

# Taller Intersemestral Q.A. I sem. 2015-2

Valoración volumétrica titulométrica  
de HCl

Análisis integral

Estudio integral  
Los principios y los métodos

---

Modelos de equilibrios químicos en solución con aplicación a las operaciones analíticas:

1) *I.M. Kolthoff* (polinomial, perturbaciones aditivas de *equilibrios libres*)



2) *G. Charlot* (polinomios reducidos, *equilibrios forzados*)



3) *A. Ringbom* (condicionalidad química, *equilibrios amortiguados*)



4) *A. Rojas* (equilibrios químicos generalizados a orden  $\tau$ )

---

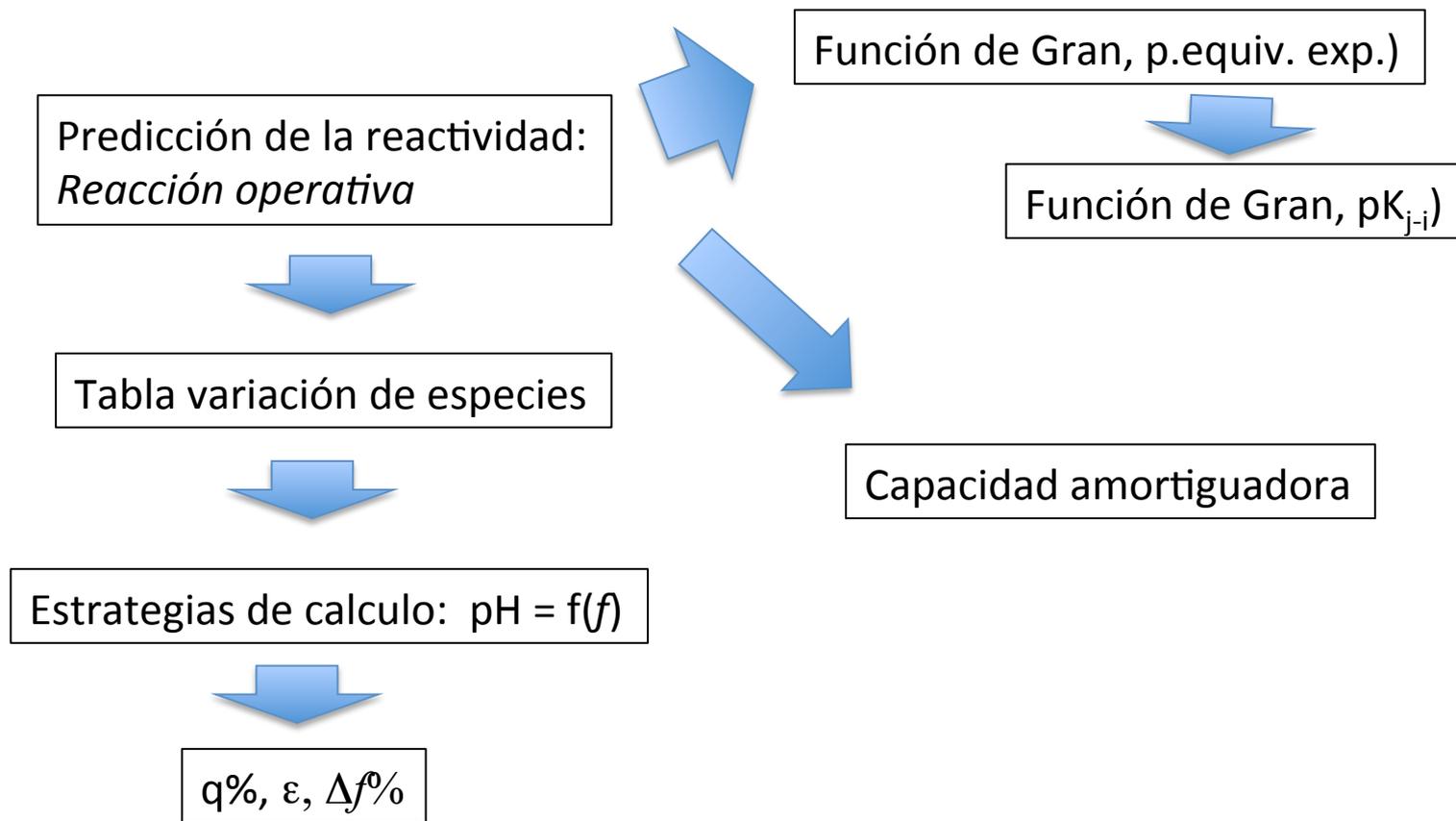
Q.A. I:  $\alpha_{i(j)} = 1$

Q.A. II- QA III:  $\alpha_{i(j)} > 1$

Estudio integral  
Los principios y los métodos

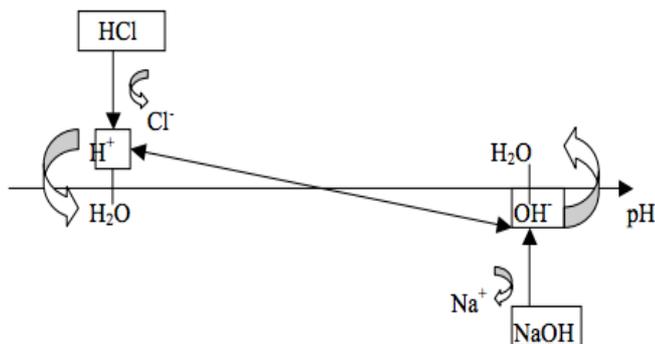
## Titulación volumétrica HCl con NaOH:

---



**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  $K_w$ :



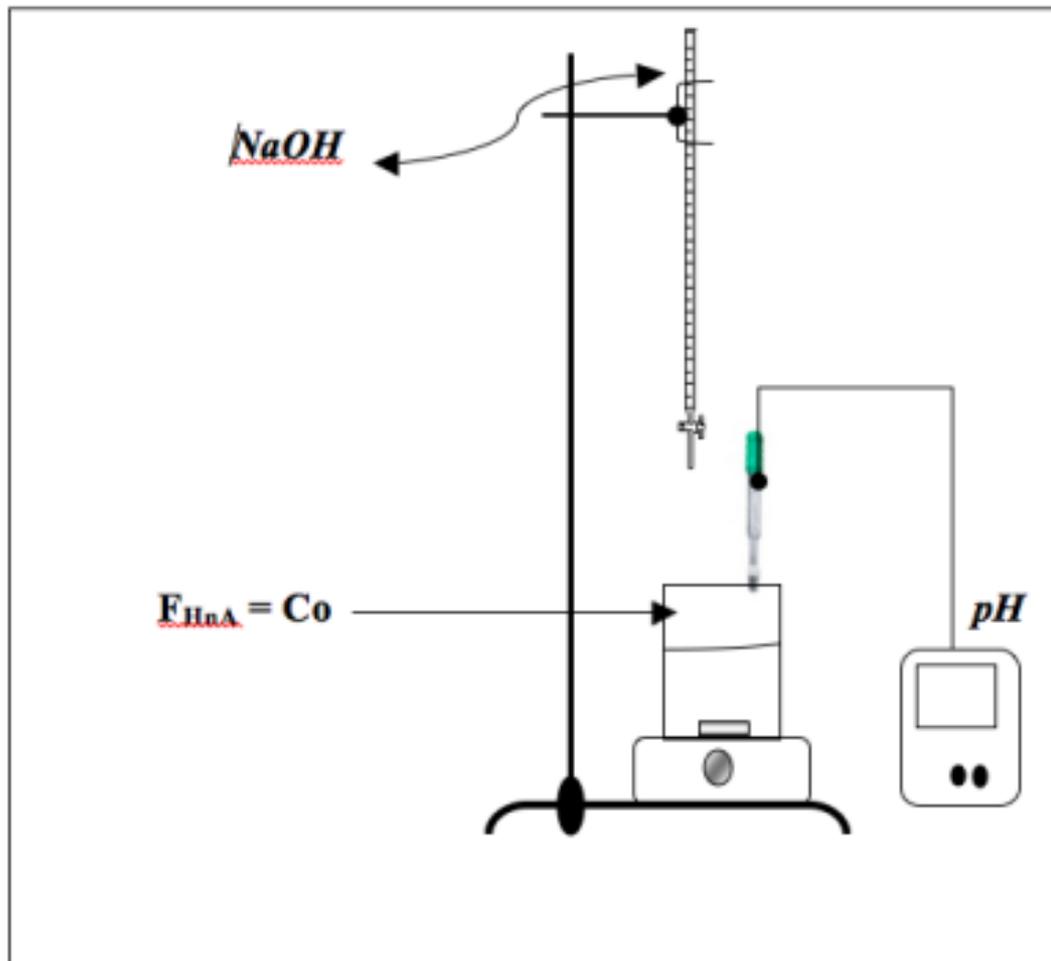
c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de  $C_0$  y  $f$  para el inicio, antes del punto de equivalencia, *a.p.e.*, al punto de equivalencia *p.e.* y después del punto de equivalencia, *d.p.e.*:

	$\text{H}^+$	+	$\text{OH}^-$	=	$\text{H}_2\text{O}$
Inicio	$C_0$				55.5 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...	$\epsilon_2$		$C_0(f-1)$		$\approx 55.5 \text{ M}$

- d) Curvas de monitoreo en función de parámetros adimensionales:  
 $\text{pH} = -\log [a_{H^+}]; f = (n_{\text{oper}}/n_0).$

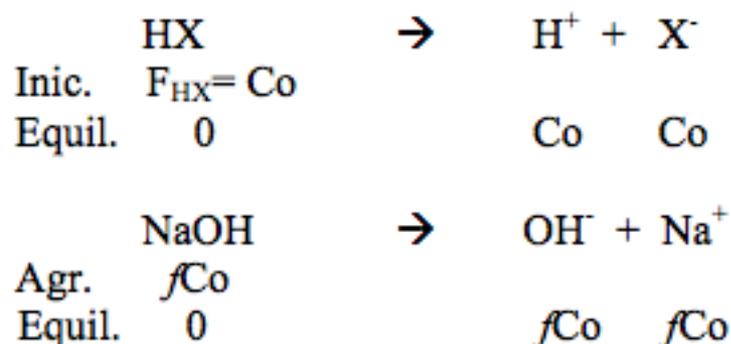
Estrategias de cálculo:

- a) Tratamiento formal (*Kolthoff*) con base a la ecuación de *balance de electroneutralidad* y hojas de cálculo.
- b) Tratamiento aproximado ( *G. Charlot*) con base a reducción polinomial y escalas de reactividad.
- c) Tratamiento rápido gráfico con base a la linearización de los polinomios reducidos y *DUZP*.

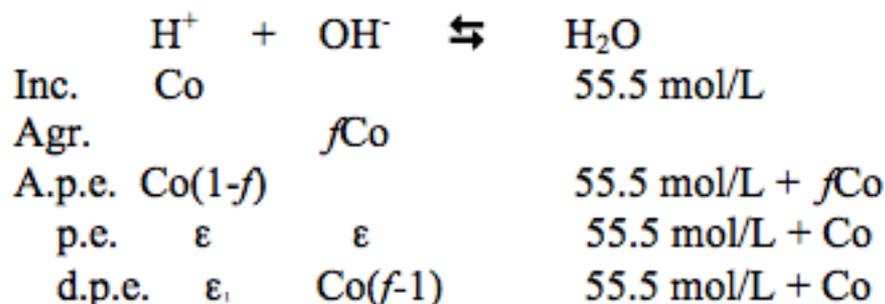


A una disolución de un ácido nivelado, HX se adicionan progresiva y dosificadamente alícuotas de una solución de NaOH de concentración  $F_{\text{NaOH}} = C_0 = 0.1$  mol/L y se registran los cambios de pH determinados por algún método, comúnmente de manera potenciométrica con un electrodo selectivo de vidrio dopado.

Las soluciones formadas involucradas son:



La reacción operativa y la tabla de variación de especies queda como ya se ha descrito en capítulos anteriores:



a) Estrategia formal.

La evolución del pH en función del NaOH muestra las zonas amortiguadas del nivel de acidez de las diferentes mezclas formadas en cada adición de base nivelada. La función  $\text{pH} = f(f)$  puede obtenerse a partir del balance de electroneutralidad del sistema:

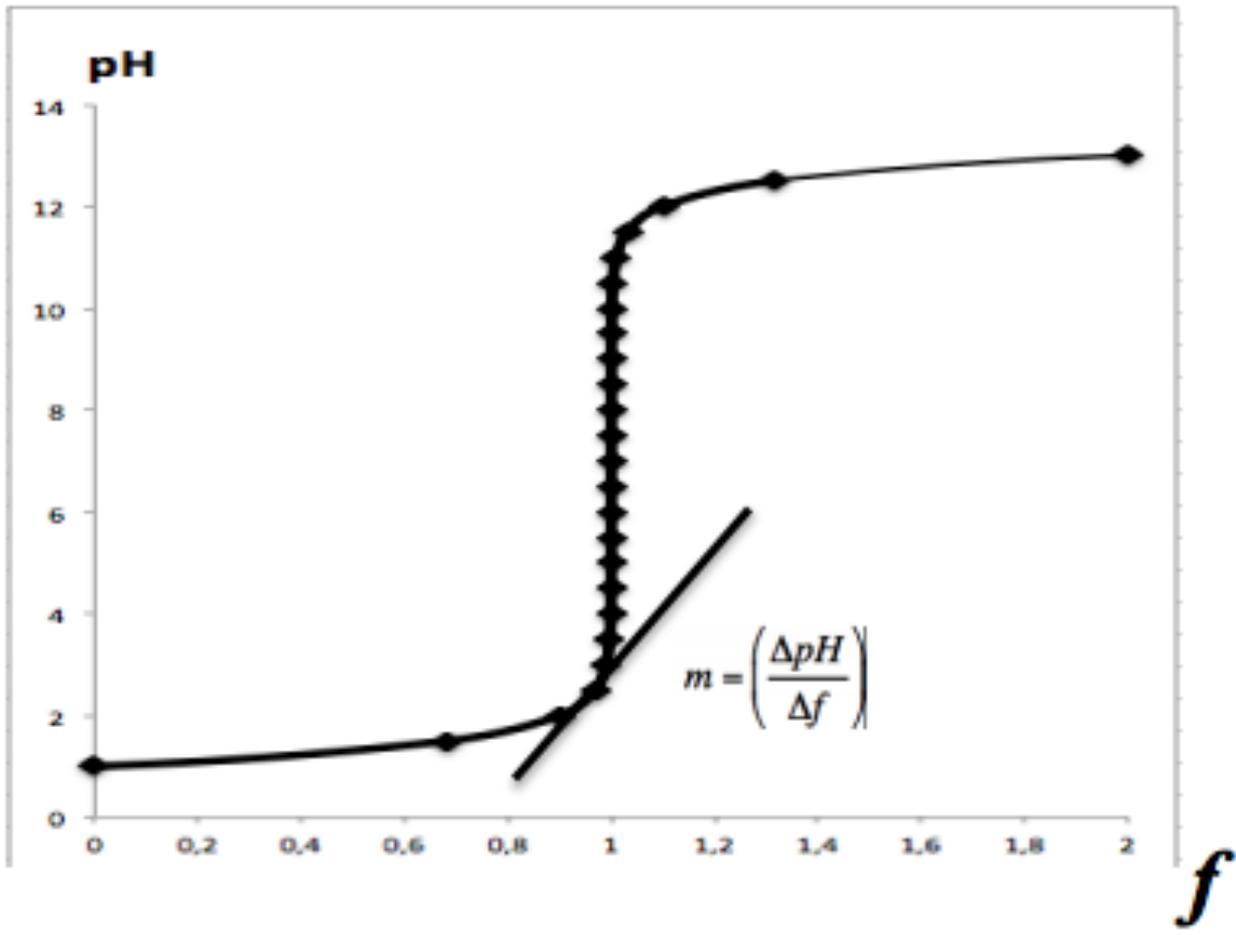
$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{X}^-]$$

$$fC_0 + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{X}^-]$$

$$f = \frac{K_w}{C_0[\text{H}^+]} + 1 - \frac{[\text{H}^+]}{C_0}$$

Si se pone el balance anterior en función del ión hidronio  $[\text{H}^+]$ ,  $K_w$  y  $C_0$  y se expresa como  $f = f(\text{pH})$ , para  $\text{p}C_0 = 1$ :

$$f = 10^{-14 + \text{p}C_0 + \text{pH}} + 1 - 10^{\text{p}C_0 - \text{pH}}$$





Documento de apoyo (6):  
Cálculo del pH de sistemas  
monodonadores conjugados  
nivelados y no-nivelados.

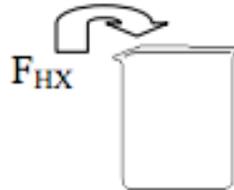
Ecuación de Charlot y reducción  
polinomial con base a la Ley de  
dilución de Ostwald.

## b) Estrategia aproximada.

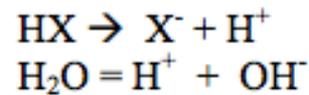
### ***Sistemas nivelados:***

#### **Solvo ácidos:**

Se mezclan el monodonador solvoácido monoprótico nivelado



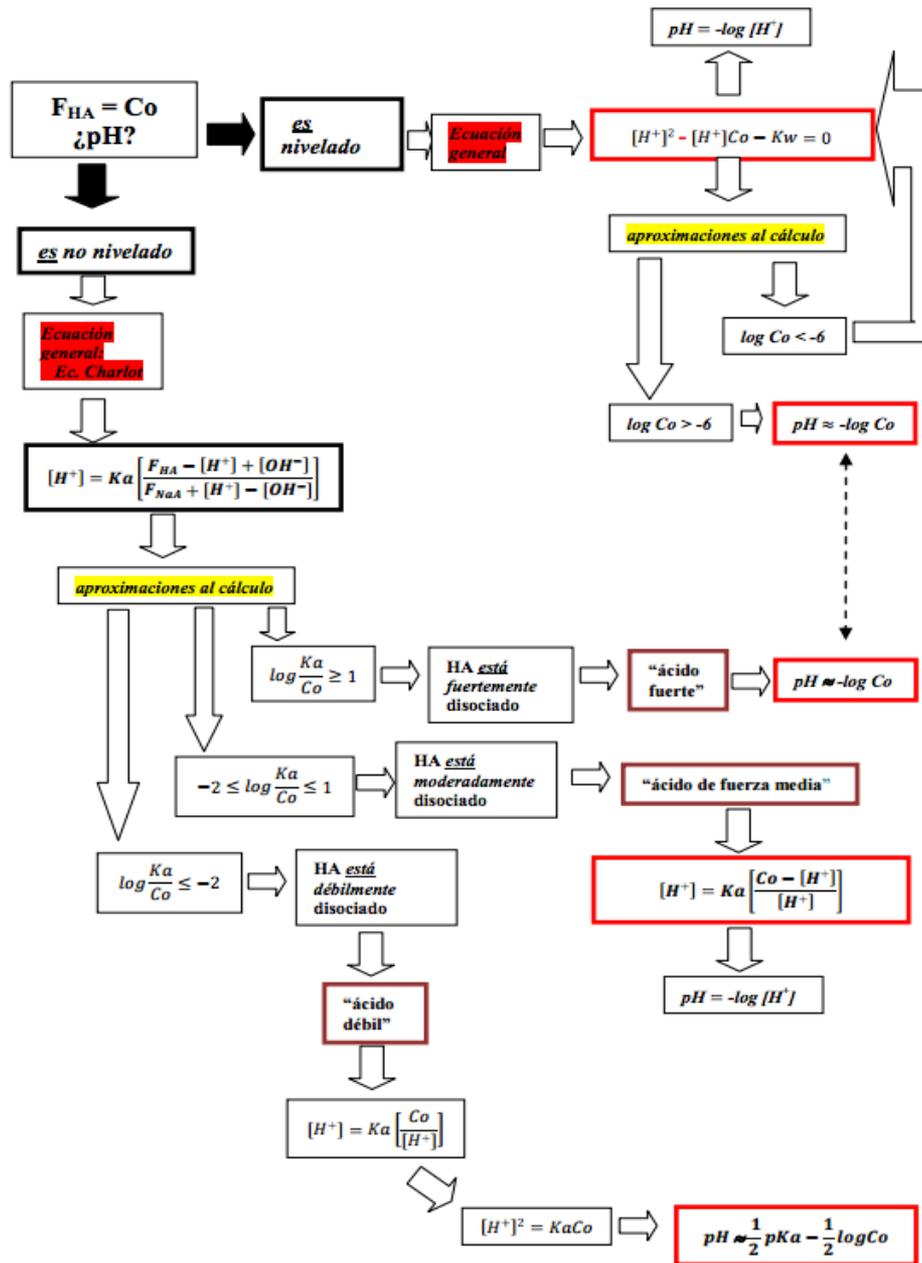
La solución se forma según los procesos I y II:



Al equilibrio se cumple el balance de masa, la  $K_w$  de disociación del agua y el balance de electroneutralidad:

$$\begin{aligned} F_{\text{HX}} &= C_0 = [\text{X}^-] \\ [\text{H}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{X}^-] \end{aligned}$$

**RESUMEN ácidos:**

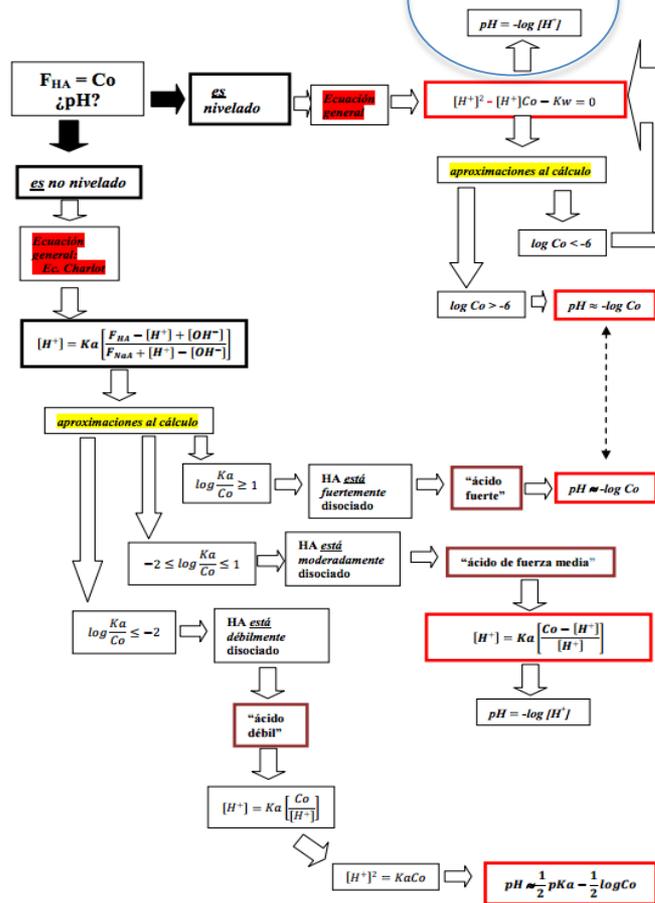


Se ejemplifica a continuación para una concentración  $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ .

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  $[H^+] = C_0$ .

**RESUMEN ácidos:**



**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:

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

$$\begin{aligned} \log [H^+] &= \log (Co/2) \\ \log [H^+] &= \log Co - \log 2 \end{aligned}$$

**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:

$$\begin{aligned} [H^+] &= Co(1-f) \\ [H^+]_{50\%} &= Co(1-0.9) = 0.1Co = Co/10 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log [H^+] &= \log (Co/10) \\ \log [H^+] &= \log Co - \log 10 \\ \log [H^+] &= \log Co - 1 \end{aligned}$$

**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  $[Na^+] = [Cl^-] = Co$  (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  $\epsilon_1 = 10^{-7} M$ , por lo tanto el

**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:

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

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

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

**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:

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

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

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

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

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

**Para  $f = 2.0$ :**

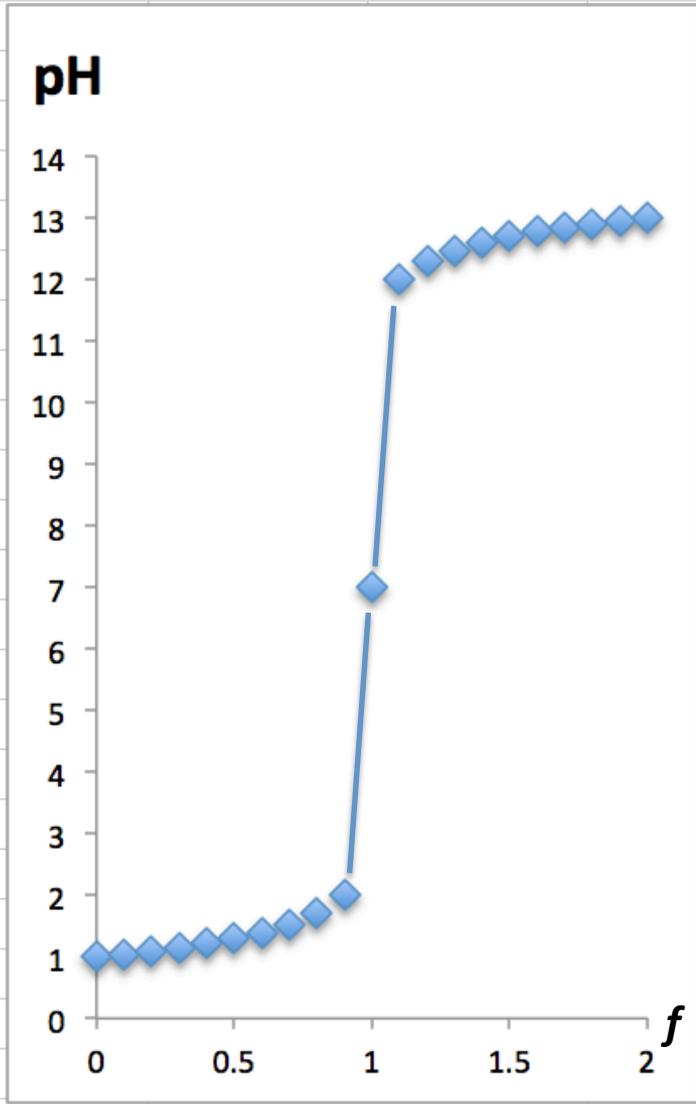
Al 200% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 100% de exceso. El ión  $\text{OH}^-$  continúa imponiendo el pH del medio. Ahora su concentración esta dada por:

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

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

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

$f$	pH
0	1
0.1	1.0
0.2	1.1
0.3	1.2
0.4	1.2
0.5	1.3
0.6	1.4
0.7	1.5
0.8	1.7
0.9	2.0
1	7
1.1	12.0
1.2	12.3
1.3	12.5
1.4	12.6
1.5	12.7
1.6	12.8
1.7	12.8
1.8	12.9
1.9	13.0
2	13.0

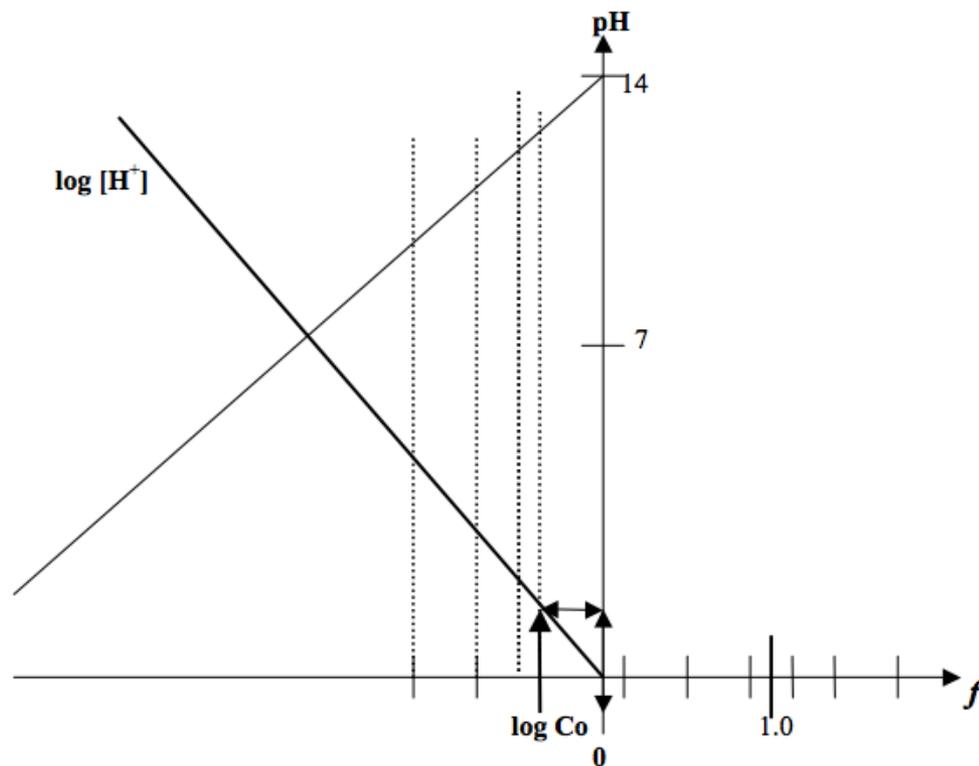


### c) Estrategia gráfica.

Para  $f = 0$ :

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

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  $\log C_o$  ya que  $\log [H^+] = \log C_o$ :





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:

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

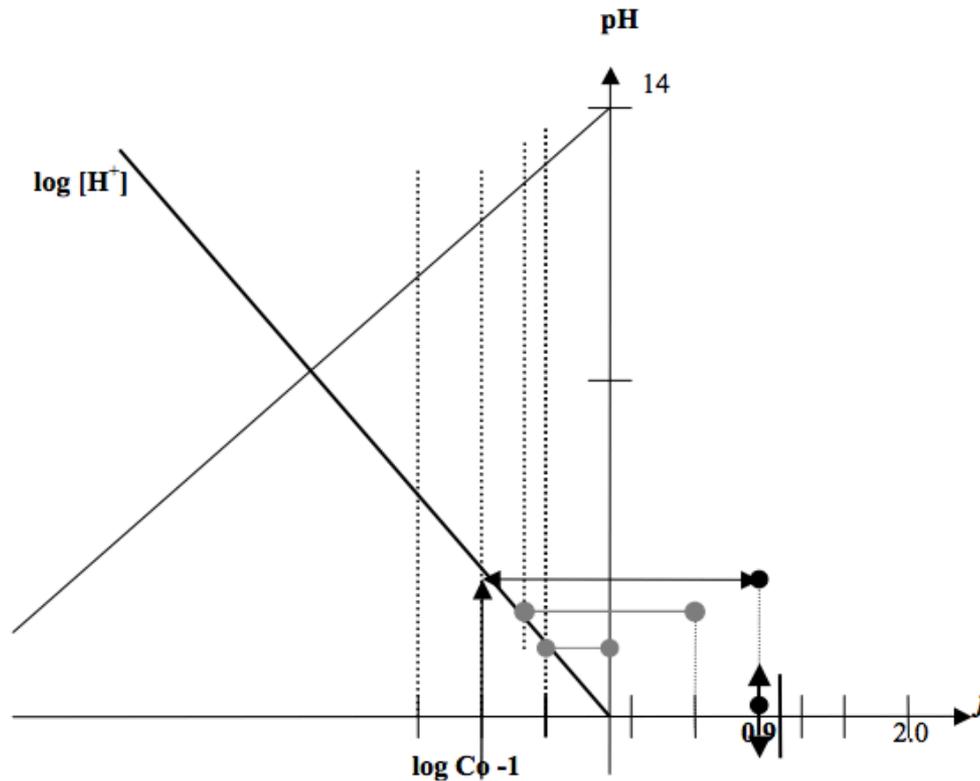
$$[H^+]_{50\%} = Co(1-0.9) = 0.1Co = Co/10$$

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

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

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

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

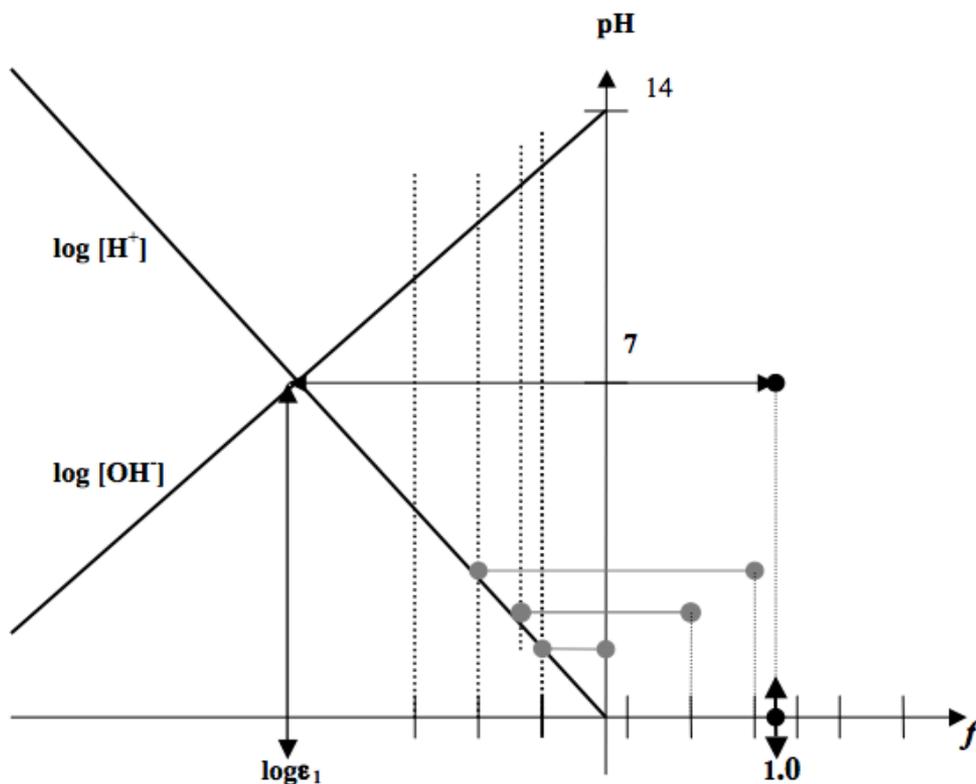


Para  $f = 1.0$ :

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



de la  $K_w$ :  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} = (\epsilon_1)^2$ , 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  $\log [\text{H}^+] = \log [\text{OH}^-]$  en la intersección de sendas rectas.





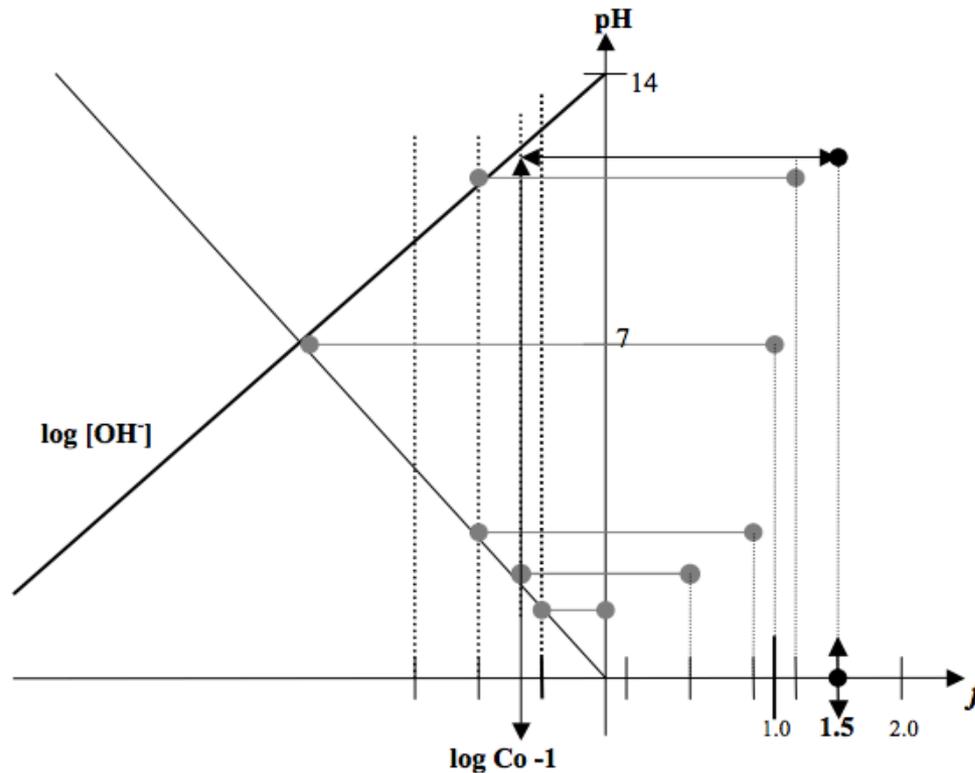
Para  $f = 1.5$ :

Al 150% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 50% de exceso. El ión OH<sup>-</sup> continúa imponiendo el pH del medio. Ahora su concentración esta dada por:

$$[\text{OH}^-] = C_0(f-1)$$
$$[\text{OH}^-]_{1.50\%} = C_0(1.5-1) = 0.5C_0 = C_0/2$$

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

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



Para  $f = 2.0$ :

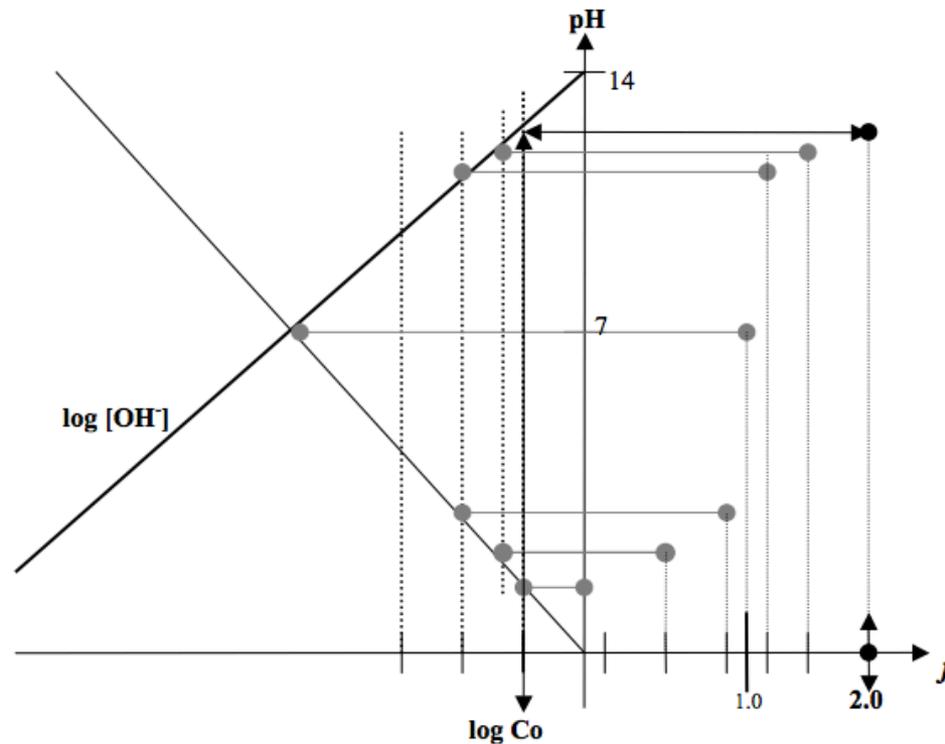
Al 200% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 100% de exceso. El ión  $\text{OH}^-$  continúa imponiendo el pH del medio. Ahora su concentración esta dada por:

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

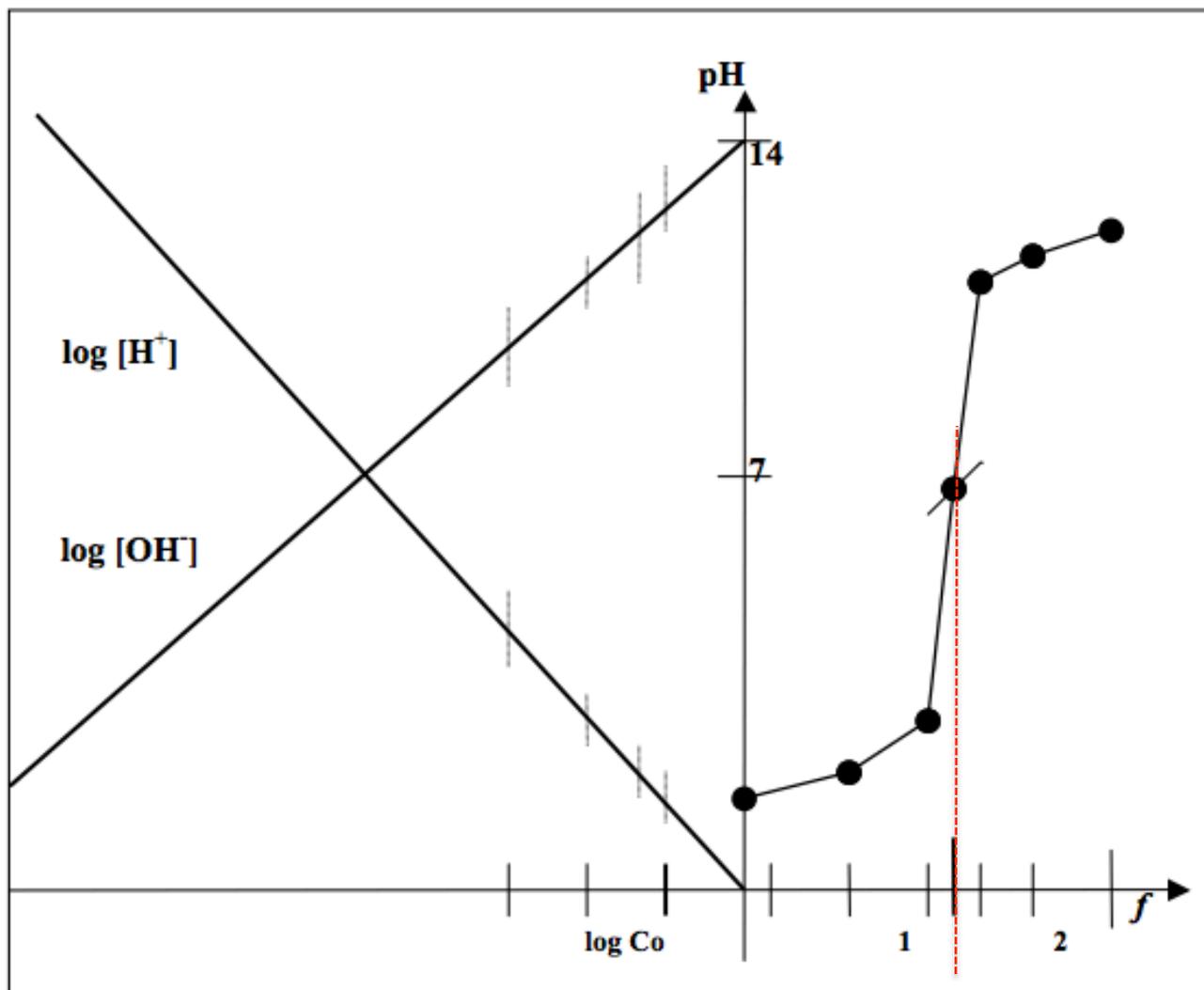
$$[\text{OH}^-]_{200\%} = C_0(2-1) = C_0$$

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

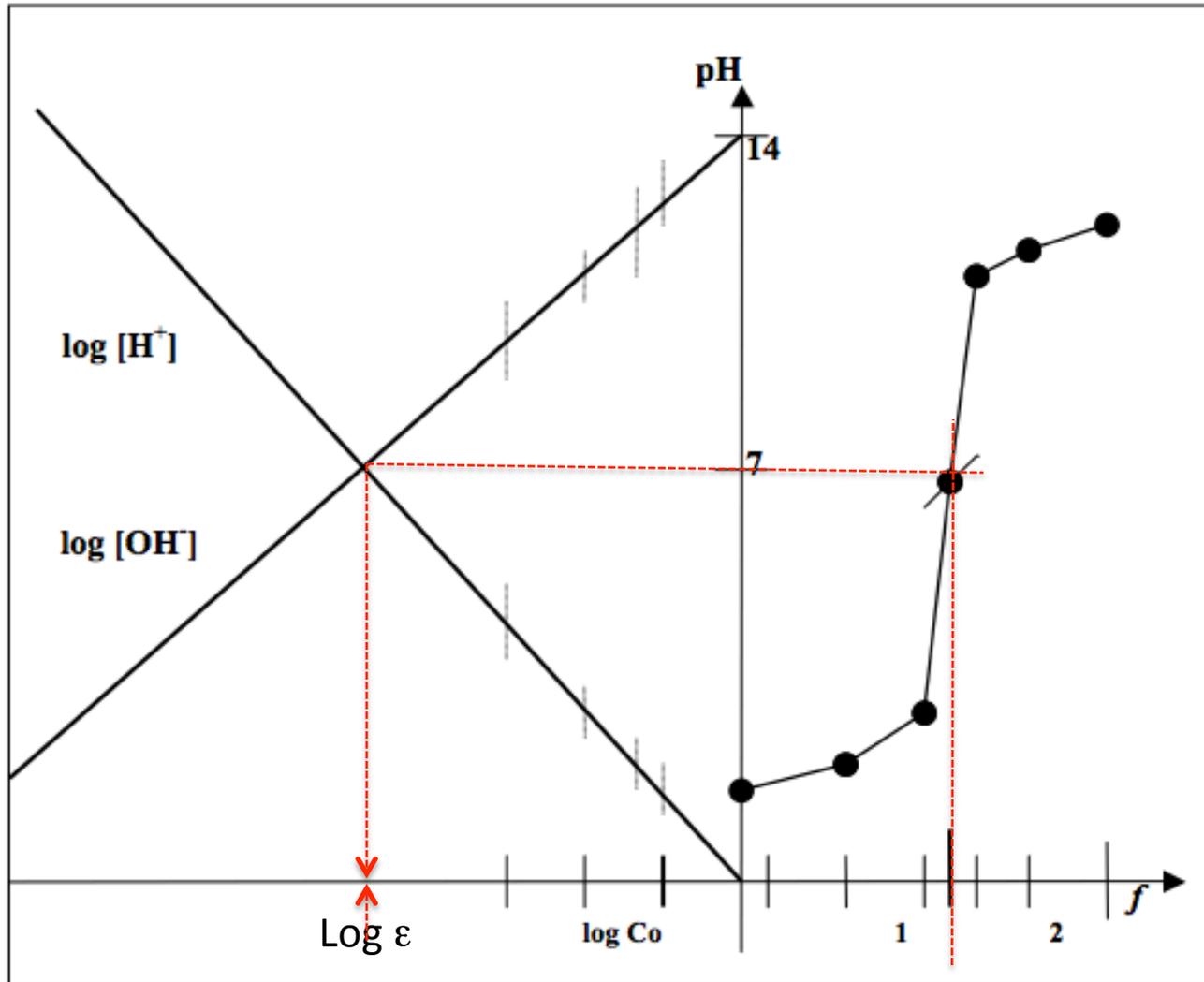
por lo tanto el pH al 200% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a  $\log C_0$  sobre la recta de  $\log [\text{OH}^-]$ :



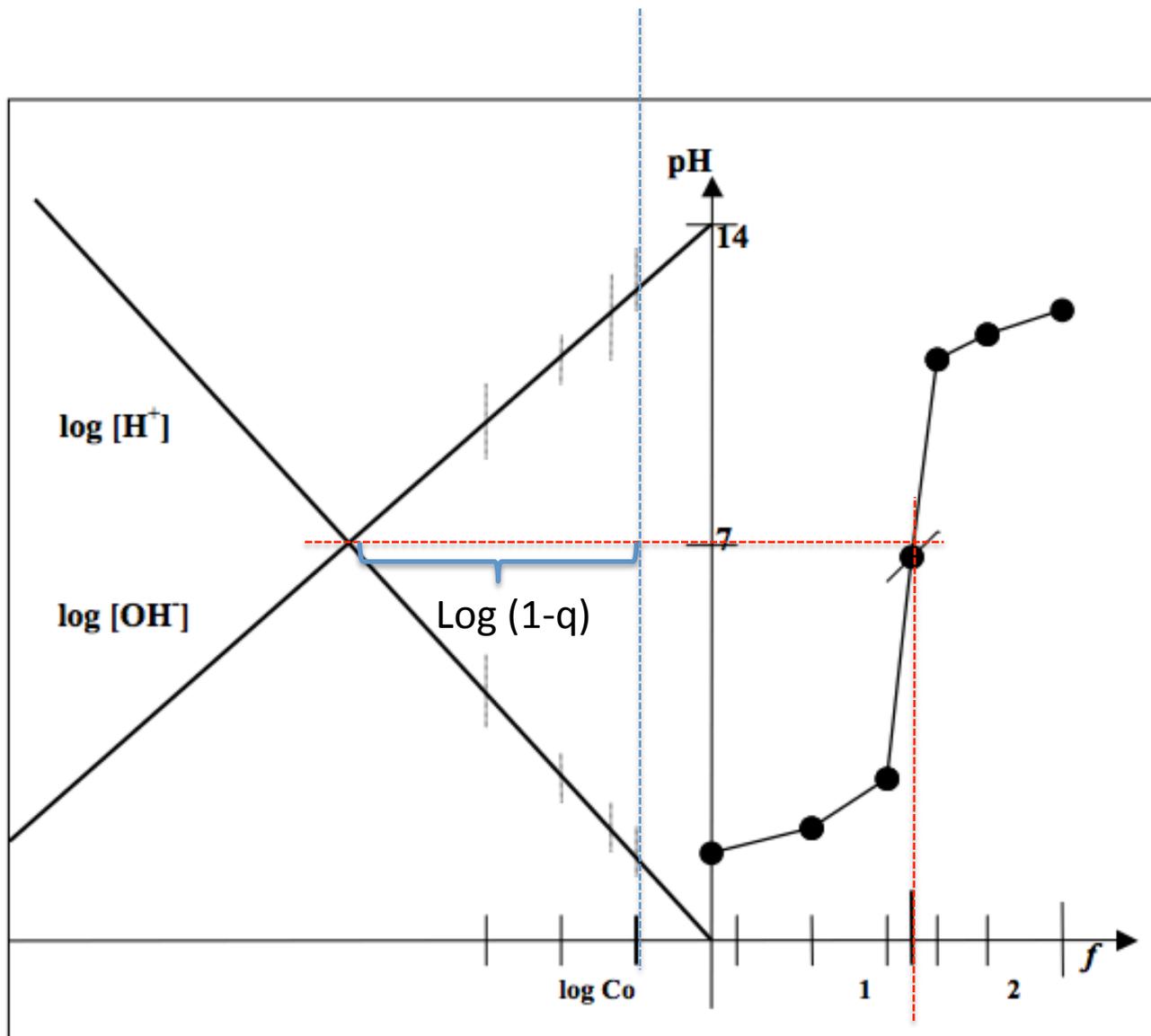
Calculo de  $\epsilon$ :



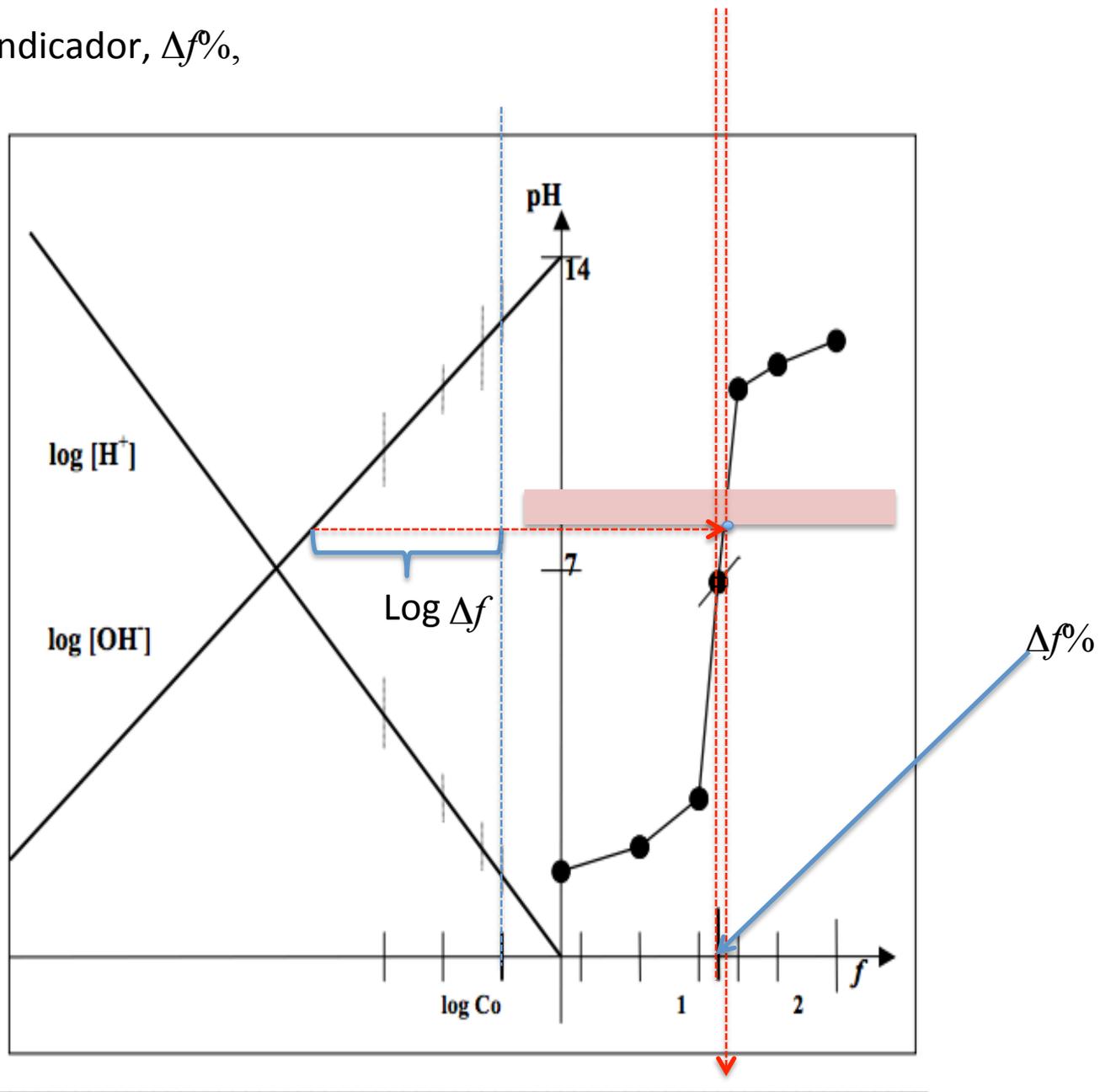
Calculo de  $\epsilon$ :



Calculo de q%:



Error por indicador,  $\Delta f\%$ ,





# DETECCIÓN DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA EXPERIMENTAL (*volumen de “fin” de valoración*):

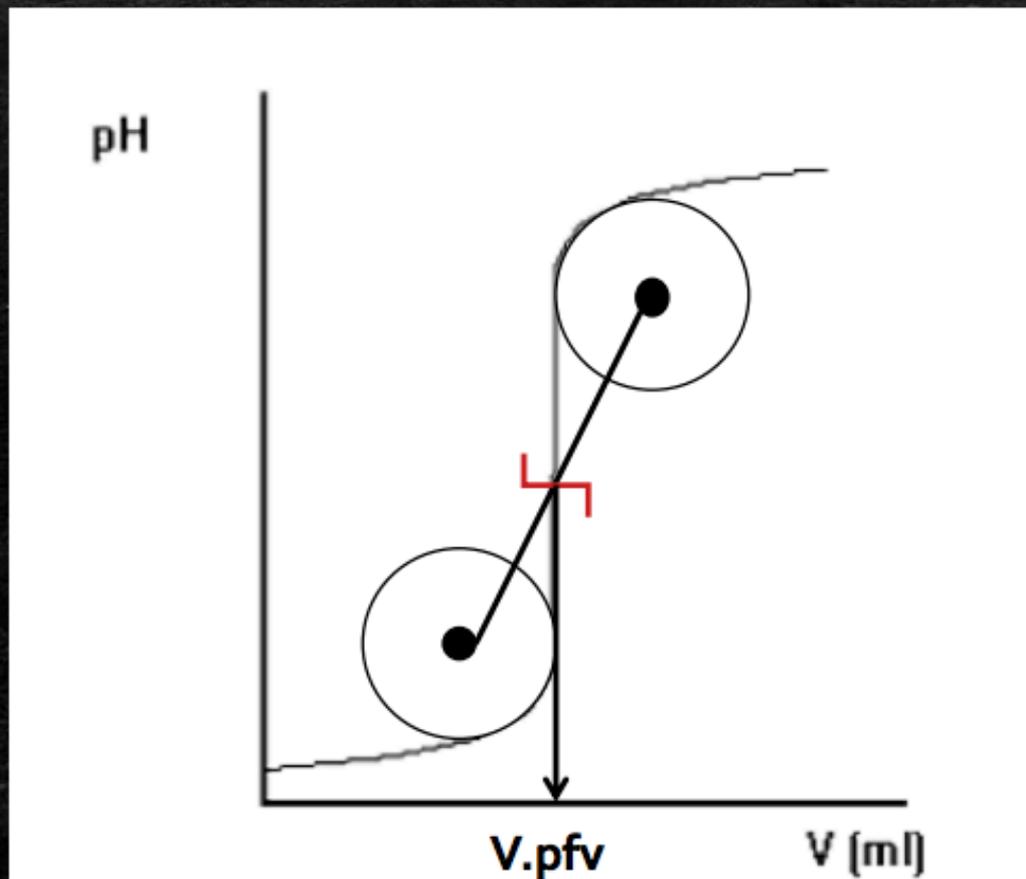
Determinación del punto  
final de valoración

---

Estrategias

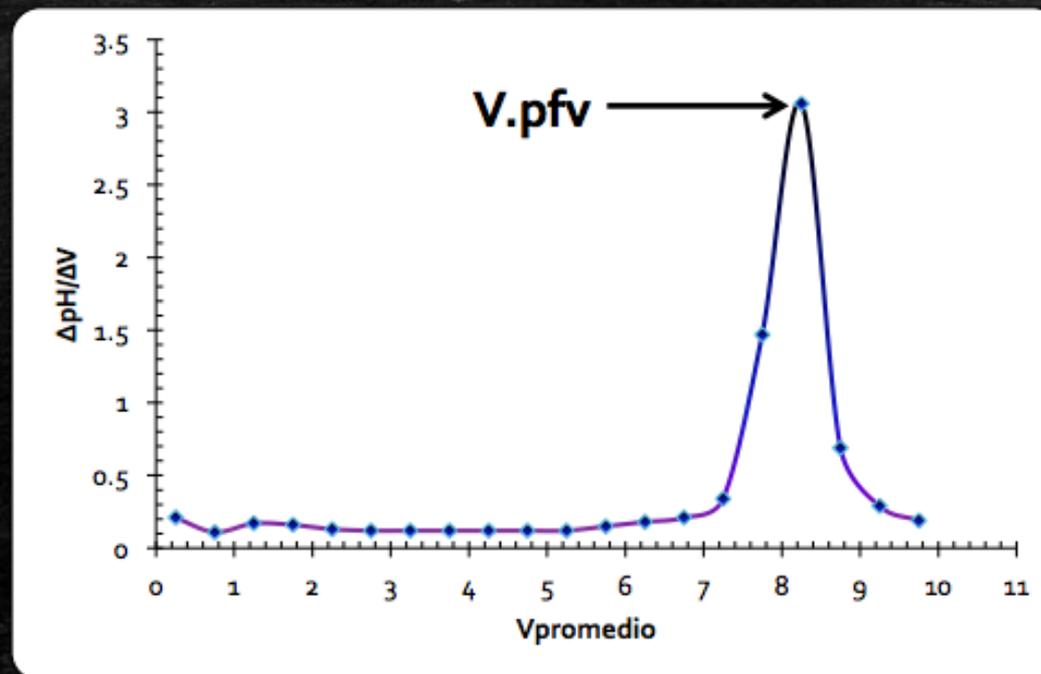
# Estrategia: Gráfica

- Valoración de HCl  $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$  con NaOH  $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$



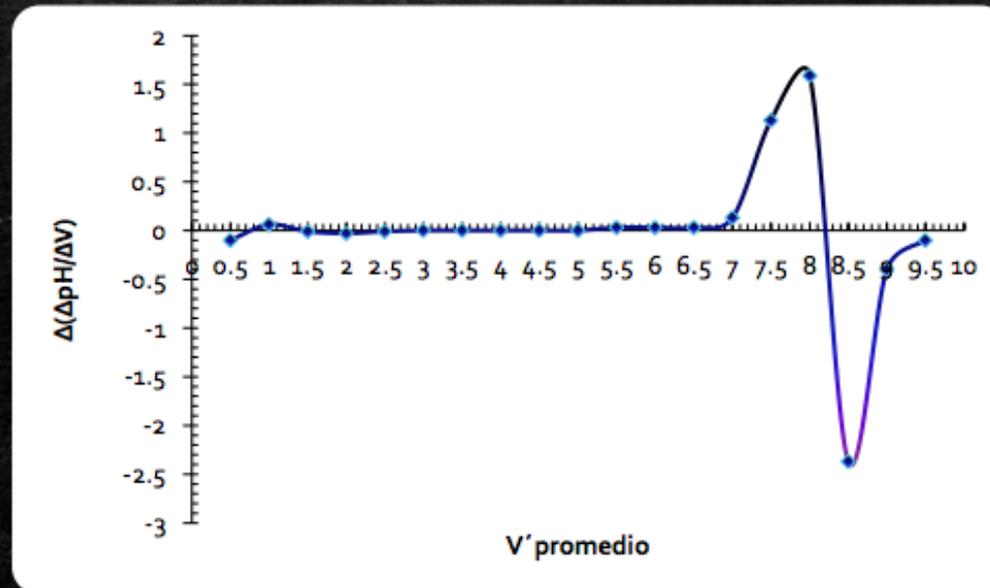
# Estrategias: Algebraicas

- Primera derivada (en realidad primera razón de cambio)



# Estrategias: Algebraicas

- Segunda derivada (Segunda razón de cambio)



## **FUNCION DE GRAN**

**G. Gran**

*Acta Chemica Scandinavica* 4:559-577 (1950):

$$\frac{1}{\Delta pH} = f(v)$$

**G. Gran**

*Analyst* 77:661 (1952)

$$F[v] = f(v)$$

**G. Gran**

*Analytica Chimica Acta* 206:111 (1988)

**Determination of the Equivalent Point in  
Potentiometric Titrations**

GUNNAR GRAN

*Department of Analytical Chemistry, Swedish Forest Products Research Laboratory,  
Stockholm, Sweden*

## Estrategia: Química

---

- Función de Gran :
  - Particular
  - Tiene forma de línea recta
  - Valida para el intervalo de deducción

# Función de Gran

- Ejemplo de ácido nivelado – base nivelada

	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$
Inicio	$C_0 V_0$
Agre.	$V_{agre} \cdot C_{OH^-}$
a.p.e	$(C_0 V_0 - C_{OH^-} \cdot V_{ag})$

$$[H^+] = \left( \frac{C_0 V_0 - V_{agre} \cdot C_{OH^-}}{V_{inicial} + V_{agre}} \right) = 10^{-pH}$$

# Función de Gran

- Arreglando algebraicamente para obtener una ecuación tipo línea recta:

$$10^{-pH} (V_{inicial} + V_{agre.}) = C_0 V_0 - V_{agre.} C_{OH^-}$$

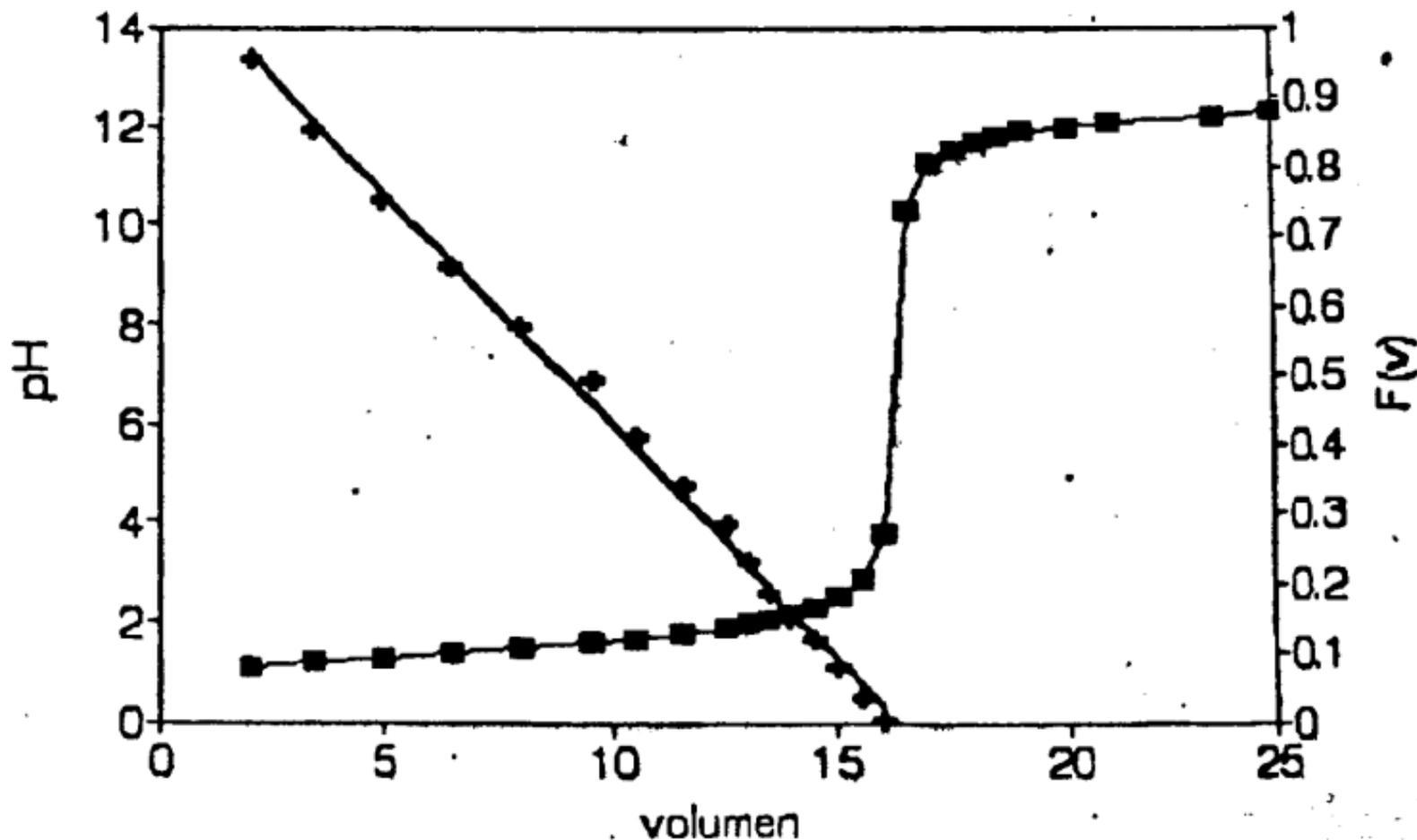
The diagram illustrates the algebraic rearrangement of the equation into a linear form. The equation is shown as:

$$10^{-pH} \left( \frac{(V_{inicial} + V_{agre.})}{C_{OH^-}} \right) = (C_0 V_0 / C_{OH^-}) - V_{agre.}$$

Below the equation, the components are labeled with arrows pointing to their respective parts:

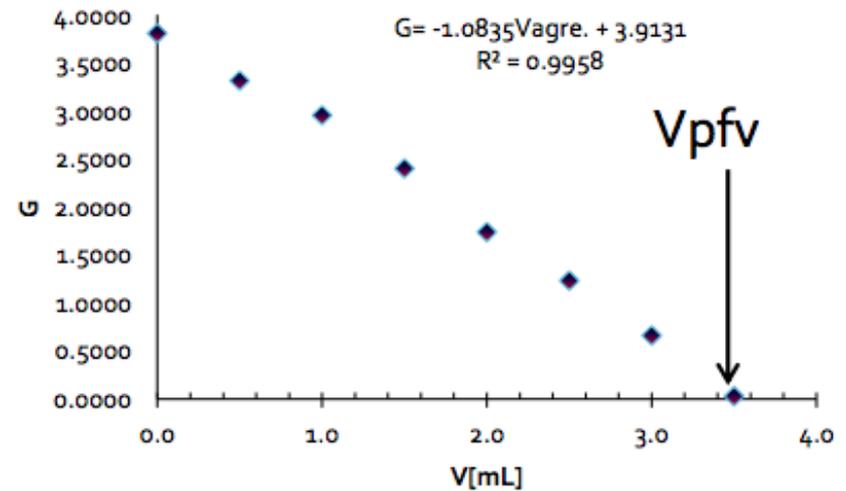
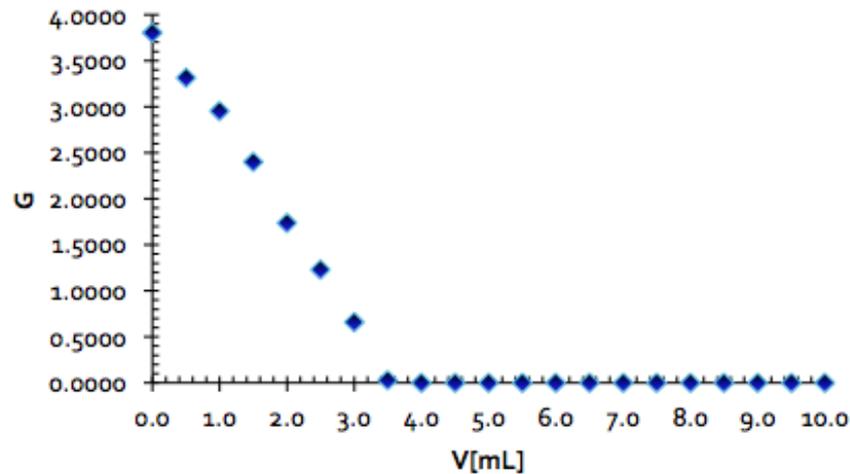
- $G = Y$  points to the entire left-hand side of the equation.
- $b$  points to the term  $(C_0 V_0 / C_{OH^-})$ .
- $m$  points to the slope of the line, indicated by a red arrow pointing downwards.
- $X$  points to the term  $V_{agre.}$ .

$[pH=f(v)]$  ,  $[F(v)=f(v)]$



—■— Valoracion   ♦ F(v), exp.   — F(v), corr.

# Función de Gran para los datos experimentales



*Planteamiento del sistema en estudio.*

En todos los casos un sistema amortiguado es aquel se comporta de acuerdo al siguiente esquema:



Van Slyke definió la *capacidad amortiguadora*,  $\beta$ , como “ la cantidad de base fuerte o ácido fuerte,  $fCo$ , que hay que adicionar a un litro de solución amortiguadora,  $BS$ , que provoca el cambio en una unidad de pH:

$$\beta = \left( \frac{dfCo}{dpH} \right)$$

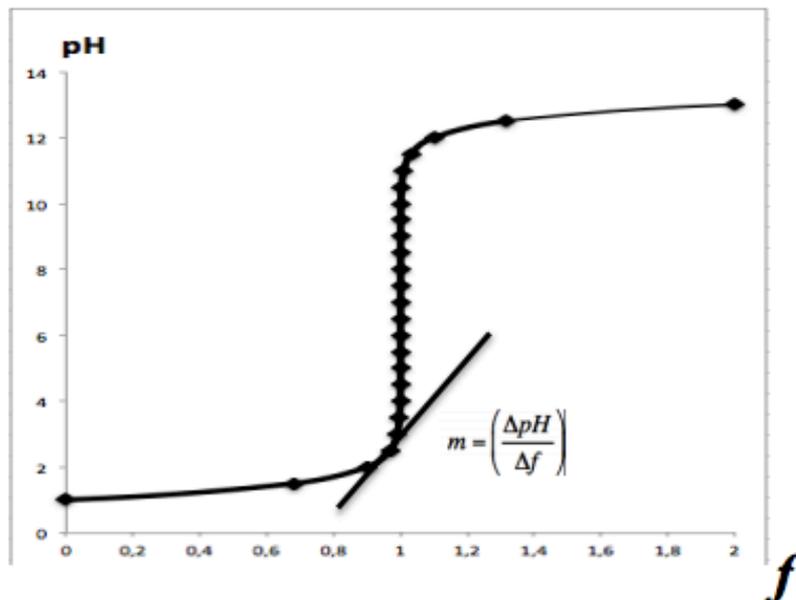
En una hoja de cálculo se obtiene la curva de monitoreo del pH en función de la fracción,  $\text{pH} = f(f)$  de NaOH,  $F_{\text{NaOH}} = fC_0$ , adicionada al ácido nivelado de formalidad  $F_{\text{HX}} = C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$  mostrada abajo:

De la gráfica obtenida se observan dos zonas amortiguadas. La pendiente de la línea tangente a la curva de monitoreo de pH, tiende a cero:

$$m = \left( \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta f} \right) \rightarrow 0$$

Van Slyke definió la *capacidad amortiguadora*,  $\beta$ , como “ la cantidad de base fuerte o ácido fuerte,  $fC_0$ , que hay que adicionar a un litro de solución amortiguadora, *BS*, que provoca el cambio en una unidad de pH:

$$\beta = \left( \frac{dfC_0}{dpH} \right)$$



Puede evaluarse la capacidad amortiguadora por derivación de la función  $f = f([H^+])$  a partir de:

$$f = 10^{-14 + pCo + pH} + 1 - 10^{pCo - pH}$$

y de  $[H^+] = f(pH) = -\log 10^{pH}$ .

$$f = \frac{K_w}{Co[H^+]} + 1 - \frac{[H^+]}{Co}$$

$$\left| \frac{df}{d[H^+]} = \frac{df}{d} \left( \frac{K_w}{Co[H^+]} + 1 - \frac{[H^+]}{Co} \right) = -\frac{[OH^-]}{Co[H^+]} - \frac{1}{Co} \right|$$

La derivada de la segunda función es:

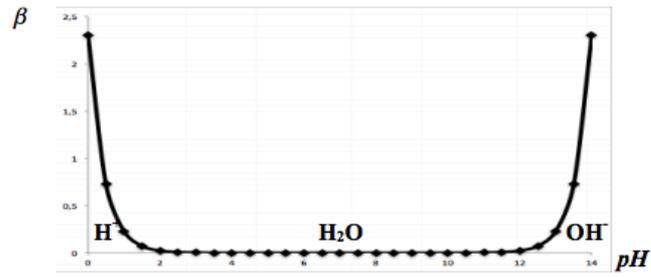
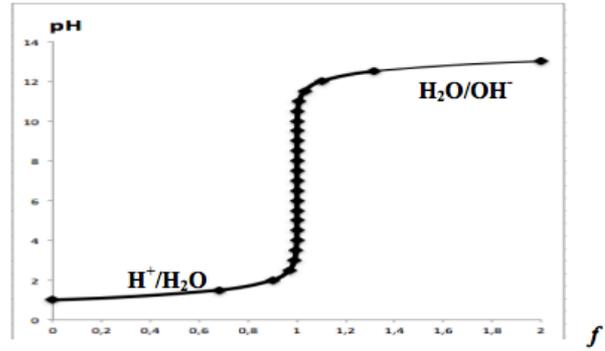
$$\frac{d[H^+]}{dpH} = \frac{d}{dpH} (10^{-pH}) = -2.3[H^+]$$

Por tanto en cadena se tiene:

$$\left( \frac{df}{d[H^+]} \right) \left( \frac{d[H^+]}{dpH} \right) = \left( -\frac{[OH^-]}{Co[H^+]} - \frac{1}{Co} \right) (-2.3[H^+])$$

De tal manera que la ecuación de Van Slyke para la capacidad amortiguadora de ácidos y bases niveladas queda de la siguiente forma:

$$\left| \beta = \frac{dfCo}{dpH} = 2.3[[H^+] + [OH^-]] \right|$$



Comparativamente:

D

$\beta$

