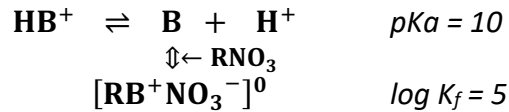


QUÍMICA ANALÍTICA II.

Documento de apoyo. Acidez-complejos. Curva de titulación teórica de un ácido débil del tipo  $HB^+/B$  en medio complejante.

Dr. Alejandro BAEZA.

Se propone el siguiente esquema de reacción:



A) Se titula volumétricamente un volumen  $V_0 = 1$  mL de una disolución  $F_{HBCl} = C_0 = 0.1$  mol/L, por adiciones de alícuotas  $v$  de  $F_{NaOH} = C_0$ . Se monitoriza el pH durante la operación analítica. Se propone generar el polinomio correspondiente  $pH = f(v)$ .

I/ Polinomio completo  $pH = f(v)$ .

A) Sin medio complejante. La ecuación del balance de electroneutralidad

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

sustituyendo las variables correspondientes tomando en cuenta el efecto de dilución:

$$\frac{C_0 V_0 \Phi_{HB}}{(V_0 + v)} + \frac{v C_{OH}}{(V_0 + v)} + 10^{-pH} = 10^{-14+pH} + \frac{C_0 V_0}{(V_0 + v)}$$

Para facilitar la obtención de la gráfica correspondiente se propone cambiar la funcionalidad de las variables y despejar  $v = f(pH)$ :

$$C_0 V_0 \Phi_{HB} + v C_{OH} + (V_0 + v) 10^{-pH} = (V_0 + v) 10^{-14+pH} + C_0 V_0$$

$$C_0 V_0 \Phi_{HB} + v C_{OH} + V_0 10^{-pH} + v 10^{-pH} = V_0 10^{-14+pH} + (v) 10^{-14+pH} + C_0 V_0$$

$$(v) C_{OH} - (v) 10^{-14+pH} + (v) 10^{-pH} = V_0 10^{-14+pH} - V_0 10^{-pH} - C_0 V_0 \Phi_{HB} + C_0 V_0$$

$$(v) [C_{OH} - 10^{-14+pH} + 10^{-pH}] = V_0 [10^{-14+pH} - 10^{-pH} - C_0 \Phi_{HB} + C_0]$$

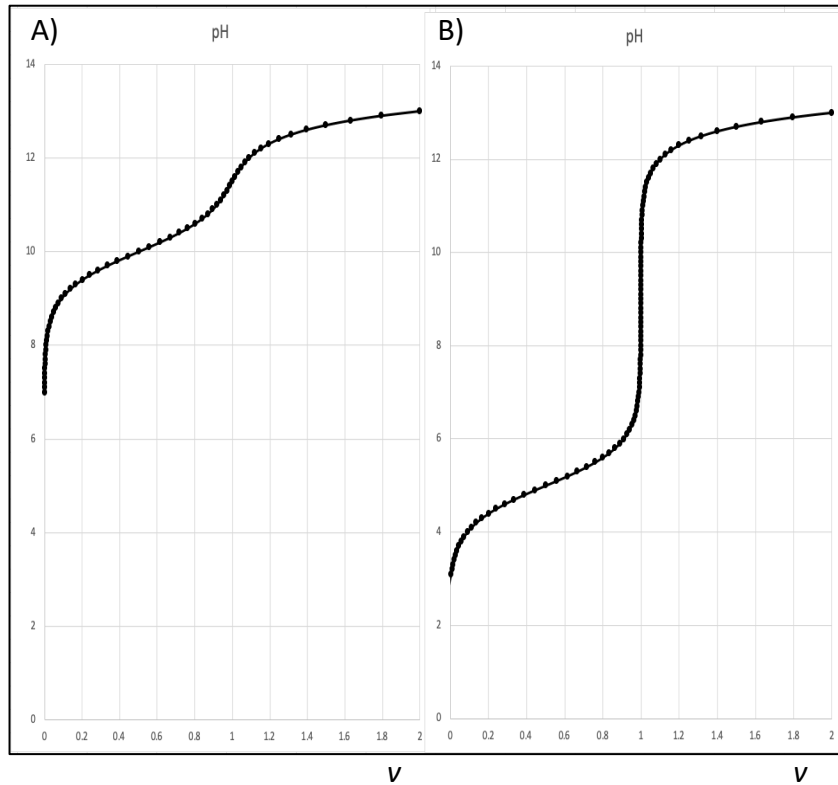
$$(v) = \frac{V_0 [10^{-14+pH} - 10^{-pH} - C_0 \Phi_{HB} + C_0]}{[C_{OH} - 10^{-14+pH} + 10^{-pH}]}; \text{ para } \Phi_{HB} = [1 + 10^{-pK_a+pH}]^{-1}, pK_a = 10.$$

B) En medio complejante:  $F_{RNO_3} = 1.1$  M,

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

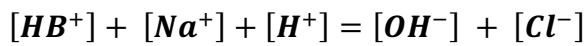
$$(v) = \frac{V_0 [10^{-14+pH} - 10^{-pH} - C_0 \Phi_{HB}' + C_0]}{[C_{OH} - 10^{-14+pH} + 10^{-pH}]}; \text{ para } \Phi_{HB}' = [1 + 10^{-pK_a'+pH}]^{-1}, pK_a' = 5.$$

Las siguientes figuras muestran las curvas de titulación teóricas A) sin complejante, B) con complejante 1 mol/L.



I/ Polinomio completo en función del parámetro adimensional de operación analítica,  $f = \frac{n_{agr}}{n_o}$ ,  $pH = f(f)$ :

A) Sin medio complejante. La ecuación del balance de electroneutralidad



$$\Phi_{HB}Co + fCo + [H^+] = \frac{Kw}{[H^+]} + Co$$

$$fCo = \frac{Kw}{[H^+]} - [H^+] + Co - \Phi_{HB}Co$$

$$f = \frac{\frac{Kw}{[H^+]} - [H^+] + Co - \Phi_{HB}Co}{Co}$$

$$f = \frac{10^{pH-pKw} - 10^{-pH} + Co - \left[ \frac{Co}{1+10^{-pKa+pH}} \right]}{Co}, \text{ para } pKa = 10$$

B) En medio complejante:  $F_{\text{RNO}_3} = 1.1 \text{ M}$ ,

$$f = \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_w} - 10^{-\text{pH}} + C_o \left[ \frac{C_o}{1 + 10^{-\text{p}K_a' + \text{pH}}} \right]}{C_o}; \quad \text{para } \text{p}K_a' = 5$$

Las siguientes figuras muestran las curvas de titulación teóricas en función de  $f$ , A) sin complejante, B) con complejante 1 mol/L.

