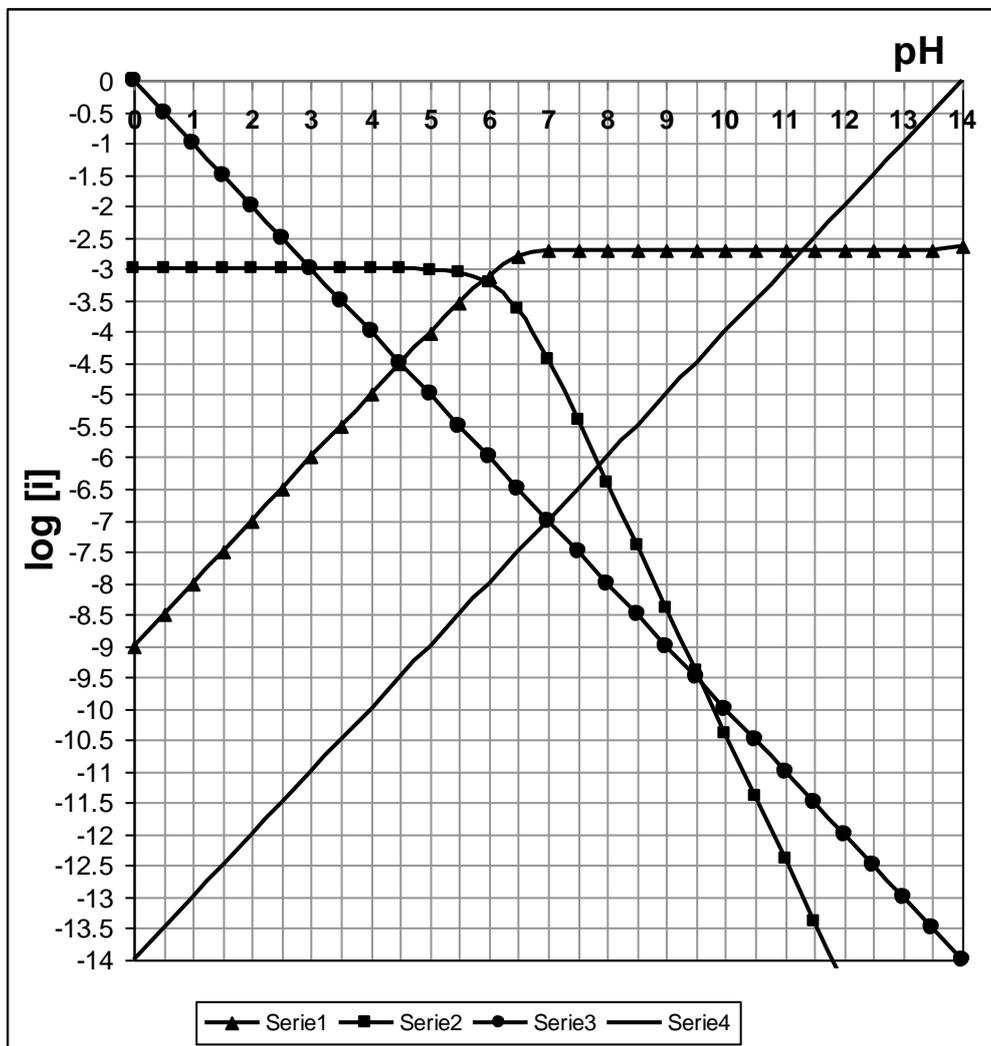


Planteamiento del sistema en estudio

En la figura proporcionada abajo se muestra la variación del $\log [i] = f(\text{pH})$ para el par ácido-base dicromato/cromato de $\text{pK}_a = 15$ y $\text{pCo} = 3.0$. Se quiere comparar las curvas de titulación volumétricas de una disolución de composición $F_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \text{Co}$ por adiciones f_{Co} de NaOH con monitoreo conductimétrico. Se conoce la información adicional siguiente:

Ión:	cromato	dicromato	sodio	hidróxido	hidronio
λ^0 (S eq ⁻¹ cm ²):	82	70	52	205	362



Preguntas

- 1.0 Es una escala de reactividad de pH mostrar las reacciones que ocurren al disolver el dicromato de potasio y agregar el hidróxido de sodio. Calcular la K_{eq} respectiva.
- 2.0 Explicar la forma de la curva $pH = f(\text{volumen agregado})$ indicando los pares conjugados responsables de las zonas amortiguadas y de sendos puntos de equivalencia experimentales.
- 3.0 Realizar la curva de titulación teórica de acuerdo a los parámetros adimensionales $pH = f(f)$ por medio de:
 - a) cálculo algebraico con polinomio formal de Kolthoff o por polinomios reducidos del modelo de perturbaciones aditivas.
 - b) diagrama acoplado $\log [i] = pH = f(f)$
- 4.0 Calcular la cuantitatividad por ciento, $q\%$, en sendos puntos de equivalencia.
- 5.0 Efectuar las gráficas de la primera y segundas derivadas para determinar sendos volúmenes de equivalencia experimental.
- 6.0 Determinar el porcentaje de pureza del compuesto analizado.
- 7.0 Realizar la curva de titulación teórica de acuerdo a los parámetros adimensionales $\Psi = f(f)$, donde $\Psi = (\kappa_i/\kappa_0)$. por medio de:
 - a) cálculo algebraico con ecuaciones de Kohlrausch reducidas.
 - b) cálculo de $[i]$ es especies iónicas con el diagrama $\log [i] = pH = f(f)$.

*“no hay viento favorable
para el que no sabe a donde va”*

Séneca

Caracterización de sistemas electroactivos.

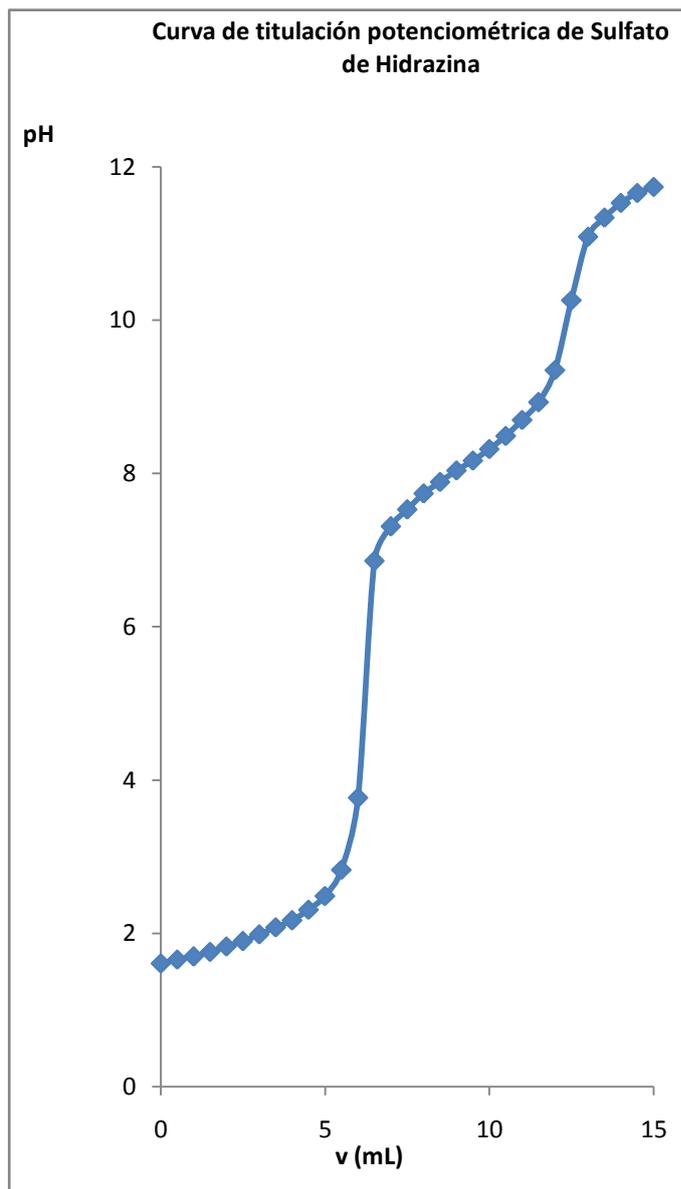
Tarea 2: Reactividad ácido-base. Sulfato de hidracina.

Dr. Alejandrito Baeza.

Planteamiento del sistema en estudio.

Una masa de 69.2 mg de sulfato de hidracina se disuelve en 30 mL de agua destilada y se hace reacción por adiciones de una disolución de NaOH 0.0883 mol/L. Se monitorea el proceso por determinación potenciométrica del pH. Se obtienen los siguientes resultados:

v(mL)	pH
0	1.61
0.5	1.66
1	1.7
1.5	1.76
2	1.83
2.5	1.9
3	1.99
3.5	2.08
4	2.17
4.5	2.31
5	2.49
5.5	2.83
6	3.77
6.5	6.86
7	7.31
7.5	7.53
8	7.74
8.5	7.89
9	8.04
9.5	8.17
10	8.32
10.5	8.49
11	8.7
11.5	8.93
12	9.35
12.5	10.26
13	11.09
13.5	11.34
14	11.53
14.5	11.66
15	11.74



Se simboliza a este compuesto como BH_2SO_4 .

Preguntas

- 1.0 Es una escala de reactividad de pH mostrar las reacciones que ocurren al disolver el sulfato de hidracina y las reacciones y al agregar el hidróxido de sodio. Calcular las K_{eq} respectivas.
 - 2.0 Explicar la forma de la curva $pH = f(\text{volumen agregado})$ indicando los pares conjugados responsables de las zonas amortiguadas y de sendos puntos de equivalencia experimentales.
 - 3.0 Realizar la curva de titulación teórica de acuerdo a los parámetros adimensionales $pH = f(f)$ por medio de:
 - a) cálculo algebraico con polinomio formal de Kolthoff o por polinomios reducidos del modelo de perturbaciones aditivas.
 - b) diagrama acoplado $\log [i] = pH = f(f)$
 - 4.0 Calcular la cuantitatividad por ciento, $q\%$, en sendos puntos de equivalencia.
 - 5.0 Efectuar las gráficas de la primera y segundas derivadas para determinar sendos volúmenes de equivalencia experimental.
 - 6.0 Determinar el porcentaje de pureza del compuesto analizado.
 - 7.0 Realizar la curva de titulación teórica de acuerdo a los parámetros adimensionales $\Psi = f(f)$, donde $\Psi = (\kappa_i/\kappa_0)$. por medio de:
 - a) cálculo algebraico con ecuaciones de Kohlrausch ampliadas según Suché^[2]
 - b) cálculo de $[i]$ es especies iónicas con el diagrama $\log [i] = pH = f(f)$.
 - 8.0 Comparar el monitoreo potenciométrico y el conductimétrico. Para ello adicionalmente analizar las variaciones $(\Delta pH/\Delta v) = f(v_{prom.})$ y $(\Delta \kappa/\Delta v) = f(v_{prom.})$. Concluir.
-



DOCUMENTOS ANEXOS DE APOYO

- [1] **Documento de Apoyo: Curva de titulación teórica HA. Estrategias de cálculo.**
Dr. Alejandro Baeza.
-

Planteamiento del sistema en estudio

Para el caso simple HA/A⁻ :



Curvas de titulación volumétrica en medio acuoso simple.

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

a) Cálculo formal a partir del balance de electroneutralidad (Método de Kolthoff):

El balance de electroneutralidad es el siguiente:

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

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

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

Sustituyendo en función de C_0 , V_0 , v , C_{OH} , K_w y K_a :

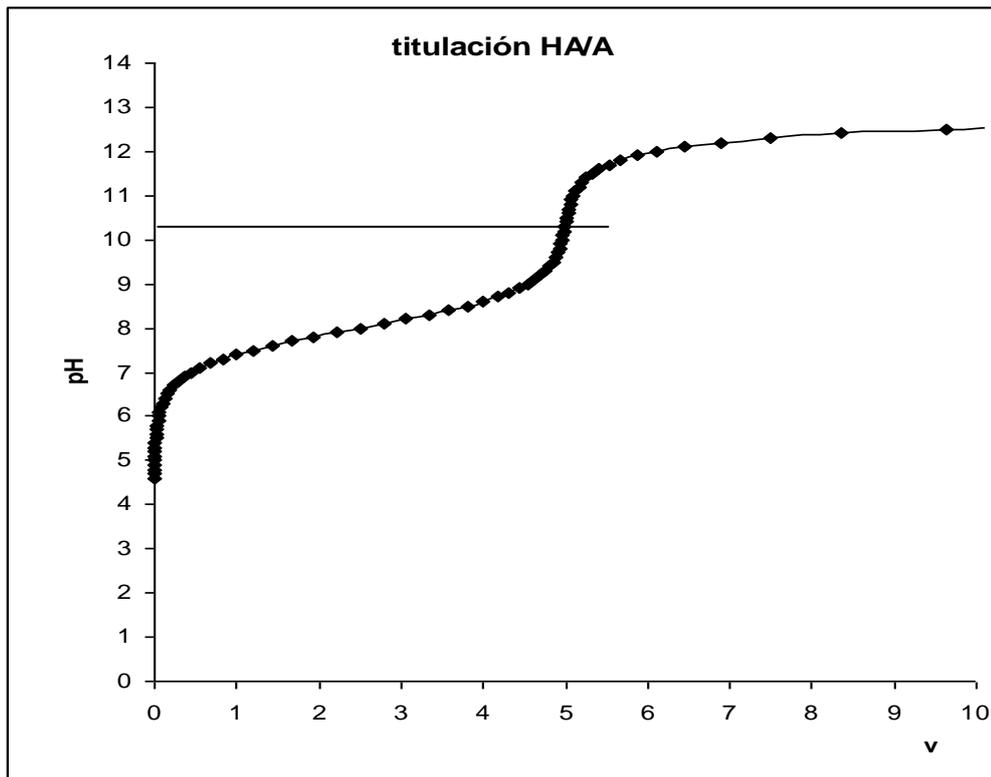
$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]; \quad \Phi_A = [1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}]$$

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

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

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

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



b) Cálculo con base a polinomios reducidos y zonas de predominio de especies (método de Charlot, modelo de perturbaciones aditivas):

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		(Kw) ⁻¹
		HA + OH ⁻	=====	A ⁻ + H ₂ O		K _{reac} = Ka/Kw = 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:

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

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

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

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

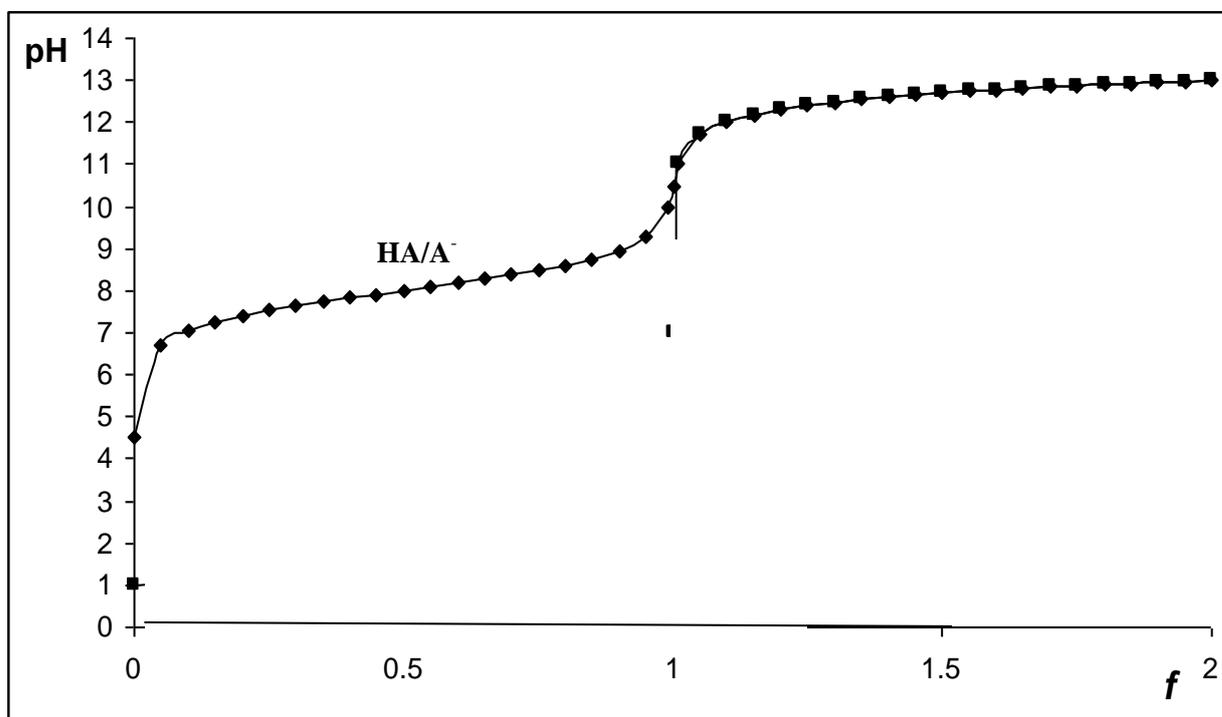
Para $f > 1$, se tiene una disolución de una base no-nivelada que se hidroliza débilmente, en presencia de NaOH (base nivelada) la cual predomina en la imposición el pH:

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

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

La figura siguiente muestra las curvas de titulación teóricas para el ácido HA :

$C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$, $pK_{a_{HA/A^-}} = 8.0$;

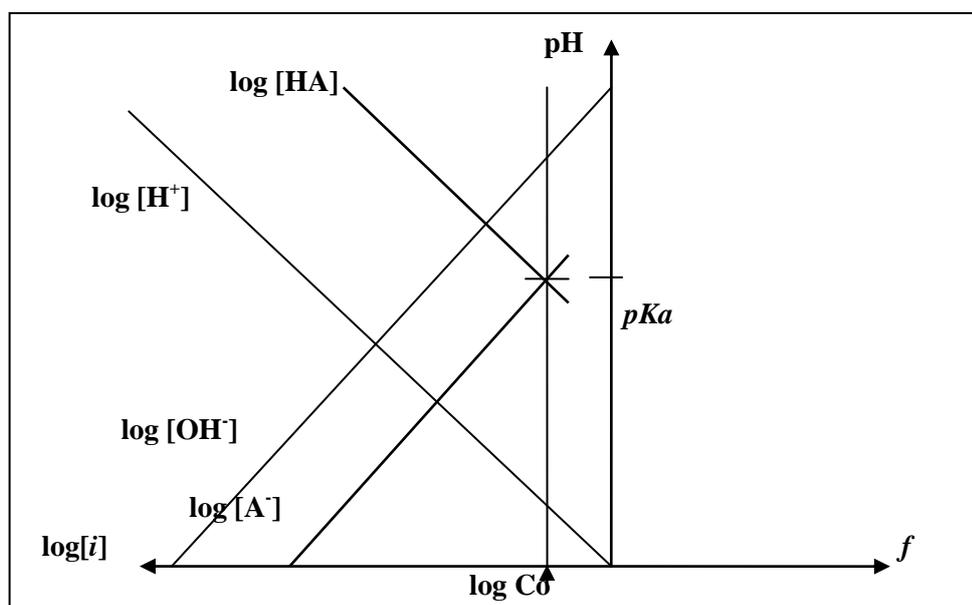


c) Cálculo con base a los diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas

Se traza el diagrama acoplado para las especies⁽⁸⁾:

$\log [H^+] = f(pH)$; $\log [OH^-] = f(pH)$; $\log [A^-] = f(pH)$; $\log [HA] = f(pH)$.

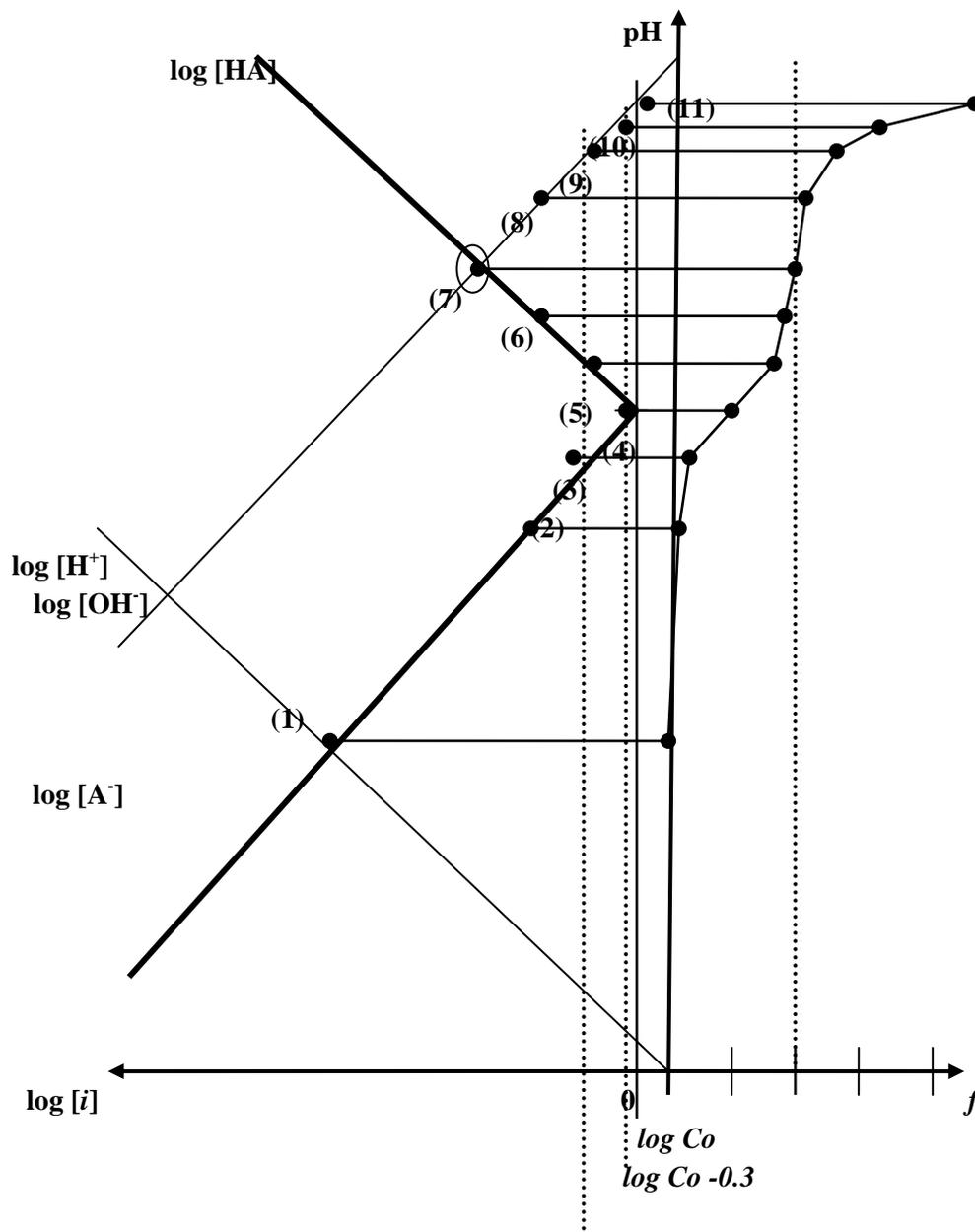
Las rectas que definen sendas funciones se muestran abajo:



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 está 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) | $f = 2.0;$ | $\log [OH^-] = \log Co$ |



- [2] P. Souchay
 Química Física. Termodinámica Química
 Toray-Masson, S.A. Barcelona.1972. Pág. 359-368.

S es débil

— $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{+\text{KOH}} \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$; necesariamente χ crece, ya que el número de iones aumenta (tramo OB, figura 116 c) y crece todavía más después del punto de equivalencia, ya que en lugar de los iones A^- aparecen iones OH^- , más móviles (tramo BC de la misma figura).

— Si la valoración se hubiera efectuado con NH_4OH , la primera parte no habría cambiado (ya que las movilidades del K^+ y del NH_4^+ son análogas), pero la segunda parte BC' sería horizontal, ya que el NH_4OH está muy poco disociado.

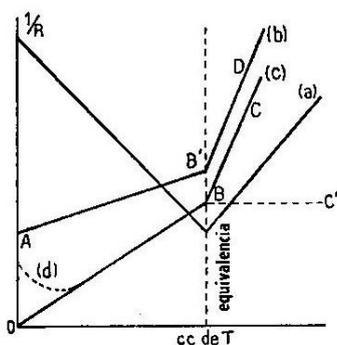


FIG. 116

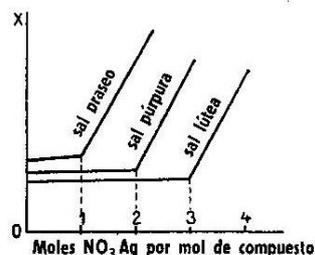


FIG. 117

S es de fuerza media

Al principio, la ionización del AH es notable, y así lo será el valor de χ . Las primeras adiciones de base KOH sustituyen a los iones H^+ por iones K^+ , de menor movilidad, al mismo tiempo que la aparición de nuevos iones A^- retrograda la ionización del AH (XV, D, 2). Estas dos causas provocan una disminución de χ y, como gracias a la última la ionización de AH se ha hecho prácticamente nula, estamos entonces en el caso anterior, y un aumento de base provoca un crecimiento de χ . En consecuencia, la curva de valoración del AH presentará un mínimo (fig. 116 d), después del cual tenderá hacia OB, tanto más rápidamente cuanto más débil sea AH.

E. - COMPLEMENTO : VALORACIÓN CONDUCTIMÉTRICA DE UN ÁCIDO MODERADAMENTE FUERTE

Llamemos c a la concentración global de AH y x al número de moles de NaOH necesarios por mol de ácido ($x = 1$ corresponde a la formación de ANa). Vamos a suponer que la Λ de un electrólito enteramente disociado no depende de su concentración.

1.º *Expresión de la conductividad χ en función de x*

Se demostrará posteriormente (XIX C) que :

$$[H^+] = K \frac{1 - \left(x + \frac{[H^+]}{c}\right)}{x + \frac{[H^+]}{c}} \approx K \frac{c(1-x) - [H^+]}{c + [H^+]}$$

lo que da :

$$[H^+]^2 + (cx + K) [H^+] - Kc(1 - x) = 0$$

de donde

$$[H^+] = \frac{\sqrt{(cx - K)^2 + 4 Kc} - (cx + K)}{2}$$

Para el cálculo de χ , se considerará que la disolución se comporta como una mezcla de :

ANa, concentración cx

AH no disociado (que no intervendrá en χ)

AH disociado, de concentración $[H^+]$,

de donde :

$$\chi = \Lambda^{AB}cx + \Lambda^{AH} \frac{\sqrt{(cx - K)^2 + 4 Kc} - (cx + K)}{2}$$

siendo Λ^{AB} y Λ^{AH} constantes (conductividades equivalente límites). Esta fórmula es aplicable para $0 \leq x < 1$; para $x = 1$, en particular, $\chi_e = \Lambda^{AB}c$, conductividad de la sal.

A fin de obtener relaciones más generales, es interesante el cálculo de $y = \frac{\chi}{\chi_e}$, tomando como parámetros

$$z = \frac{K}{c} \quad \text{y} \quad \lambda = \frac{\Lambda^{AB}}{\Lambda^{AH}}$$

Ya se dijo que las movilidades iónicas son del mismo orden de magnitud (3 a $6 \cdot 10^{-4}$), salvo en el caso del H^+ , muy superior ($30 \cdot 10^{-4}$), por lo que la expresión $\lambda = \frac{u^B + v^A}{u^H + v^A}$ muestra que λ es del orden de $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{3}$, cualesquiera que sean AH o BOH.

Una vez realizado este cambio de variables, se llega a

$$y = x + \frac{1}{2\lambda} \left[\sqrt{(x - z)^2 + 4z} - (x + z) \right],$$

donde λ y z son los verdaderos parámetros.

En particular, el valor inicial de y es

$$y_0 = \frac{1}{2\lambda} [-z + \sqrt{z^2 + 4z}] = \frac{z}{2\lambda} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{z}} - 1 \right).$$

Recta de sal. — Se llama así a la recta que une el origen con el punto de equivalencia; no es otra que la bisectriz de los ejes, ya que las coordenadas de este punto son (1,1).

Si el ácido fuese muy débil y no aparecieran fenómenos de hidrólisis, debidos a la debilidad del ácido, se obtendría la curva de valoración ($y_0 = 0$ al comienzo); es decir, $y = f(x)$ se reduce a $y = x$, cuando $z \rightarrow 0$.

2.º Discusión

a) **Cálculo de la asíntota.** — $y = f(x)$ representa la ecuación de la curva entre $x = 0$ y $x = 1 - \varepsilon$, pero si esta curva se prolonga admitiría una asíntota Δ . En efecto, cuando x crece indefinidamente en esta ecuación, el tér-

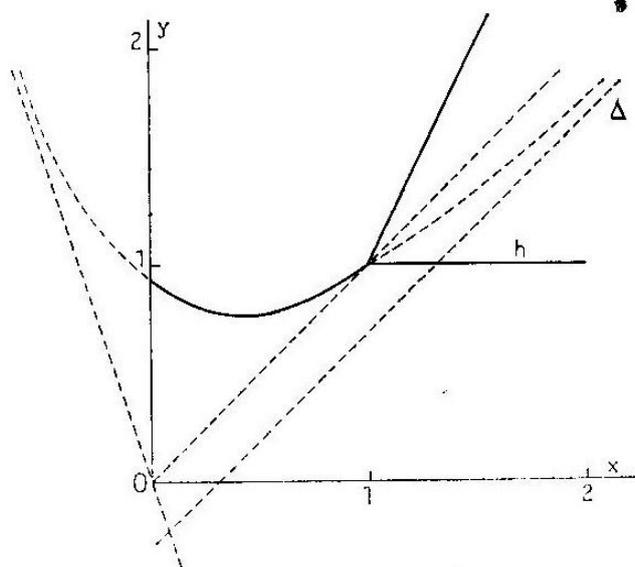


FIG. 118

mino bajo la raíz $\rightarrow x - z$ y el término entre [] $\rightarrow -2z$, pues $y \rightarrow x - \frac{z}{\lambda}$, ecuación de la asíntota, que es, pues, paralela a la recta de sal, pero con una traslación de $-\frac{z}{\lambda}$ paralelamente a las ordenadas.

b) **Cálculo del mínimo.** — Se trata de calcular ahora las coordenadas del mínimo, si es que existe. La posición del mínimo se obtiene anulando $\frac{dy}{dx}$,

es decir,

$$0 = 1 + \frac{1}{2\lambda} \left[\frac{x-z}{\sqrt{(x-z)^2 + 4z}} - 1 \right].$$

Para resolver esa ecuación tomaremos como variable $x-z$, teniéndose entonces :

$$(x-z)^2 \left(\frac{1}{(1-2\lambda)^2} - 1 \right) = 4z$$

de donde se puede despejar $x-z$, obteniéndose :

$$\begin{cases} x_m = z + (1-2\lambda) \sqrt{\frac{z}{\lambda(1-\lambda)}} \\ y_m = 2 \sqrt{\frac{1-\lambda}{\lambda}} z - z \frac{1-\lambda}{\lambda} \end{cases}$$

Se ve, pues, que existe un mínimo para cualquier valor de z ; no obstante, debe estar situado en la parte utilizable de la curva y , por lo tanto, $x_m < 1$; el valor de z para el que $x_m = 1$ se obtiene a partir de la expresión que da x_m , y resulta ser $z = \frac{\lambda}{1-\lambda}$.

Es preciso, pues, que $z < \frac{\lambda}{1-\lambda}$ (es decir, que $z < \frac{1}{3}$ ó $\frac{1}{2}$, según el valor de λ); por encima de este valor, el mínimo se coloca fuera de la sección útil de la hipérbola: Es virtual, y es el punto de equivalencia quien constituye el mínimo real, porque más allá y aumenta necesariamente, debido al exceso de base libre.

La forma de las curvas se da en la figura 119 para diversos valores de z (se ha adoptado para λ el valor $\lambda = \frac{1}{4}$).

— Para $z \gg \frac{\lambda}{1-\lambda}$, la curva es la de valoración de un ácido fuerte; y_0 coincide bien con el valor obtenido para un ácido fuerte disociado,

$$y_0 = \frac{\Lambda_{AH}}{\Lambda_{AB}} = \frac{1}{\lambda};$$

se llega al mismo resultado si se desarrolla en serie la raíz que hay en la expresión de y_0 .

— Para $z > \frac{\lambda}{1-\lambda}$, la curva no pasa por un mínimo, pero difiere de la de los ácidos fuertes en que $y_0 < \frac{1}{\lambda}$, y en que está curvada.

— Para $z < \frac{\lambda}{1-\lambda}$ hay un mínimo, pues la abscisa y la ordenada decrecen cuando z disminuye. El mínimo se hace menos y menos neto a medida que z disminuye, no solamente porque x_m está más cerca de 0, sino porque la diferencia $y_0 - y_m$ se hace muy pequeña, ya que es igual (conservando

nada más que los términos en \sqrt{z} a :

$$\sqrt{z} \left(\frac{1}{\lambda} - 2 \sqrt{\frac{1-\lambda}{\lambda}} \right).$$

El mínimo, pues, sólo es visible para valores de $x_m > 0,02$, lo que da

$$0,02 = (1 - 2\lambda) \sqrt{\frac{z}{\lambda(1-\lambda)}},$$

es decir, $z = 3 \cdot 10^{-4}$, con $\lambda = \frac{1}{4}$.

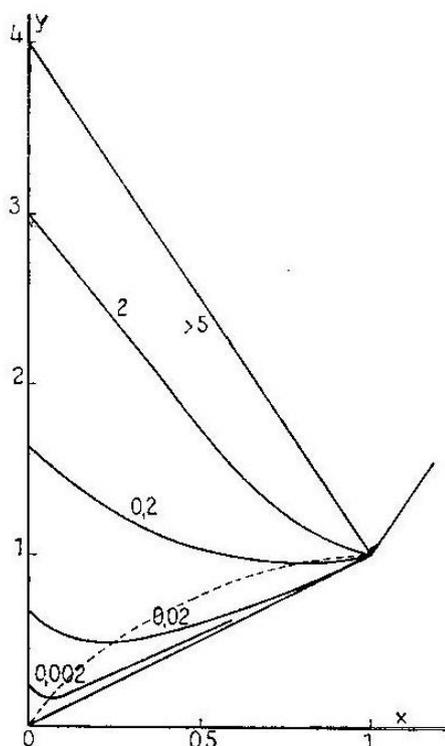


Fig. 119

En definitiva, el mínimo no será visible prácticamente más que para valores de z comprendidos entre

$$\frac{4\lambda(1-\lambda)}{10\,000(1-2\lambda)^2} < z < \frac{\lambda}{1-\lambda},$$

es decir,

$$3 \cdot 10^{-4} < z < \frac{1}{3}, \quad \text{si } \lambda = \frac{1}{4}.$$

c) **Existencia de una segunda asíntota.** — Se puede preguntar si la curva no presenta una segunda asíntota. Como la curva pasa por un mínimo, como