

**QUIMICA ANALITICA I****2009-II****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<sup>-</sup> :

***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  $v_{\text{agregado}}$ . 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  $C_0$ ,  $V_0$ ,  $v$ ,  $C_{\text{OH}}$ ,  $K_w$  y  $K_a$ :

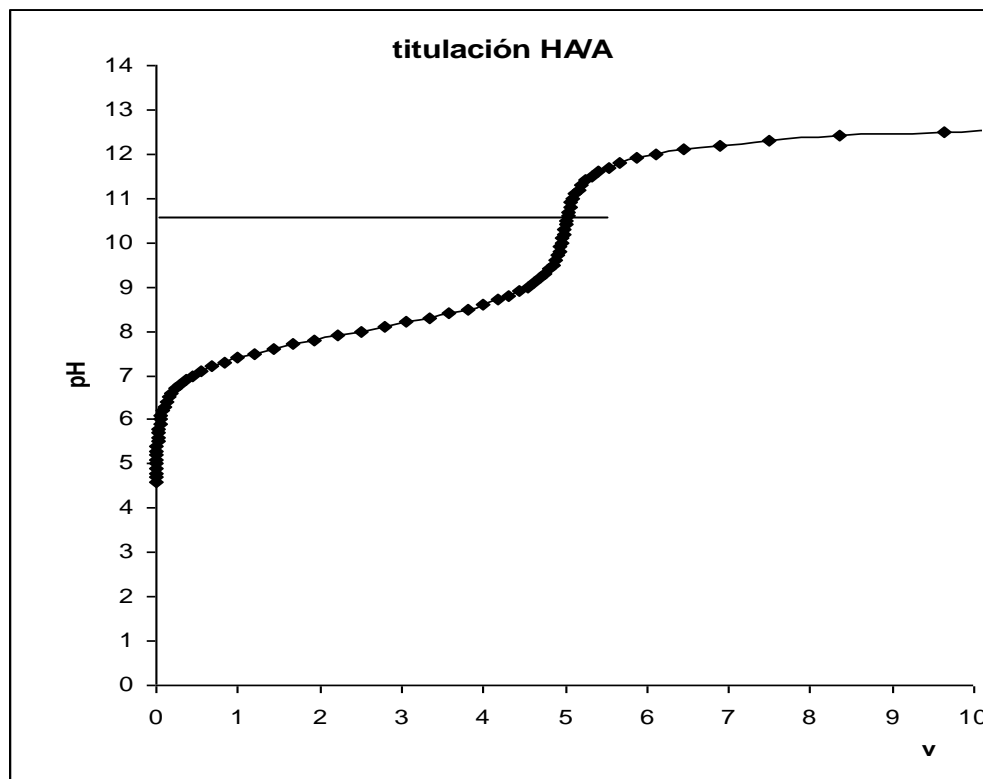
$$K_w = [\text{H}^{+}][\text{OH}^{-}]; \quad \Phi_A = [1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}]$$

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

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

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

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):**

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 <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	Ka
	H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	=====	H <sub>2</sub> O	(Kw) <sup>-1</sup>
	HA + OH <sup>-</sup>	=====	A <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	K <sub>reac</sub> = Ka/Kw = 10 <sup>6</sup>
In	Co			
Agr.	fCo			
a.p.eq.				
0 < f < 1	Co(1-f)	ε <sub>1</sub>	fCo	
p.e.q				
f = 1	ε <sub>2</sub>	ε <sub>2</sub>	Co	
d.p.eq.				
f > 1	ε <sub>3</sub>	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:

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

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

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

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

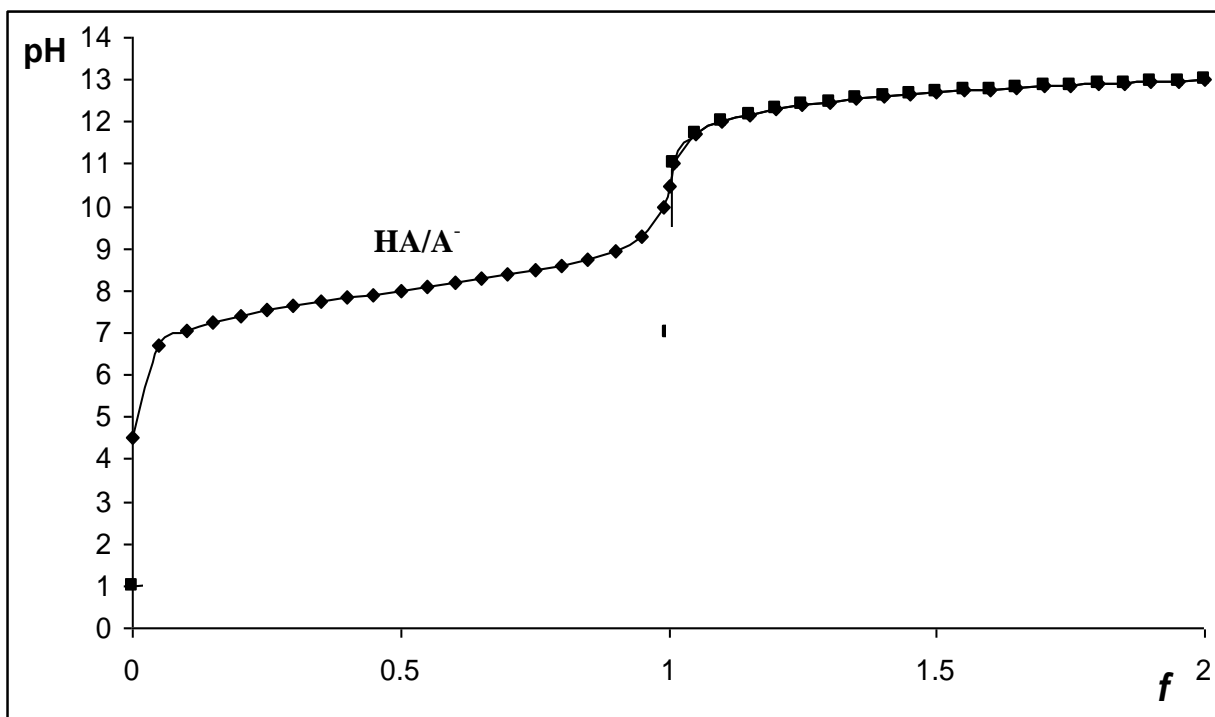
Para  $f > 1$ , se tiene una disolución de una base no-nivelada que se hidroliza débilmente, en presencia de NaOH (base nivelada) la cual predomina en la imposición el pH:

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

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

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

$$C_0 = 0.1 \text{ mol/L}, \text{ pK}_{\text{a}_{\text{HA/A}}} = 8.0;$$

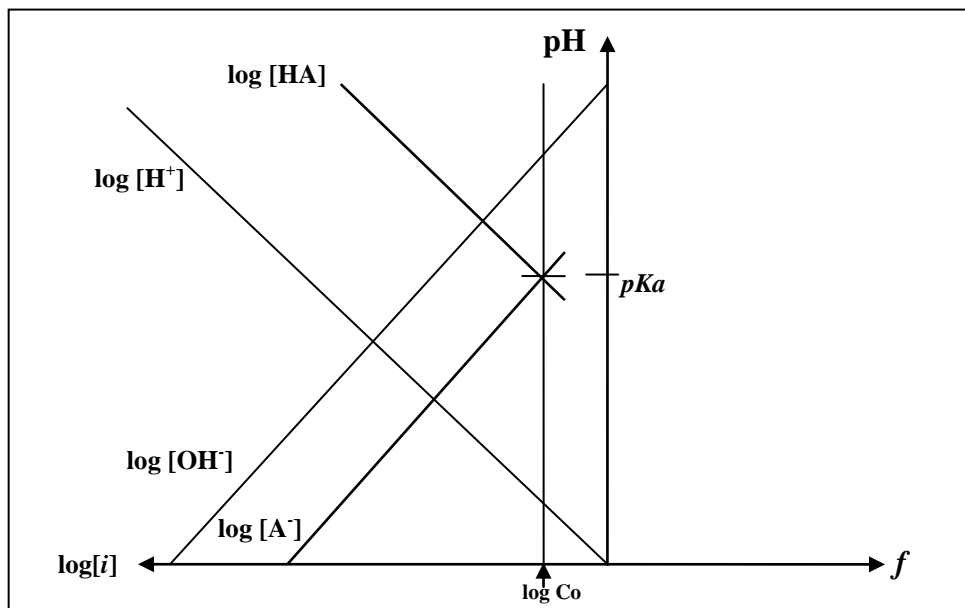


*c) Cálculo con base a los diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas*

Se traza el diagrama acoplado para las especies<sup>(8)</sup>:

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

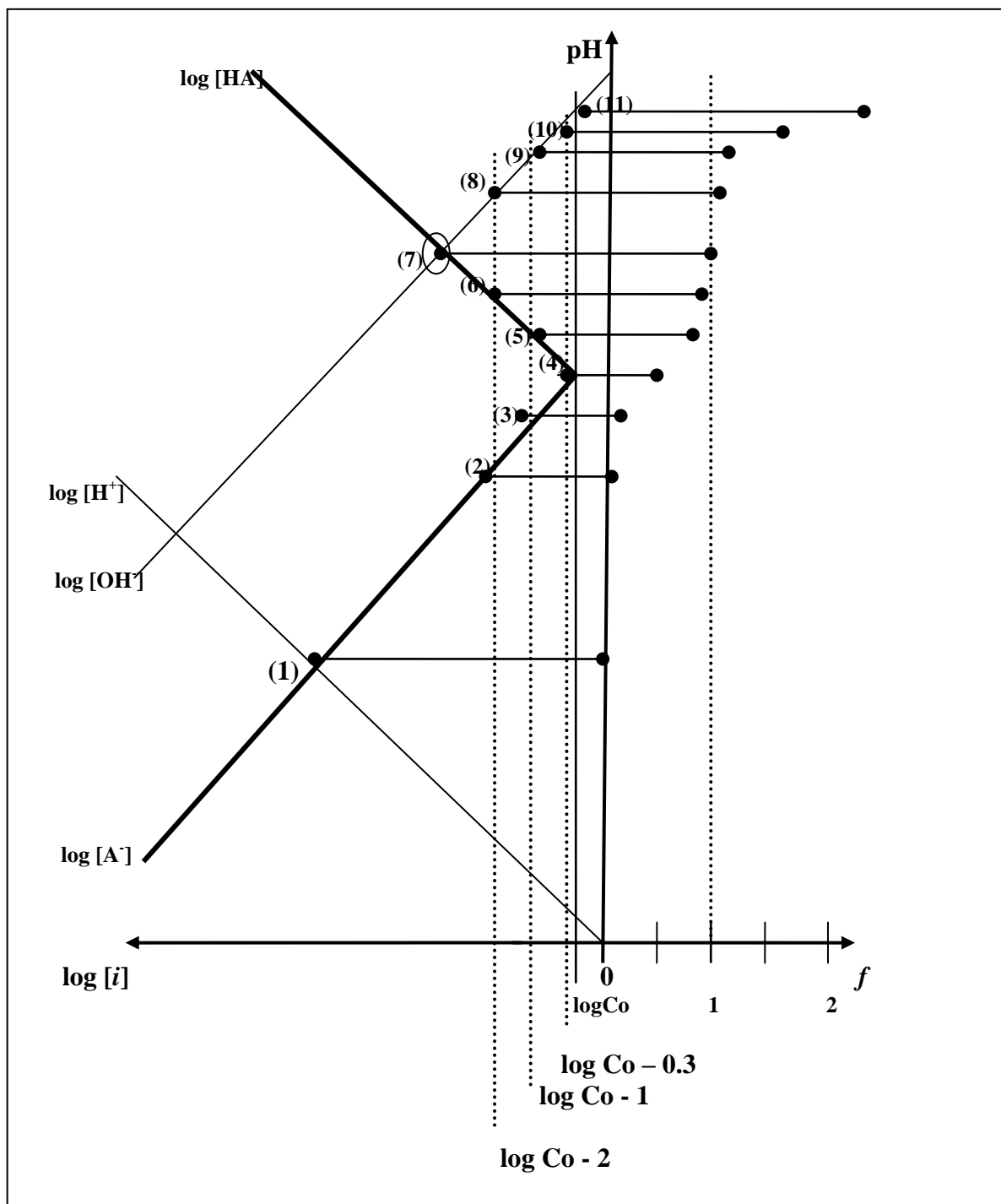
Las rectas que definen sendas funciones se muestran abajo:



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



---

**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.
-