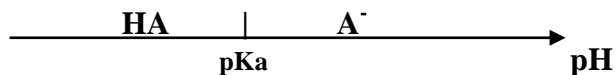


El DUPE anterior se combina con el diagrama unidimensional de zonas de predominio DUZP para el par ácido-base:



Análisis por zonas de predominio.

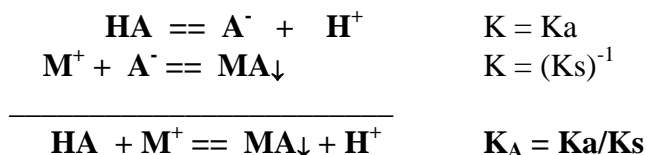
Para valores de $pM \gg pM_{\downarrow}$ predomina el equilibrio de disociación del ácido:



En condiciones estándar se tiene:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \\ [\text{H}^+] &= K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \\ \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \text{p}K_a + \log \frac{1M}{1M} \\ \text{pH} &= \text{p}K_a \end{aligned}$$

Para valores de $pM \ll pM_{\downarrow}$ predomina simultáneamente el equilibrio de disociación del ácido y de formación de fase condensada:

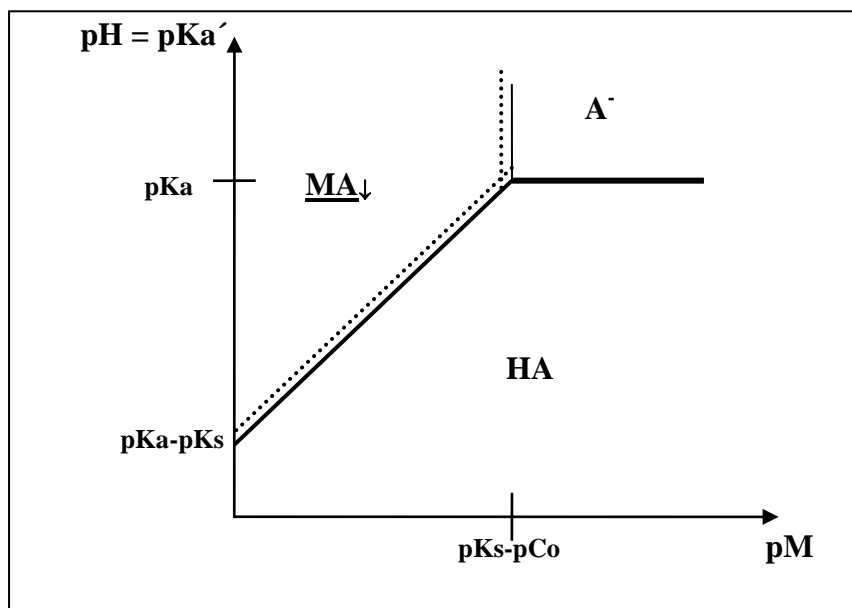


En condiciones estándar se tiene:

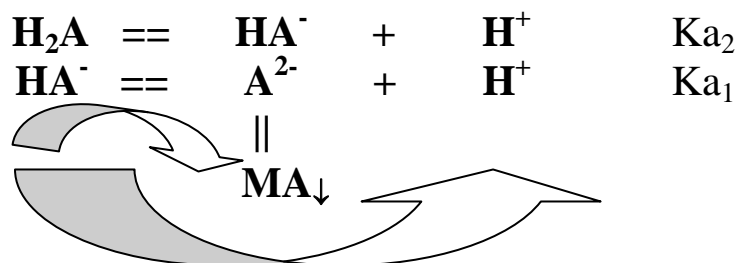
$$\begin{aligned} K_A &= \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}][\text{M}^+]} = \frac{K_a}{K_s} \\ [\text{H}^+] &= \left(\frac{K_a}{K_s} \right) [\text{HA}][\text{M}^+] \\ \text{pH} &= \text{p}K_a - \text{p}K_s + \text{p}M + \log \frac{1}{[\text{HA}]} = \text{p}K_a - \text{p}K_s + \text{p}M + \log \frac{1}{1M} \\ \text{pH} &= \text{p}K_a - \text{p}K_s + \text{p}M = \text{p}K_a' \end{aligned}$$

donde pK_a' es la constante *monocondicional* de acidez.

El diagrama bidimensional de predominio de estado, *DPE*, queda de la siguiente manera:



Para un ácido diprótico:



En principio el diagrama *DPE* se construye con las siguientes ecuaciones lineales:

$$pM \gg pM_{\downarrow}$$

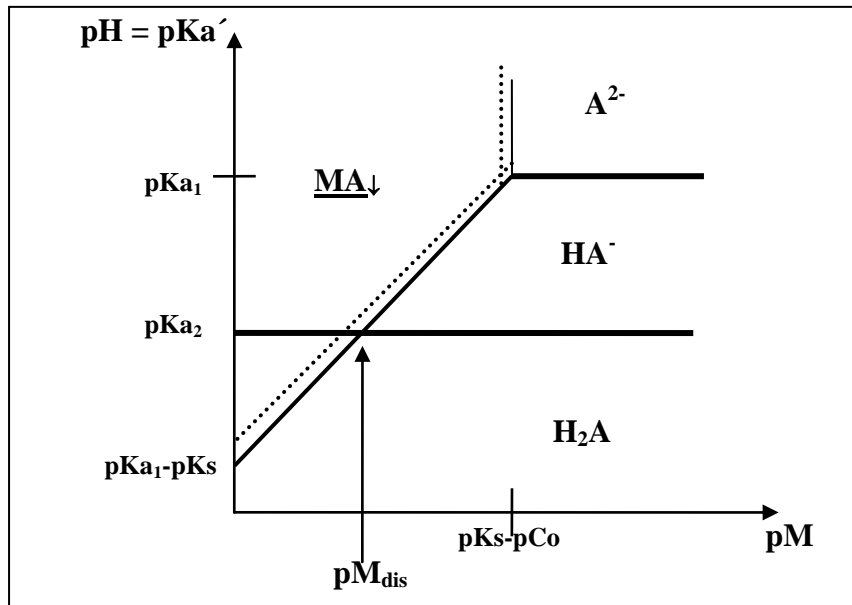
$$\begin{array}{l}
 \text{pH} = \text{p}K_{a1} \\
 \text{pH} = \text{p}K_{a2}
 \end{array}$$

$$pM \gg pM_{\downarrow}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{pH} = \text{p}K_{a1} - \text{p}K_s + \text{p}M \\
 \text{pH} = \text{p}K_{a2}
 \end{array}$$

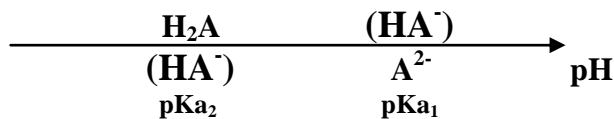
En principio el pK_{a2} no se altera ya que ni el anfolito HA^- y el poliacido H_2A precipitan.

El diagrama queda de la siguiente manera:

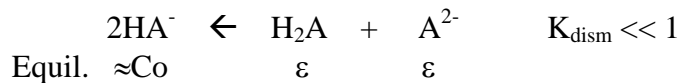


Del diagrama anterior se observa que a partir de un cierto valor de pM, marcado como pM_{dis} , la reactividad del anfolito se invierte como se muestra en las siguientes *escalas de reactividad*:

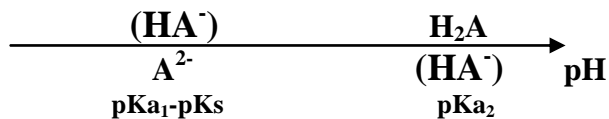
Para $pM \gg pM_{dis}$:



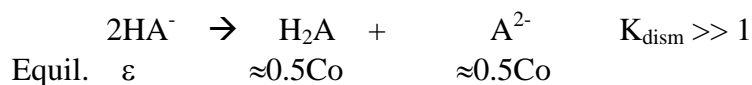
el anfolito HA^- es estable, dismuta o autoreacciona poco:

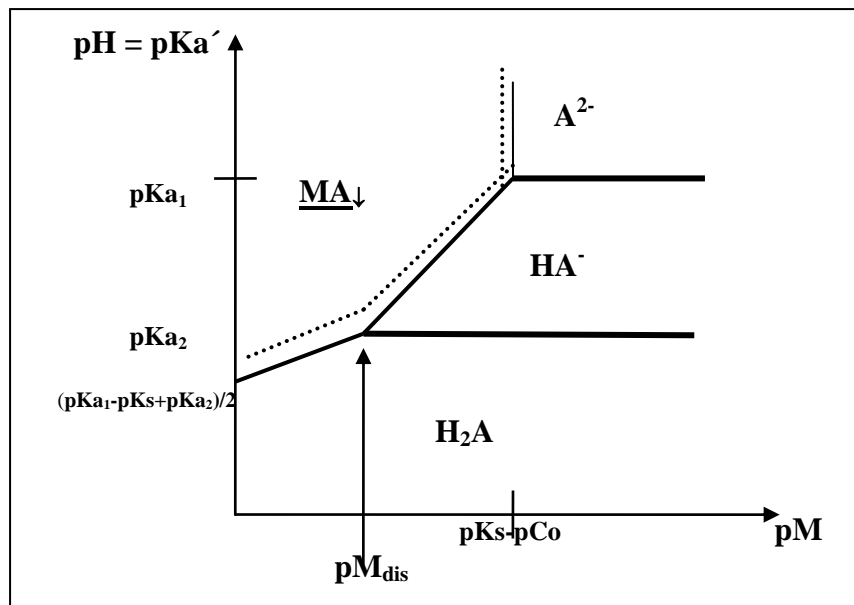


Para $pM \ll pM_{dis}$:



el anfolito HA^- es inestable, dismuta o autoreacciona mucho:





Curvas de titulación volumétrica en medio precipitante.

La influencia del medio precipitante sobre la fuerza relativa del ácido puede utilizarse para diseñar operaciones analíticas de titulación toda vez que la precipitación de la base aumenta la fuerza del ácido y por consecuencia la cuantitatividad de la reacción operativa de titulación.

A modo de ejemplo se muestran las curvas de titulación teóricas de una alícuota V_0 de una disolución de un ácido de formalidad $F_{HA} = C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ por adiciones de NaOH de formalidad $F_{NaOH} = C_{OH} = C_0$.

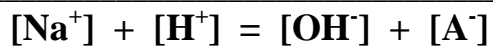
a) Cálculo formal a partir del balance de electroneutralidad.

En ausencia de precipitante:

El balance de electroneutralidad es el siguiente:

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

En esta estrategia de cálculo cada término del balance se expresa en función de las variables experimentales $[H^+] = 10^{-pH}$ y $v_{agregado}$. Para evitar la resolución del polinomio resultante $pH=f(v)$, es conveniente utilizar la función en la forma $v = f(pH)$:

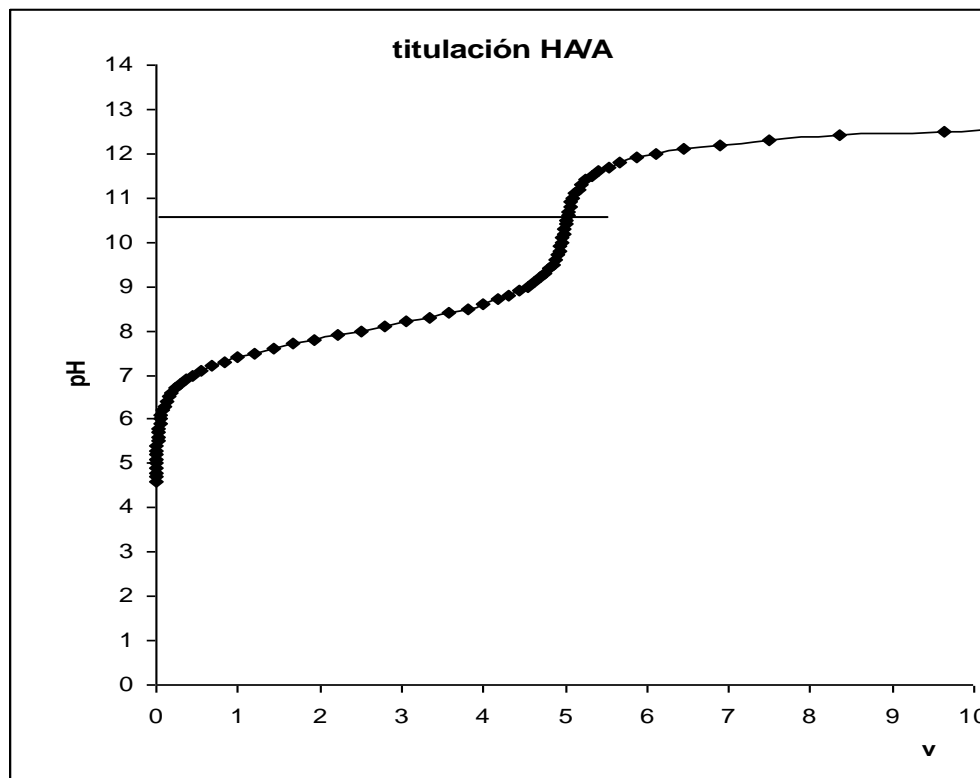


$$\frac{vC_{\text{OH}^-}}{V_0 + v} + [\text{H}^+] = \left[\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right] + \frac{\Phi_A C_0 V_0}{V_0 + v}$$

$$v = \frac{-V_0[\text{H}^+] + \left[\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right] V_0 + \Phi_A C_0 V_0}{C_{\text{OH}^-} + [\text{H}^+] - \left[\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right]}$$

$$v = \frac{V_0 \left[(10^{\text{pH}-14} - 10^{-\text{pH}}) + [1 + 10^{\text{pK}_a-\text{pH}}]^{-1} C_0 \right]}{C_{\text{OH}^-} + 10^{-\text{pH}} - 10^{-14+\text{pH}}}$$

La siguiente gráfica muestra la curva de titulación teórica obtenida en una hoja de cálculo para un ácido débil de $\text{pK}_a = 8.0$, $C_{\text{OH}^-} = C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$.



En presencia de precipitante $F_{ML} = 1 \text{ mol/L}$:

El balance de electroneutralidad es el siguiente:

$$[\text{Na}^+] + [\text{M}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{L}^-]$$

$$[\text{Na}^+] + (F_{ML} - C_o) + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + F_{ML}$$

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

Ya que la concentración de $[\text{A}^-]$ depende simultáneamente del equilibrio de solubilidad y de acidez:



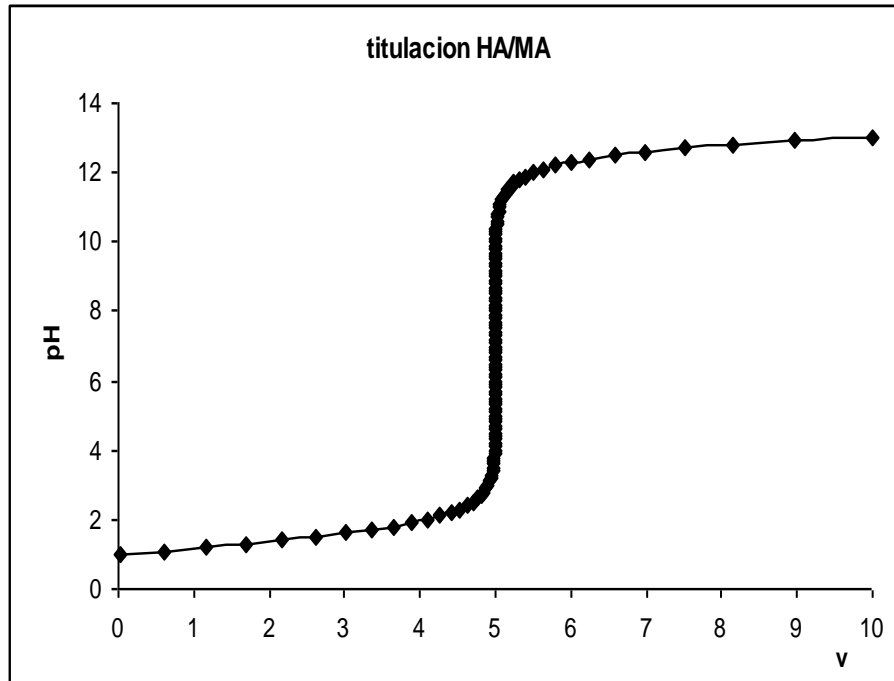
A pM = 0

$$\begin{aligned} [\text{A}^-] &= [\text{A}^-] + [\text{HA}] \\ [\text{A}^-] &= [\text{A}^-] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right] \\ K_s' &= [\text{A}^-] [\text{M}^+] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right] = K_s \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right] \\ K_s \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right] &= [\text{A}^-] [\text{M}^+] \\ [\text{A}^-] &= \frac{K_s [\text{H}^+]}{K_a (1M)} = \frac{K_s [\text{H}^+]}{K_a} \end{aligned}$$

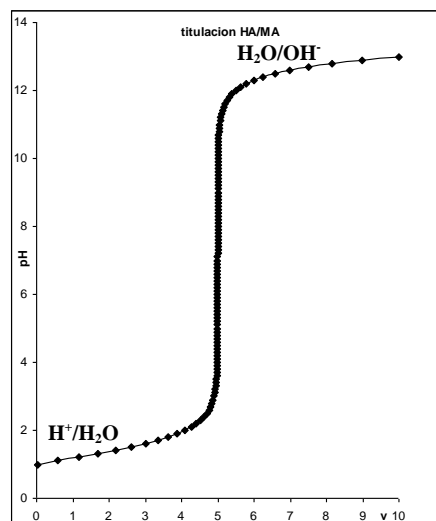
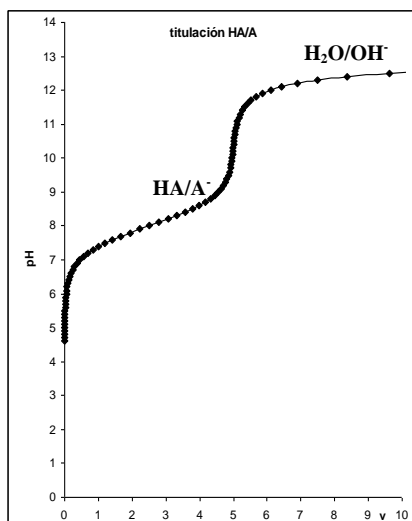
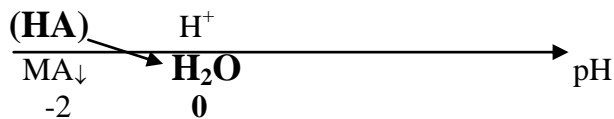
El balance de electroneutralidad queda ya explícitamente para volumen agregado:

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] - C_o + [\text{H}^+] &= [\text{OH}^-] + \frac{K_s}{K_a} [\text{H}^+] \\ \frac{v C_{OH}}{V_o + v} + [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{C_o V_o}{V_o + v} + \frac{K_s}{K_a} [\text{H}^+] \\ v &= \frac{\frac{K_w}{[\text{H}^+]} V_o + C_o V_o + \frac{K_s}{K_a} V_o [\text{H}^+] - V_o [\text{H}^+]}{C_{OH} + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - \frac{K_s}{K_a} [\text{H}^+]}} = \frac{V_o (10^{-14+pH} + C_o + 10^{-pK_s+pK_a-pH} - 10^{-pH})}{C_o + 10^{-pH} - 10^{-pK_s+pK_a-pH}} \end{aligned}$$

La siguiente gráfica muestra la curva de titulación teórica obtenida en una hoja de cálculo para un ácido débil de $pK_a = 8.0$, $pK_s = 10$, $C_{OH} = C_o = 0.1 \text{ mol/L}$.



Se corrobora el efecto nivelador del equilibrio simultáneo de precipitación de la base conjugada ya que el valor de $pK_a' = -2$ a $pM = 0$:



b) Cálculo con base a polinomios reducidos y zonas de predominio de especies:

En ausencia de precipitante:

Para este método de cálculo es conveniente fragmentar el proceso de titulación en cuatro etapas expresadas en una tabla de variación de especies en función de la concentración analítica del analito $F_{HA} = Co$ y de la fracción de reactivo titulante agregado con respecto a Co (i.e. del parámetro adimensional de operación analítica de titulación, f):

$$f = \frac{n_{agregado}}{n_o} = \left(\frac{C_{OH}}{CoVo} \right)_v$$

Reacción operativa de titulación y tabla de variación de especies:

	HA	=====	A ⁻ + H ⁺	Ka
	H ⁺ + OH ⁻	=====	H ₂ O	(K _w) ⁻¹
	HA + OH ⁻	=====	A ⁻ + H ₂ O	K _{reac} = Ka/K _w = 10 ⁶
In	Co			
Agr.	fCo			
a.p.eq.				
0 < f < 1	Co(1-f)	ε ₁	fCo	
p.e.q				
f = 1	ε ₂	ε ₂	Co	
d.p.eq.				
f > 1	ε ₃	Co(f-1)	Co	

Calculo del pH = f(f) por etapas:

Para $f = 0$, se tiene una disolución de un ácido no-nivelado que esta disociado débilmente ya que $\log(Ka/Co) \ll -2$. Del balance de electroneutralidad, de masa y de Ka, se llega a una ecuación general que se simplifica a un polinomio reducido de primer grado:

$$[H^+] = (Ka) \left[\frac{Co - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] - [OH^-]} \right]$$

$$[H^+] \approx \frac{KaCo}{[H^+]}$$

$$pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{2} \log Co$$

$$pH = \frac{1}{2} (8) - \frac{1}{2} \log(10^{-1}) = 4.5$$

Para $0 < f < 1$, se tiene una disolución de un par conjugado ácido-base. Del balance de electroneutralidad, de masa y de K_a , se llega a una ecuación general que se simplifica a un polinomio reducido de primer grado:

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

$$[H^+] \approx \frac{KaCo(1-f)}{fCo}$$

$$pH = pKa + \log \frac{f}{1-f}$$

$$pH = (8) + \log \frac{f}{1-f}$$

Para $f=1$, se tiene una disolución de una base no-nivelada que se hidroliza débilmente. Del balance de electroneutralidad, de masa y de K_a , se llega a una ecuación general que se simplifica a un polinomio reducido de primer grado:

$$[H^+] = (K_a) \left[\frac{[OH^-] - [H^+]}{Co + [H^+] - [OH^-]} \right]$$

$$[H^+] \approx \frac{KaK_w}{[H^+]Co}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pKa + \frac{1}{2}\log Co$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(8) + \frac{1}{2}\log(10^{-1}) = 10.5$$

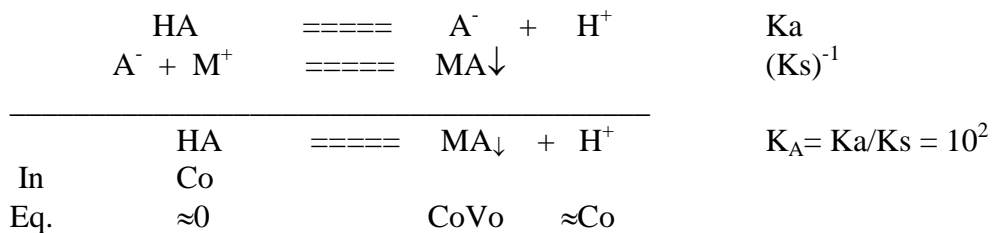
Para $f > 1$, se tiene una disolución de una base no-nivelada que se hidroliza débilmente, en presencia de NaOH (base nivelada) la cual predomina en la imposición el pH:

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

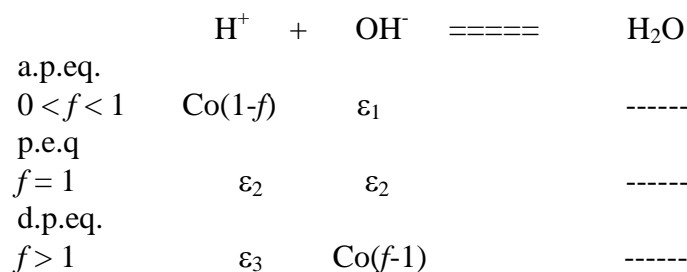
$$pH = (14) + \log[Co(f-1)]$$

En presencia de precipitante:

A pM = 0 y desde un inicio, $f = 0$, el ácido se disocia prácticamente todo desde un inicio:



Reacción operativa de titulación y tabla de variación de especies:



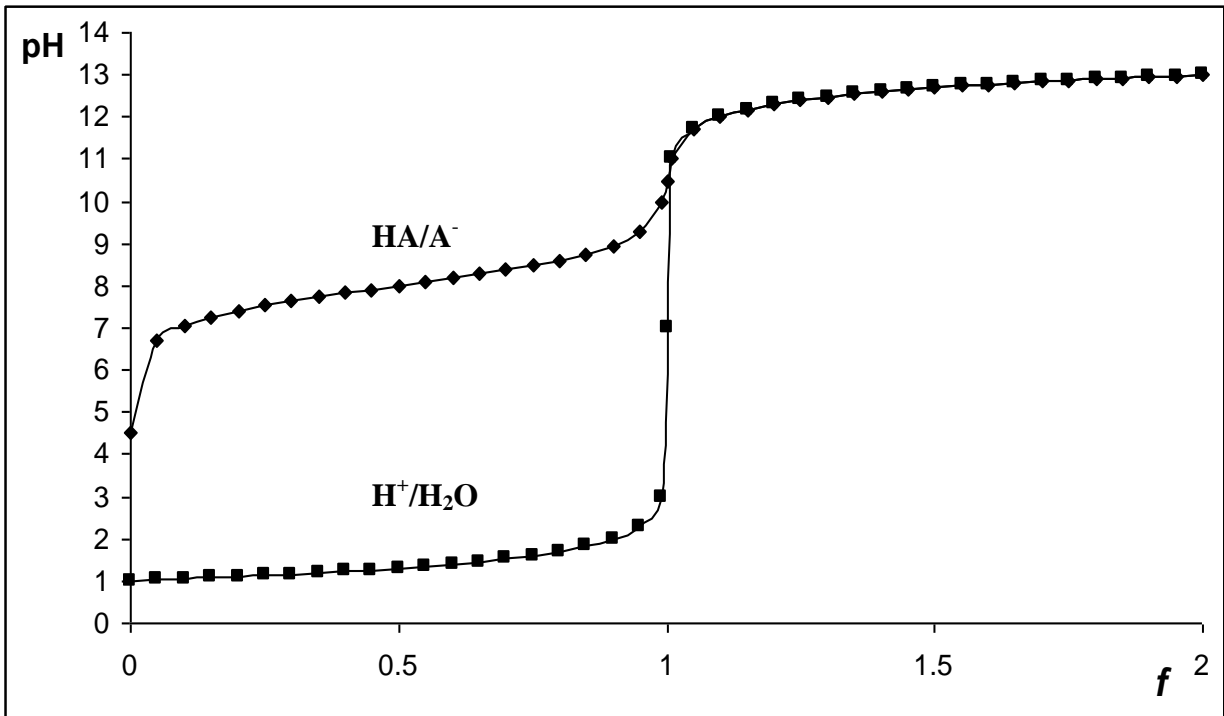
El pH durante la titulación esta dado por las variaciones de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$:

$f = 0$	$\text{pH} = -\log \text{Co} = 1$
$0 < f < 1$	$\text{pH} = -\log [\text{Co}(1-f)]$
$f = 1$	$\text{pH} = -\log \varepsilon_2 = -\log(\text{Kw})^{1/2} = 7$
$f > 1$	$\text{pH} = 14 + \log [\text{Co}(f-1)]$

La figura siguiente muestra las curvas de titulación teóricas para el mismo ejemplo:

Co = 0.1 mol/L, pKa_{HA/A} = 8.0; pKs_{MA↓} = 8.0

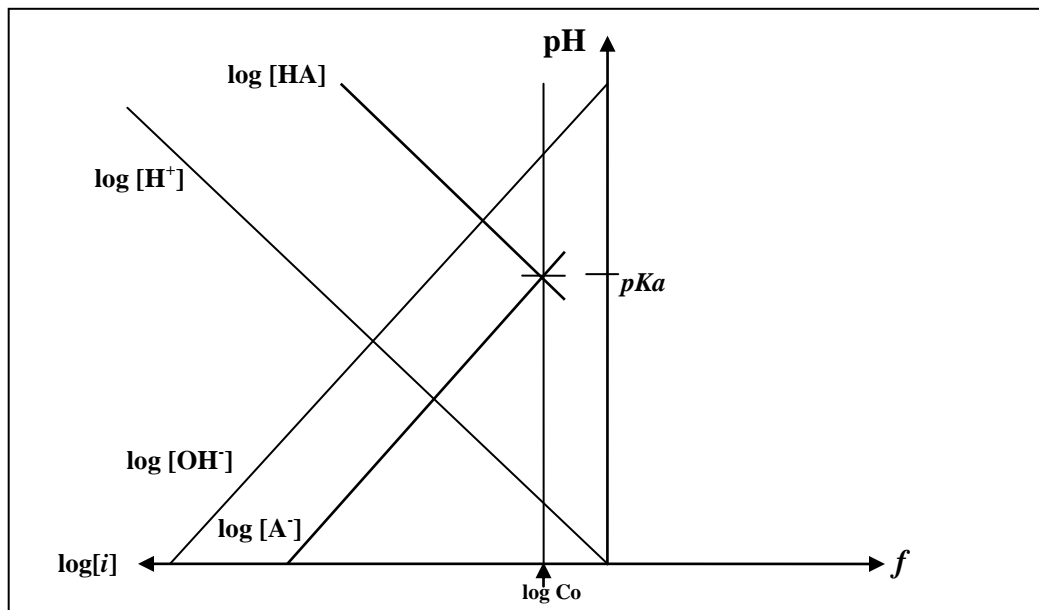
Se corrobora el efecto nivelador del equilibrio colateral de precipitación de la base conjugada.



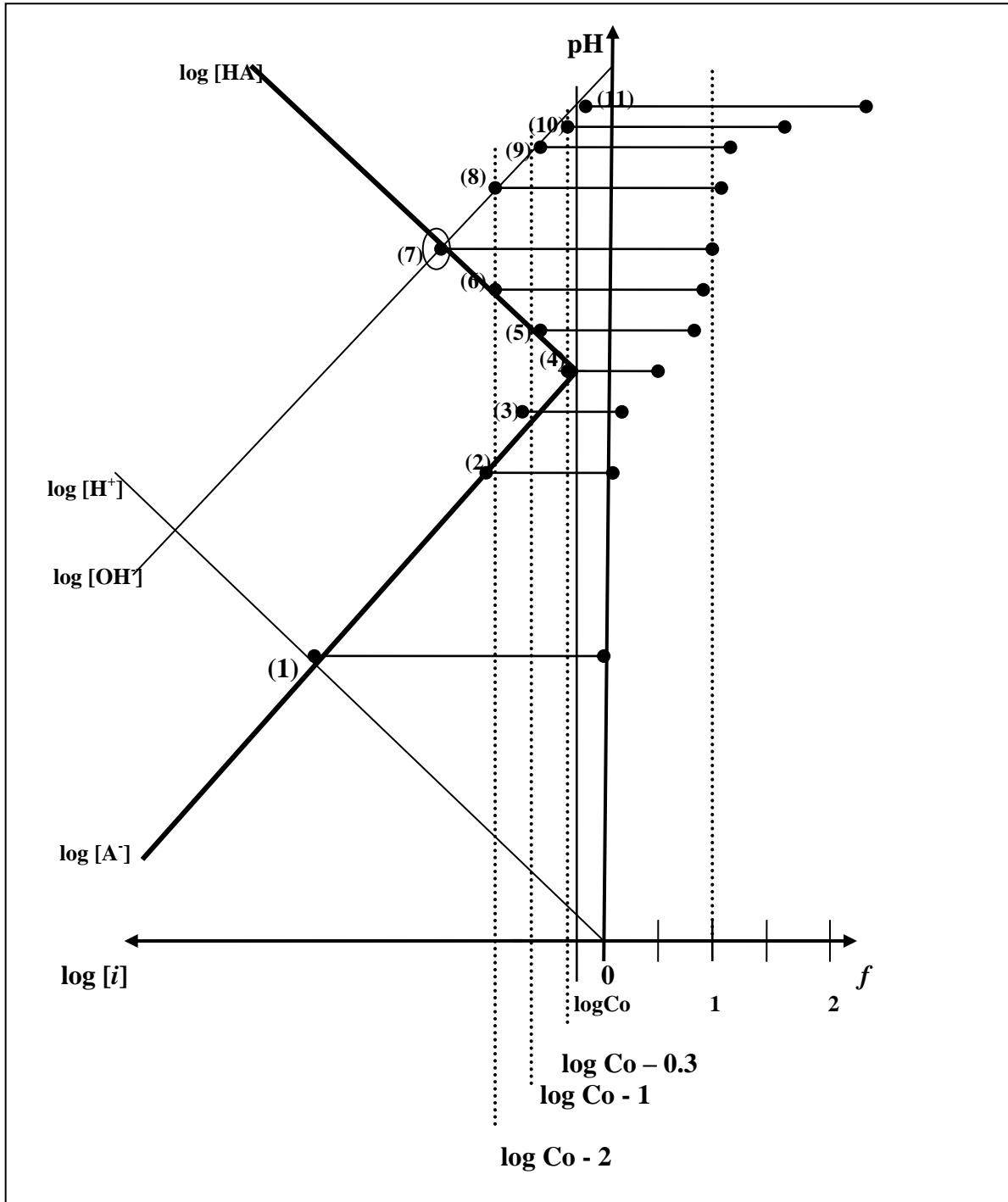
c) Cálculo con base a los diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas

En ausencia de precipitante:

Se traza el diagrama acoplado para las especies⁽¹⁾: $\log [H^+] = f(pH)$; $\log [OH^-] = f(pH)$; $\log [A^-] = f(pH)$; $\log [HA] = f(pH)$. Las rectas que definen sendas funciones se muestran abajo:



En el diagrama siguiente se indican las coordenadas más usadas para predecir rápidamente la curva de titulación teórica en ausencia de precipitante:



La condición de equilibrio en cada punto esta dada por las siguientes coordenadas:

- (1) $f = 0$; $\log [A^-] = \log [H^+] = \log (\alpha Co)$
- (2) $f = 0.01$; $\log [A^-] = \log (fCo) = \log Co - 2$
- (3) $f = 0.1$; $\log [A^-] = \log Co - 1$
- (4) $f = 0.5$; $\log [A^-] = \log Co - 0.3$
- (5) $f = 0.9$; $\log [HA] = \log [Co(1-f)] = \log Co - 1$
- (6) $f = 0.99$; $\log [HA] = \log Co - 2$
- (7) $f = 1.0$; $\log [HA] = \log [OH^-] = \log (\beta Co)$
- (8) $f = 1.01$; $\log [OH^-] = \log [Co(f-1)] = \log Co - 2$
- (9) $f = 1.1$; $\log [OH^-] = \log Co - 1$
- (10) $f = 1.5$; $\log [OH^-] = \log Co - 0.3$
- (11) $f = 2.0$; $\log [OH^-] = \log Co$

En presencia de precipitante:

Se traza el diagrama acoplado para las especies $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HA]$ y $[A^-]$:

$\log [HA] = f(pH)_{pM=0}$:

$$K_A = \frac{[H^+]}{[HA][M^+]} = \frac{K_a}{K_s}$$

$$[H^+] = \left(\frac{K_a}{K_s}\right)[HA][M^+]$$

$$pH = pK_a - pK_s + pM + \log \frac{1}{[HA]}$$

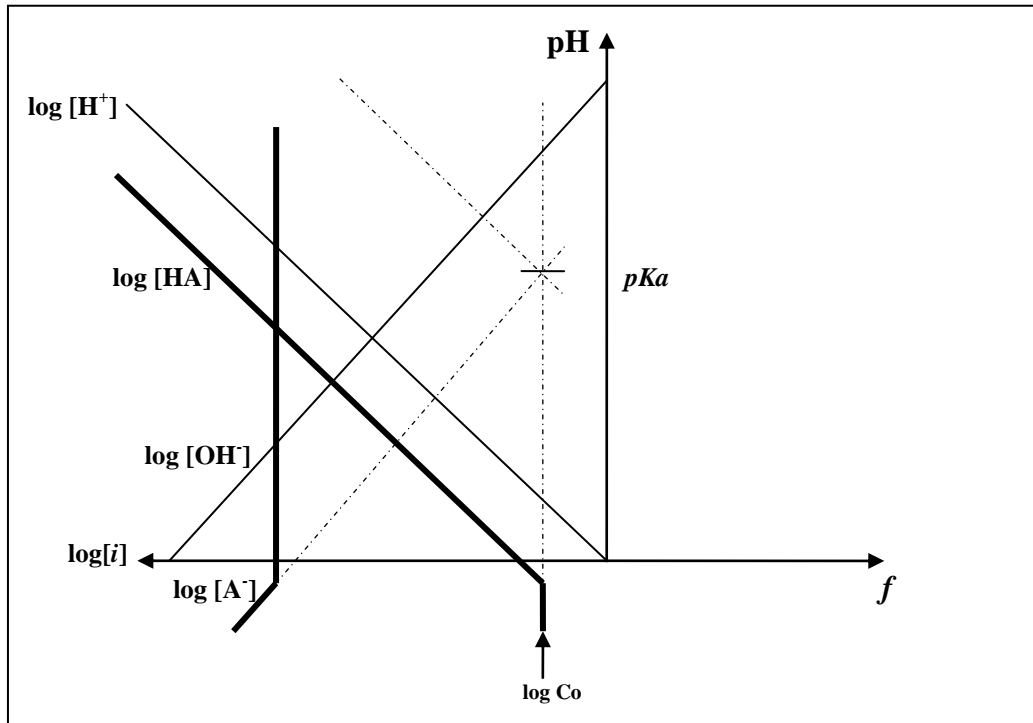
$$\log [HA] = pK_s - pK_a - pM + pH = -2 + pH$$

$\log [A^-] = f(pH)_{pM=0}$:

$$K_s = [M^+][A^-] = (1M)[A^-]$$

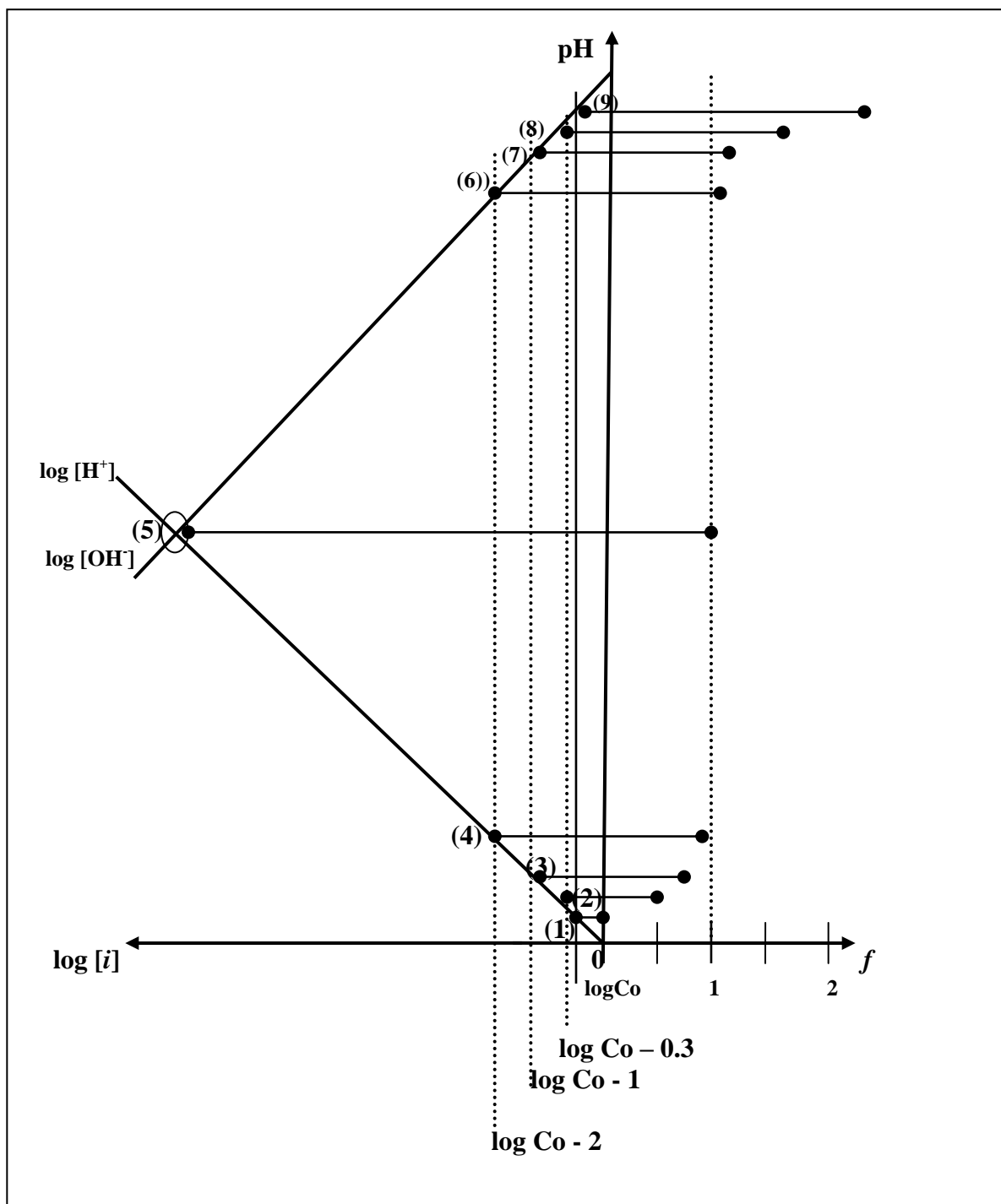
$$\log [A^-] = -10$$

Se muestran adicionalmente las líneas punteadas correspondientes al *medio homogéneo*:



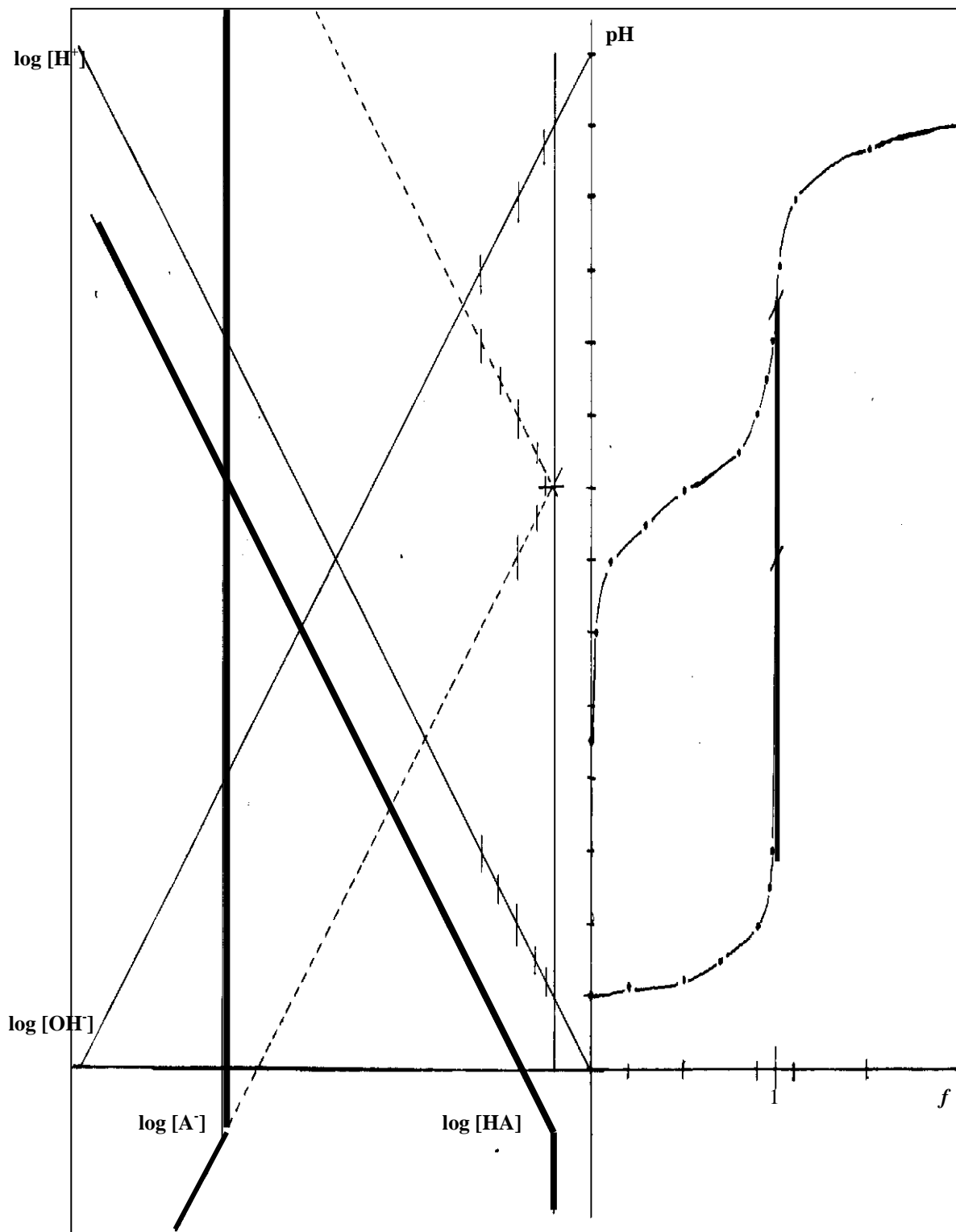
En el diagrama siguiente se indican las coordenadas más usadas para predecir rápidamente la curva de titulación teórica en ausencia de precipitante:

- | | | |
|-----|-------------|----------------------------------------------|
| (1) | $f = 0;$ | $\log [H^+] = \log Co$ |
| (2) | $f = 0.5;$ | $\log [H^+] = \log Co - 0.3$ |
| (3) | $f = 0.9;$ | $\log [H^+] = \log [Co(1-f)] = \log Co - 1$ |
| (4) | $f = 0.99;$ | $\log [H^+] = \log Co - 2$ |
| (5) | $f = 1.0;$ | $\log [H^+] = \log [OH^-] = -7$ |
| (6) | $f = 1.01;$ | $\log [OH^-] = \log [Co(f-1)] = \log Co - 2$ |
| (7) | $f = 1.1;$ | $\log [OH^-] = \log Co - 1$ |
| (8) | $f = 1.5;$ | $\log [OH^-] = \log Co - 0.3$ |
| (9) | $f = 2.0;$ | $\log [OH^-] = \log Co$ |



La condición de equilibrio en cada punto esta dada por las siguientes coordenadas:

A partir de sendos diagramas se generan las curvas de titulación teóricas. Se muestran en líneas punteadas las gráficas correspondientes al medio homogéneo.



Bibliografía

- 1) Gastón Charlot,
“Curso de Química Analítica General”
Tomo I. Soluciones acuosas y no acuosas.
2ª. Edición
Toray Masson
1975.
- 2) Gastón Charlot,
“Curso de Química Analítica General”
Tomo III. Ejercicios. Equilibrios en medio homogéneo, equilibrios heterogéneos, separaciones.
Toray Masson
1975.
- 3) Santiago Vicente Pérez
“Química de las Disoluciones: diagramas y cálculos gráficos”
Alhambra
1979.
- 4) P. Morlaës et J.-C. Morlaës
“Les Solutions Aqueuses”
Classes Préparatoires et Université. Exorcices avec solutions.
Librairie Vuibert
1979.
- 5) Rebeca Mariana Sandoval Márquez
“Química Analítica. Curvas Potenciométricas de Titulación Ácido-base”
Universidad Nacional Autónoma de México
Editorial Porrúa, S.A.
1988.
- 6) M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer
“Chimie des Solutions”
Technique et Documentation Lavoisier
1990.
- 7) Gabriel Trejo, Alberto Rojas, Ma. Teresa Ramírez,
“Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico”
Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa.
1993.
- 8) Alejandro Baeza,
“Química Analítica: Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas”.
S. y G. Editores.
2006.