

QUÍMICA ANALÍTICA III.

2009-II

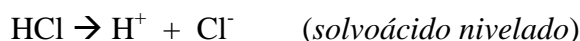
Documento de apoyo.

Disolventes no acuosos: Titulación de una mezcla de ácidos en medio etanólico

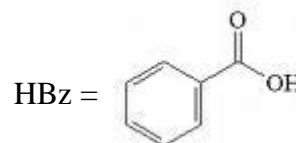
Dr. Alejandro Baeza, Q. Arturo García.

*Planteamiento del sistema en estudio**I/ Predicción teórica:*

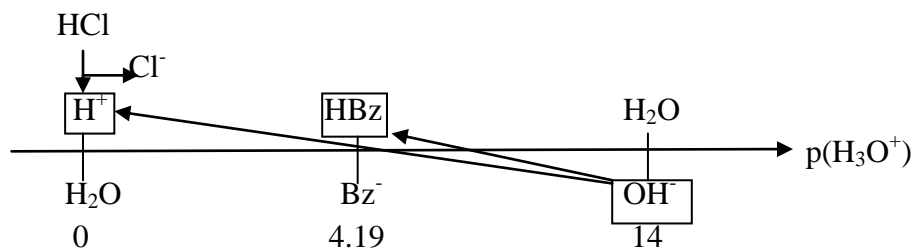
En medio acuoso la valoración titulométrica de una mezcla de HCl y ácido benzoico, HBz, no está bien resuelta. En este documento se ilustra el cambio de disolvente para resolver la titulación de esta mezcla. En medio acuoso se conoce la siguiente información:

En H₂O:

$$\text{pK}_i = 14 = \text{pK}_w$$



Las reacciones operativas de titulación que ocurren en agua son en condiciones *estándar*:



Primera reacción operativa de titulación:



Segunda reacción operativa de titulación:



Con esta información es posible la predicción teórica con las estrategias de cálculo más comúnmente usadas con base a sendas tablas de variación de especies en función de la concentración analítica de los ácidos, C_0 , el volumen de muestra, V_0 , la concentración analítica del titulante, C_t , y el volumen agregado, v .

- A) Resolución polinomial formal con base a la ecuación de electroneutralidad y Φ_i , (Modelo de Kolthoff):

Ecuación de electroneutralidad:

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

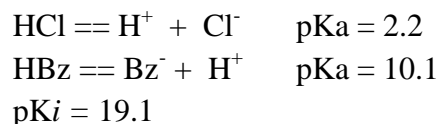
$$\frac{vC_t}{(V_o + v)} + 10^{-\text{pH}} = 10^{-14+\text{pH}} + \frac{\Phi_{\text{Bz}} C_o V_o}{(V_o + v)} + \frac{C_o V_o}{(V_o + v)}$$

Para $\Phi_{\text{Bz}} = [1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}}]^{-1}$.

Dado que calcular $[\text{H}^+]$ asignando valores a volumen agregado, v , requiere la resolución de un polinomio de grado elevado, es conveniente asignar valores de pH y evaluar v para $C_o = 0.01 \text{ mol/L}$, $V_o = 5 \text{ mL}$:

$$v = \frac{V_o(10^{\text{pH}-14} - 10^{-\text{pH}} + \Phi_{\text{Bz}} C_o - C_o)}{C_t - 10^{\text{pH}-14} + 10^{-\text{pH}}}$$

En el etanol, abreviado como EtOH se reportan los siguientes datos para los ácidos estudiados:



Si se usa el *liato* propio del disolvente como titulante, i.e. el etóxido de sodio, entonces la ecuación del balance de electroneutralidad queda de la siguiente manera:

$$[\text{Na}^+] + [\text{EtOH}_2^+] = [\text{EtO}^-] + [\text{Bz}^-] + [\text{Cl}^-]$$

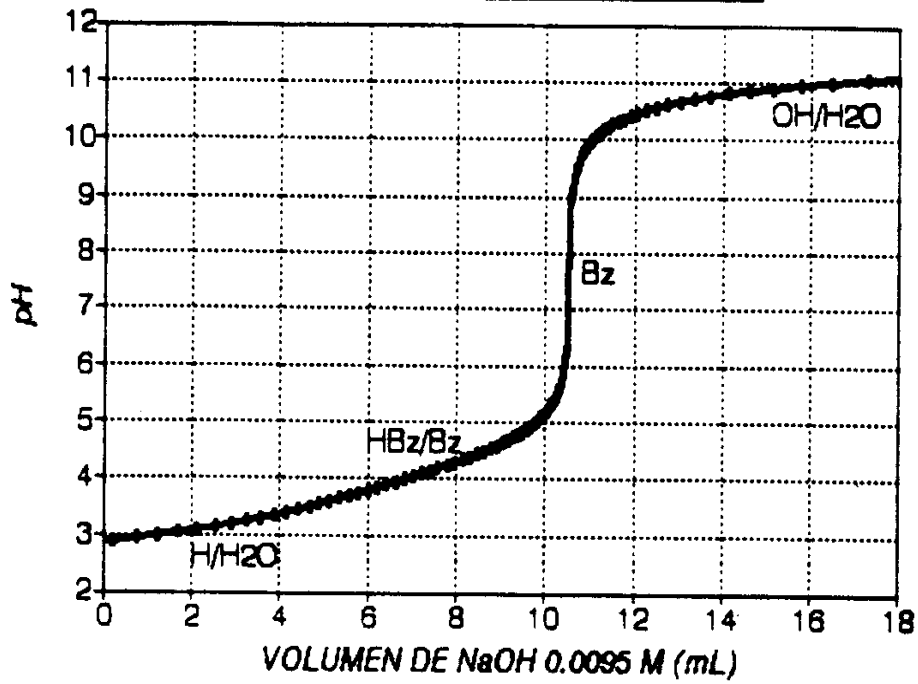
Expresando en función de $f = (v/V_o)$, y $C_o = C_t = 0.01 \text{ mol/L}$, entonces:

$$X = f = \Phi_{\text{Bz}} + \Phi_{\text{Cl}} + 10^{\text{pH}-17.1} - 10^{-2\text{pH}}$$

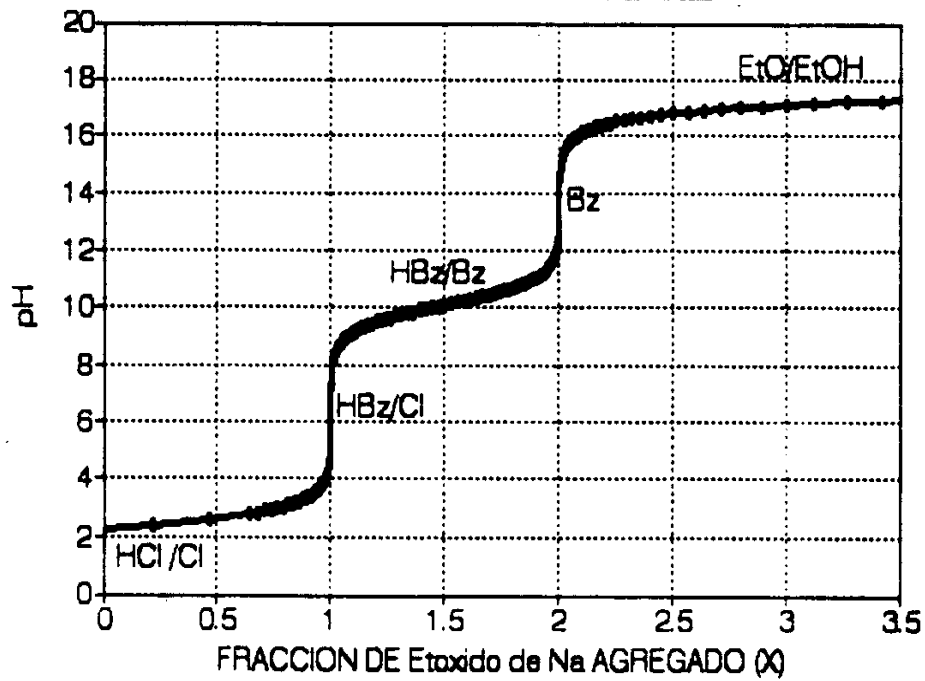
para $\Phi_{\text{Bz}} = [1 + 10^{10.1 - \text{pH}}]^{-1}$, $\Phi_{\text{Cl}} = [1 + 10^{2.2 - \text{pH}}]^{-1}$ y $\text{pH} = \text{p}(\text{EtOH}_2^+)$

En la página siguiente se muestran los gráficos obtenidos con sendas ecuaciones para las titulaciones de la mezcla de ácido clorhídrico C_o y ácido benzoico $C_o = 0.01 \text{ mol/L}$ en agua y en etanol:

CURVA TEORICA DE VALORACION DE UNA MEZCLA DE ACIDOS EN MEDIO ACUOSO



CURVA TEORICA DE VALORACION DE UNA MEZCLA DE ACIDOS EN ETANOL



B) Resolución con polinomios reducidos con base a las zonas de predominio de especies, (Modelo de Charlot):

En ambos disolventes se parte de los polinomios de tercer grado de Charlot para ambos disolventes moleculares disociantes:

$$[H^+] = Ka \frac{[Co(1-f) - [H^+] + [OH^-]]}{[fCo + [H^+] - [OH^-]]} \quad \text{para } [H^+] = [H_3O^+]$$

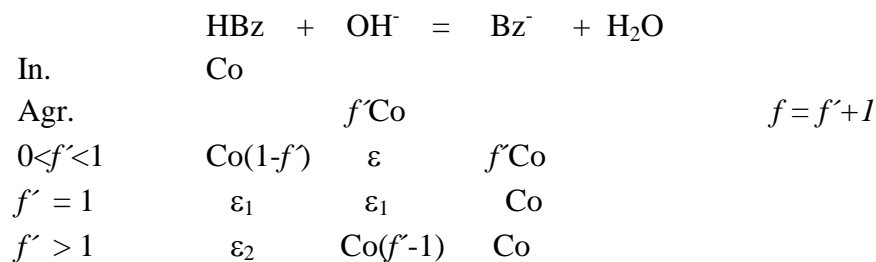
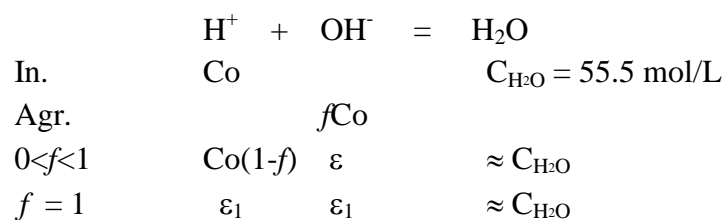
$$[H^+] = Ka \frac{[Co(1-f) - [H^+] + [EtO^-]]}{[fCo + [H^+] - [EtO^-]]} \quad \text{para } [H^+] = [EtOH_2^+]$$

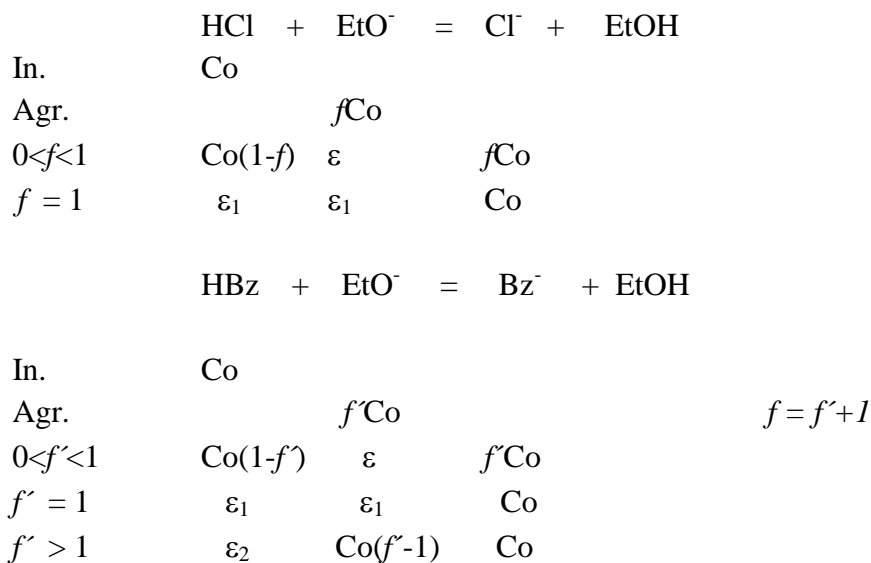
donde f es el *parámetro adimensional de operación analítica* definido para las operaciones analíticas de valoración titulométricas de la siguiente manera:

$$f = \frac{n_{agreg}}{n_0} = \frac{vC_t}{CoVo}$$

Las tablas de variación de especies predominantes durante las reacciones operativas de titulación son:

En agua:

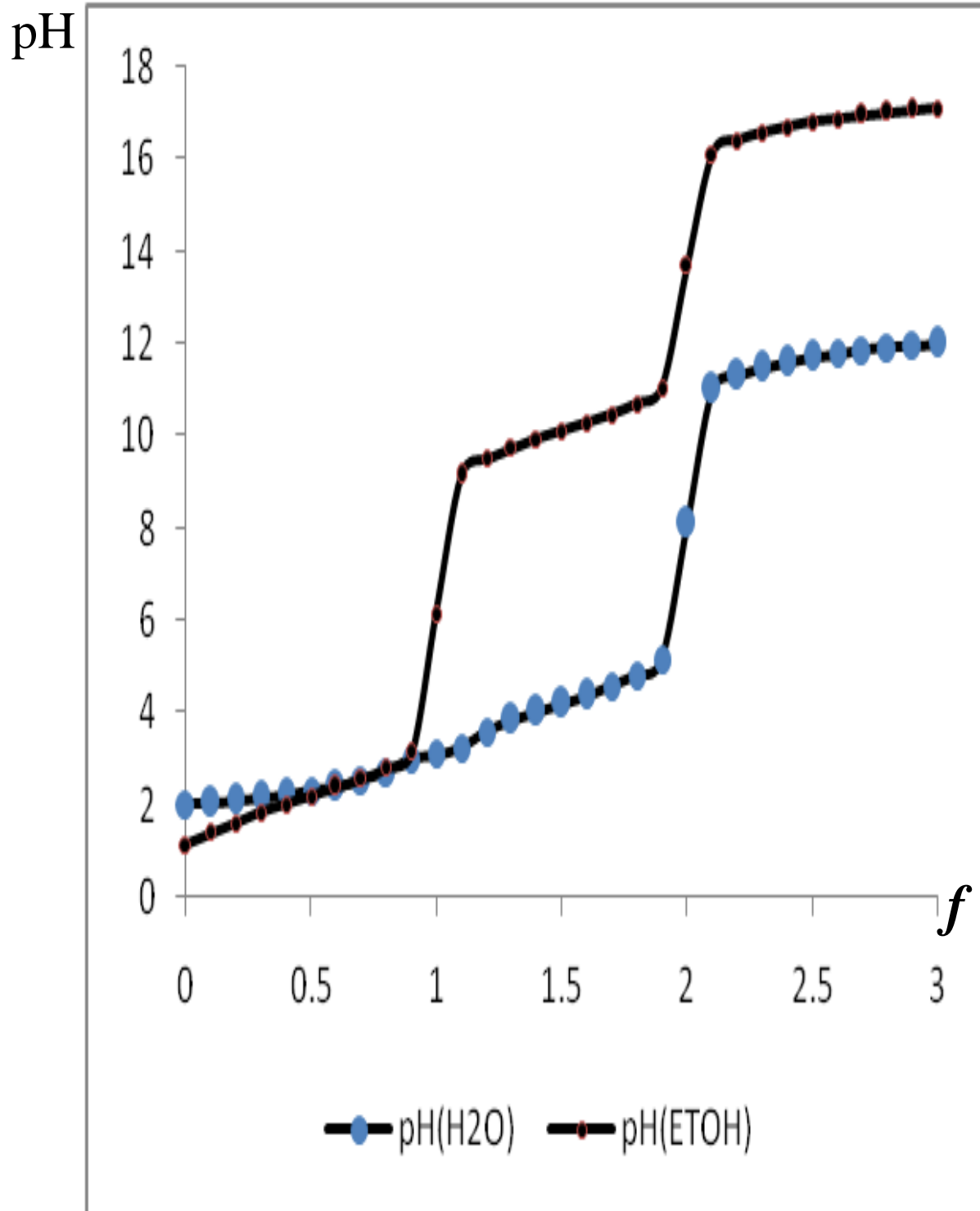


En etanol:

Para cada etapa operativa con base a la especie predominante se obtiene el polinomio respectivo a partir de la ecuación de Charlot:

f	especies predominantes agua - etanol	pH (agua)	pH (etanol)
0	$\text{H}^+ - \text{HCl}$	$\text{pH} = -\log \text{Co}$	$\text{pH} = 2.2 + \log (\alpha/1-\alpha)$
$0 < f < 1$	$\text{H}^+ - \text{HCl}/\text{Cl}^-$	$\text{pH} = -\log[\text{Co}(1-f)]$	$\text{pH} = 2.2 + \log ((f-[H^+])/((1-f)+[H^+]))$
$f = 1$	HBz	$\text{pH} \approx (4.2/2) - (1/2)\log\text{Co}$	$\text{pH} = (1/2)(2.2+10.1)$
$0 < f' < 1$	HBz/Bz ⁻	$\text{pH} = 4.2 + \log (f/1-f')$	$\text{pH} = 10.1 + \log (f/1-f)$
$f' = 1$	Bz ⁻	$\text{pH} = 7+(1/2)(4.2)+(1/2)\log \text{Co}$	$\text{pH}=9.6+(1/2)(10.1)+(1/2)\log \text{Co}$
$f' > 1$	$\text{OH}^- / \text{EtO}^-$	$\text{pH} = 14 + \log [\text{Co}(f'-1)]$	$\text{pH} = 19.1 + \log [\text{Co}(f'-1)]$

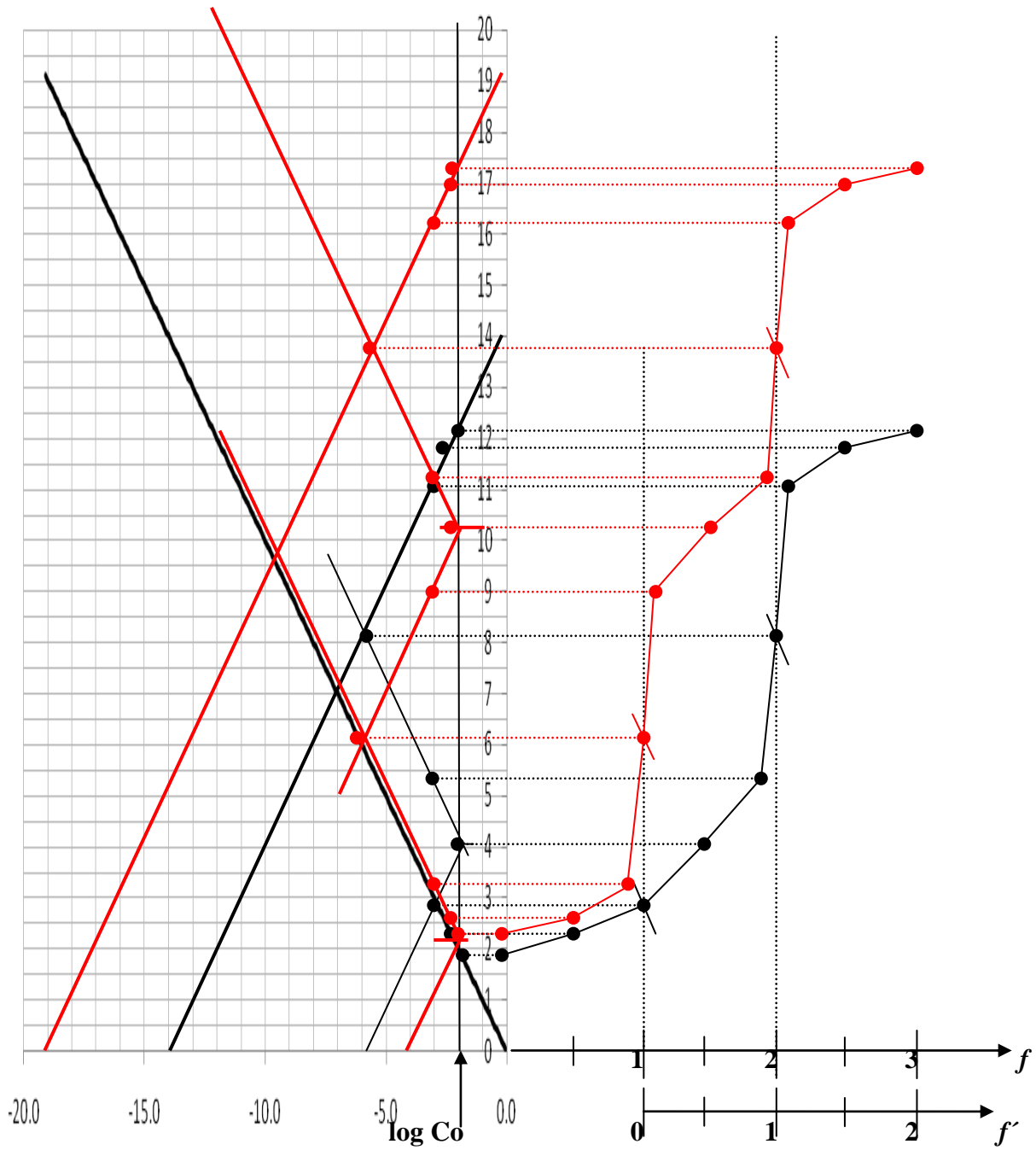
La gráfica obtenida con las ecuaciones anteriores se presenta abajo:



*Titulación de una mezcla de ácido clorídrico Co y ácido benzoico
Co = 0.10M en agua y en etanol como disolventes.*

- C) Resolución con diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas.
(Método Gráfico).

En la figura de abajo se muestra el diagrama acoplado $\log [i]$ -pH- f para ambos ácidos en agua y etanol con el diagrama logarítmico de trazo rápido:



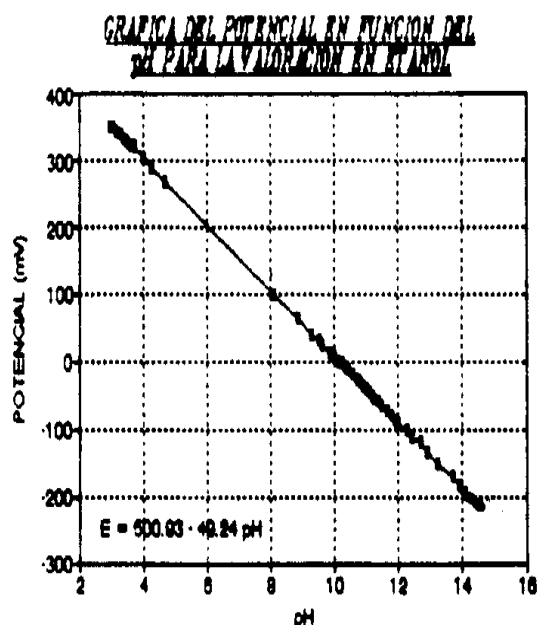
II/ Ensayos experimentales.

A) Monitoreo potenciométrico con electrodo combinado de vidrio.

Se titulan mezclas de HCl y HBz tanto en agua como en etanol con sendas disoluciones de NaOH como base fuerte en ambos medios. Se utiliza el electrodo combinado de vidrio calibrado con una disolución de ácido acético 0.1F y acetato de sodio 0.1F en etanol a pH =10 y a pH = 9.5 a $E = 0$ en el potenciómetro.

RESULTADOS Y PROCESAMIENTO DE DATOS:

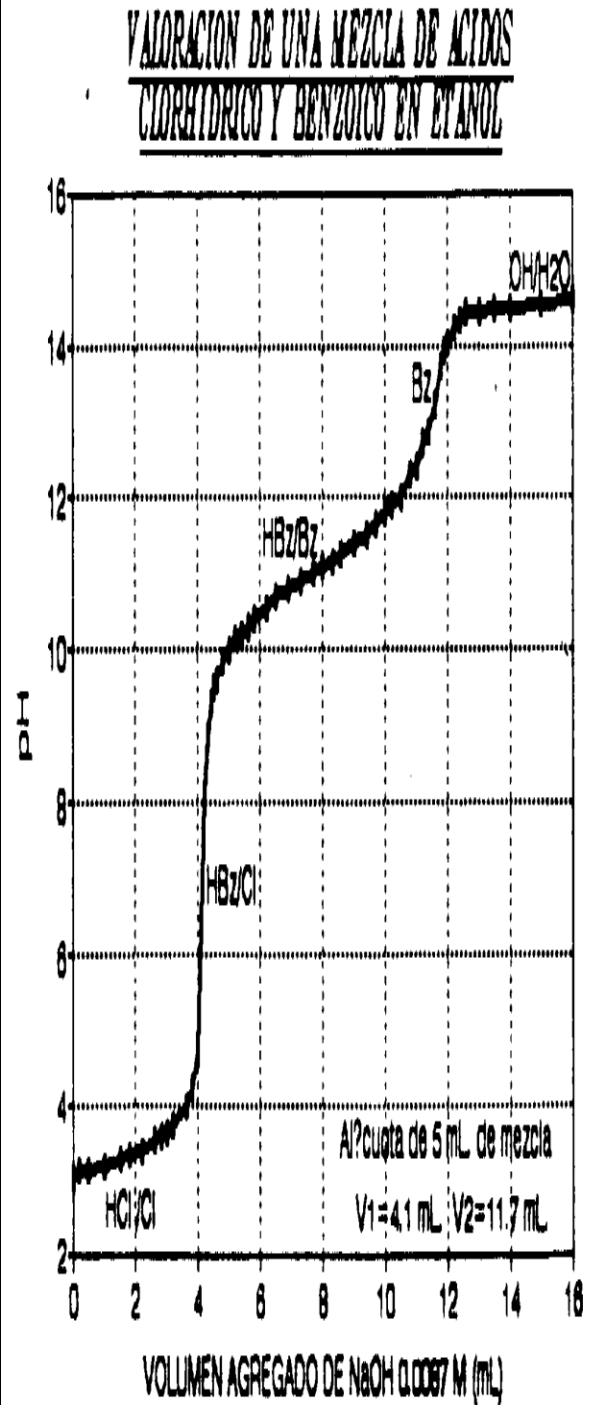
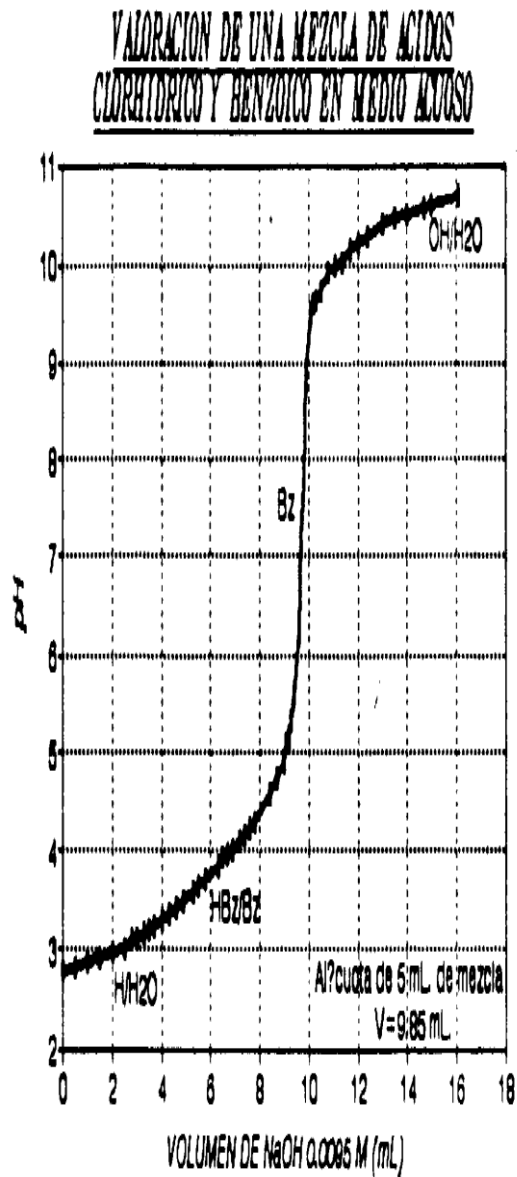
* Con la ayuda del gráfico $E = f(\text{pH})$ se obtuvieron los valores de pH mayores de 14 para la valoración en medio etanólico.



El electrodo presenta una respuesta nernstiana en el etanol.

Se muestran las curvas de titulación experimentales en medio acuoso y etanólico usando NaOH como base fuerte y electrodo combinado de vidrio como sistema de monitoreo:

Las curvas de valoración experimentales son:



De la curva de titulación en medio etanólico se deduce el pKa del par HCl/Cl⁻ y del HBz/Bz⁻ por linealización de los datos de pH y volumen:

* Las constantes de acidez asociadas a los pares HCl / Cl⁻ y HBz / Bz⁻ en medio etanólico, se calcularon de acuerdo a las siguientes consideraciones:

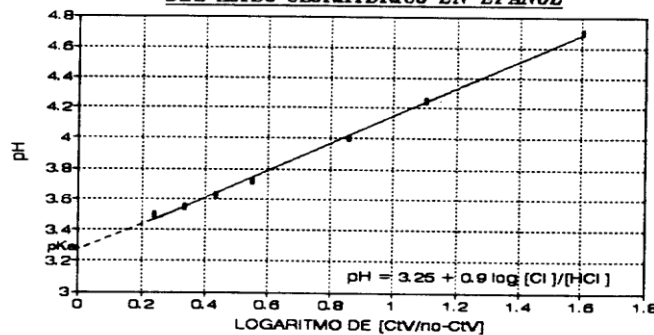
1. Antes del primer punto a la equivalencia el pH está impuesto por el par HCl / Cl⁻, cuyas concentraciones están dadas por

$$[\text{HCl}] = (n_0 - CtV) / (V_0 + V) \quad \text{y} \quad [\text{Cl}^-] = CtV / (V_0 + V)$$

por lo que

$$\text{pH} = \text{pk}_{\text{H}^+}^{\text{HCl}} + \log (CtV / (n_0 - CtV))$$

DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ
DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO EN ETANOL



Con estos datos es posible correlacionar ambas escalas de acidez experimentalmente:

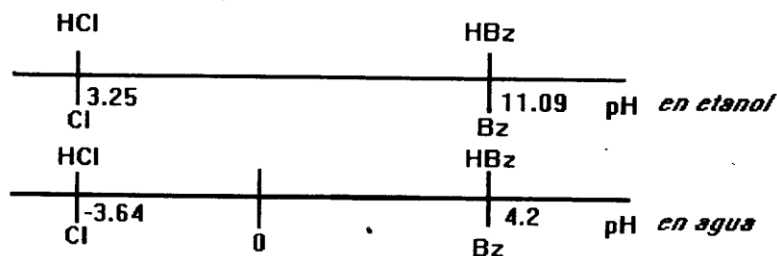
2. Entre el primer y segundo puntos de equivalencia el pH está impuesto por el par HBz/Bz⁻, cuyas concentraciones son:

$$[\text{HBz}] = [n_0 - Ct(V - V_1)] / (V_0 + V) \quad \text{y} \quad [\text{Bz}^-] = Ct(V - V_1) / (V_0 + V)$$

por lo que:

$$\text{pH} = \text{pka} + \log [Ct(V - V_1) / n_0 - Ct(V - V_1)]$$

* Se correlacionaron las escalas de pH en ambos disolventes, para estimar por extrapolación el pKa del ácido clorhídrico en agua:

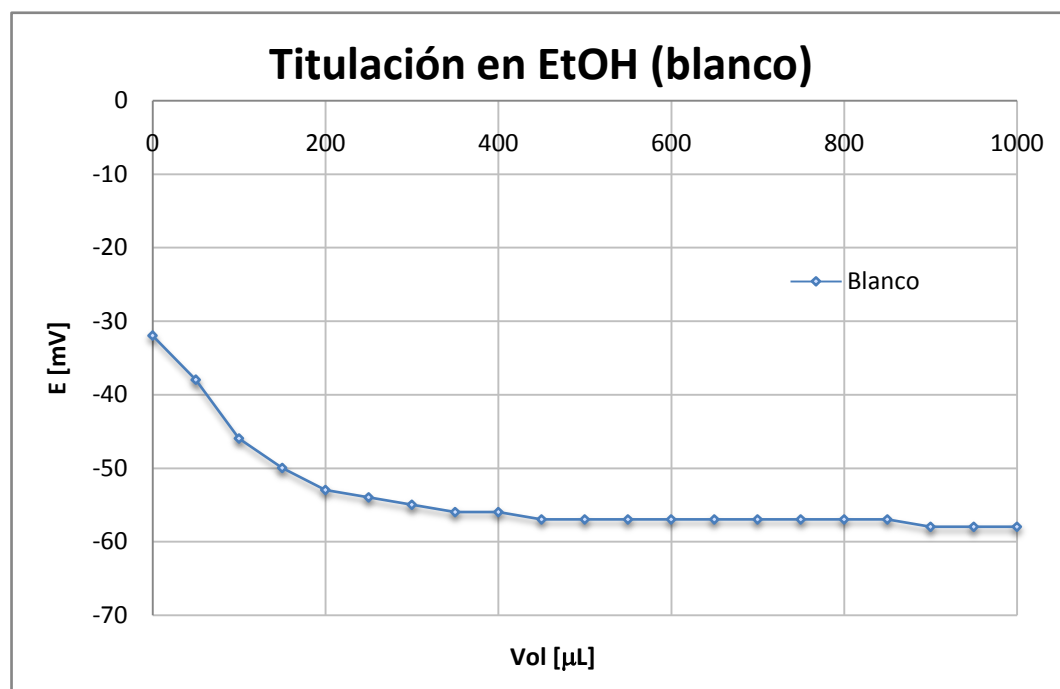


- B) Monitoreo potenciométrico a microescala total con microelectrodo de W y microelectrodo de referencia de $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}||$.

Primer experimento:

Curva de caracterización. Titulación blanco, de 3 mL de etanol con adiciones de 50 μL de NaOH 0.01 F en EtOH. Lectura del potencial de celda cada 5 segundos después de cada adición. Se emplea un microelectrodo de W como electrodo indicador, y un electrodo de referencia $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}|\text{EtOH}||\text{EtOH}||$.

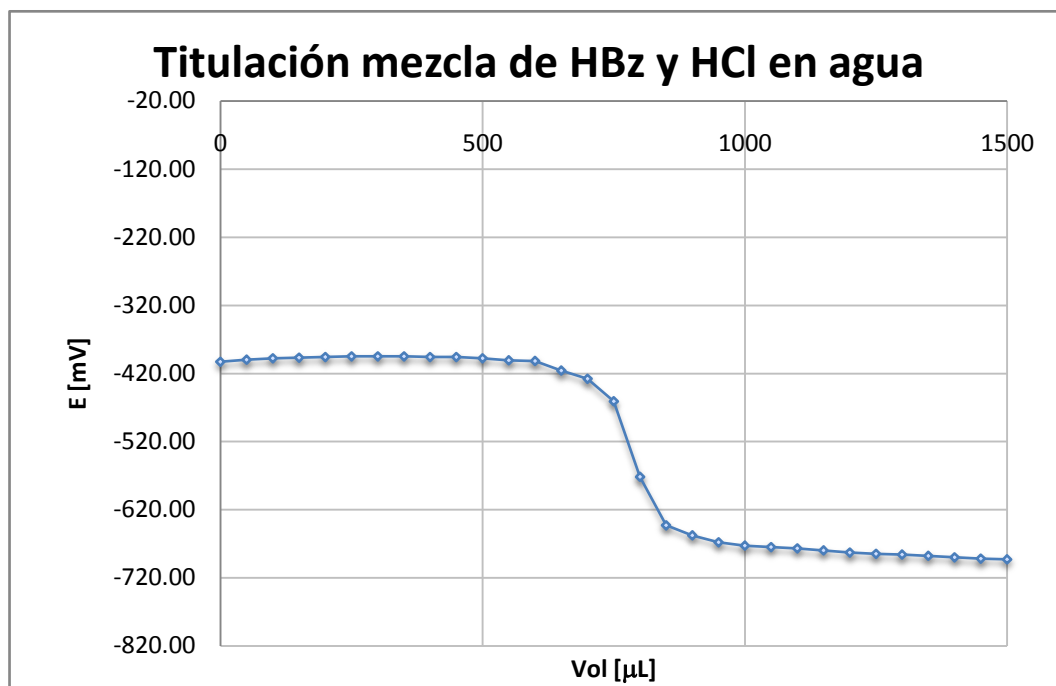
La siguiente figura muestra el resultado obtenido.



Segundo experimento:

Curva de caracterización. Titulación en medio acuoso, de una alícuota de 500 μL de una mezcla de HCl y HBz, ambos a una concentración 0.01 F (se agregan 3 mL de agua para cubrir los electrodos), con adiciones de 50 μL de NaOH 0.01 F. Lectura del potencial de celda cada 5 segundos después de cada adición. Se emplea un microelectrodo de W como electrodo indicador, y un electrodo de referencia $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl(s)}|\text{KNO}_3\ 0.1\text{F}||\text{KNO}_3\ 0.1\text{F}||$.

La siguiente figura muestra el resultado obtenido.



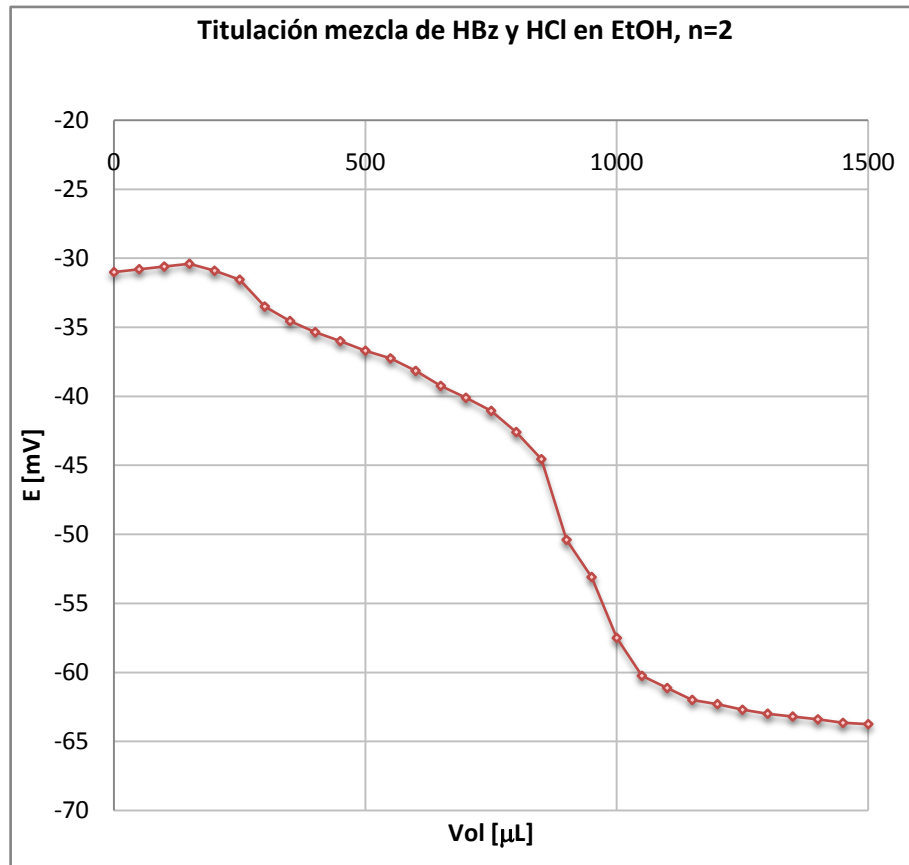
Tercer experimento.

Curva de caracterización. Titulación en medio etanólico, de una alícuota de 250 µL de una mezcla de HCl y HBz, ambos a una concentración 0.01 F en etanol (se agregan 3 mL de disolvente para cubrir los electrodos), con adiciones de 50 µL de NaOH 0.01 F en EtOH. Lectura del potencial de celda cada 5 segundos después de cada adición. Se emplea un microelectrodo de W como electrodo indicador, y un electrodo de referencia $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl}_{(s)}|\text{EtOH}||\text{EtOH}|$. La siguiente figura muestra el resultado obtenido.

Se corrobora el comportamiento encontrado con el monitoreo con electrodo de vidrio y predicho teóricamente.

Bibliografía

- (1) B. Trémillon. "Electrochimie analytique et réactions en solution" Tome 1. Masson. 1993.
- (2) A. Baeza. "Titulaciones ácido-base potenciométricas a Microescala Total con Microsensores de pH y de Referencia de Bajo Costo". *Rev. Chil. Educ. Cient.* **1[2]**(2003)16-19.
- (3) A. Baeza. "Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas" S. y G. Ed. 2006.
- (4) <http://depa.fquim.unam.mx/amyd>. A. Baeza. Química Analítica III.



Se anexa la gráfica ponderada (n=2) para la valoración en medio etanólico:

