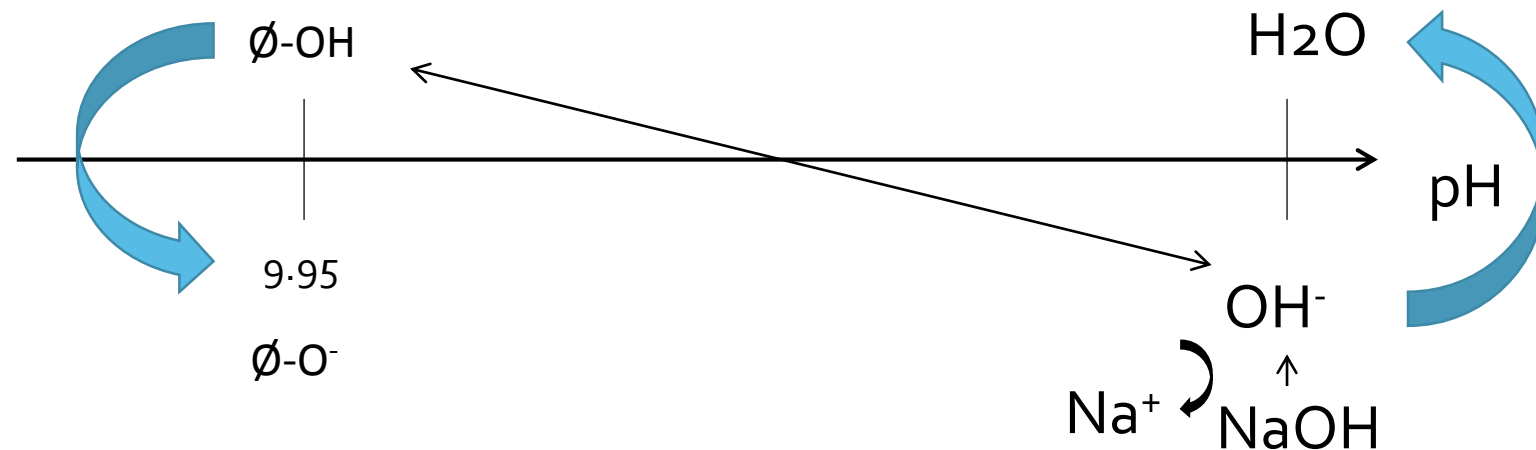


# Curvas teóricas del monitoreo $\text{pH} = f(f)$

- Trazo de los diagramas logarítmicos acoplados  $\log[i] = f(\text{pH}) = f(f)$

VI. Titulación volumétrica de  $\text{Ø-OH}$   $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$  con  $\text{NaOH}$

Reacción operativa:



# Diagrama final

Se trazan las rectas de las especies:

$$\log [H^+] = -pH$$

$$\log [OH^-] = -14 + pH$$

las líneas:

$$\log C_o$$

$$\log C_o - 0.3$$

$$\log C_o - 1$$

Y la coordenada, (x,y):

$$(pK_a, \log C_o)$$

*i punto del sistema!*

