

ENSEÑANZA A NIVEL LICENCIATURA DE LOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN MEDIOS NO ACUOSOS, POR MEDIO DE LA DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

Anel Flores, José Luis Ortiz, Alejandro Baeza .
Fac. Química, Lab 3F Electroquímica analítica, Ciudad Universitaria.

INTRODUCCIÓN:

El empleo de diversos disolventes en el campo de la química analítica, obedece a la necesidad de resolver problema diversos tales como análisis de sustancias, los cuales serían difíciles de realizar en medio acuoso (puede ser una sust. insoluble), por tanto es necesario el empleo de otro tipo de disolvente cuyas características permitan un análisis satisfactorio.

Hablando de las propiedades termodinámicas, éstas cambian dependiendo del disolvente utilizado; las constantes de equilibrio, potenciales red-ox, energías de solvatación, etc. El problema del químico es medir éstas propiedades, así como datos muy necesarios para la solución de muchos problemas; por ejemplo la determinación del pH, (en algunos disolventes es difícil, ya que son necesarios métodos complicados para su determinación), surge entonces, la necesidad de correlacionar las propiedades termodinámicas de diferentes disolventes.

Hablando en términos fisicoquímicos, la diferencia de energía libre de un soluto en dos disolventes se conoce como: *funciones termodinámicas de transferencia* para ese soluto, éstas funciones se emplean para predecir constantes de equilibrio, actividades, potenciales de electrodo, etc. en diferentes medios.

Esta diferencia de energía libre se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta G_{t \rightarrow s}^{\circ} = G_s^{\circ} - G_{s'}^{\circ},$$

en donde $\Delta G_{t \rightarrow s}^{\circ}$ es la energía libre de transferencia de un soluto en un disolvente S a otro disolvente S'.

Para una semireacción electroquímica del tipo:



la energía libre involucrada se expresa de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \overline{AG}^{\circ} &= \overline{G}_{\text{Prod}}^{\circ} - \overline{G}_{\text{Reac}}^{\circ} \\ &= \mu_{\text{ox}}^{\circ} + n\mu_e^{\circ} - \mu_{\text{Red}}^{\circ} \end{aligned}$$

CALCULO DE Γ_{H^+} PARA EL SISTEMA QUINONA-HIDROQUINONA



Expresando la energía libre de transferencia de la semireacción electroquímica se llega a

$$\Delta G_{t\ s \rightarrow s'}^{\circ} = \left[\mu_{Q(s)}^{\circ} + 2\mu_{H^+(s)}^{\circ} + 2\mu_{e^-(M)}^{\circ} - \mu_{H_2Q(s)}^{\circ} \right] - \left[\mu_{Q(s')}^{\circ} + 2\mu_{H^+(s')}^{\circ} + 2\mu_{e^-(M)}^{\circ} - \mu_{H_2Q(s')}^{\circ} \right]$$

lo que se reduce a lo siguiente

$$\begin{aligned} \Delta G_{t\ s \rightarrow s'}^{\circ} &= \mu_{Q(s)}^{\circ} - \mu_{Q(s')}^{\circ} + 2\mu_{H^+(s)}^{\circ} - 2\mu_{H^+(s')}^{\circ} - (\mu_{H_2Q(s)}^{\circ} - \mu_{H_2Q(s')}^{\circ}) \\ &= \Delta G_{t\ (Q)}^{\circ} + 2\Delta G_{t\ (H^+)}^{\circ} - \Delta G_{t\ (H_2Q)}^{\circ} \\ &= -RT \ln \Gamma (Q) - 2RT \ln \Gamma (H^+) + RT \ln \Gamma (H_2Q) \\ &= -RT \ln \frac{\Gamma (Q)}{\Gamma (H_2Q)} - 2RT \ln \Gamma (H^+) \end{aligned}$$

se toma en cuenta la siguiente condición extratermodinámica*

$$\Gamma (Q) = \Gamma (H_2Q)$$

y el potencial normal de transferencia toma la siguiente forma

$$\begin{aligned} E_{t\ s \rightarrow s'}^{\circ} &= - \frac{2RT}{2F} \ln \Gamma (H^+) \\ &= - \frac{RT}{F} \ln \Gamma (H^+) \end{aligned}$$

$$\log \Gamma (H^+) = \frac{E_{t\ s \rightarrow s'}^{\circ}}{0.06}$$

y, para cada disolvente se tienen las siguientes expresiones

$$\Delta G_{(s)}^0 = G_{\text{Prod}(s)}^0 - G_{\text{Reac}(s)}^0 \quad \text{Disolventes S}$$

$$\Delta G_{(s')}^0 = G_{\text{Prod}(s')}^0 - G_{\text{Reac}(s')}^0 \quad \text{Disolventes S'}$$

y en términos de potencial químico y de la reacción electroquímica que ocurre al electrodo

$$\Delta G_{(s)}^0 = \mu_{\text{ox}(s)}^0 + n\mu_{e(M)}^0 - \mu_{\text{Red}(s)}^0$$

$$\Delta G_{(s')}^0 = \mu_{\text{ox}(s')}^0 + n\mu_{e(M)}^0 - \mu_{\text{Red}(s')}^0$$

Se tiene entonces que obtener la función de transferencia que involucra la reacción redox adquiere la siguiente forma

$$\begin{aligned} \Delta G_{i_s \rightarrow s'}^0 &= \Delta G_{(s)}^0 - \Delta G_{(s')}^0 \\ &= \left[\mu_{\text{ox}(s)}^0 + n\mu_{e(M)}^0 - \mu_{\text{Red}(s)}^0 \right] - \left[\mu_{\text{ox}(s')}^0 + n\mu_{e(M)}^0 - \mu_{\text{Red}(s')}^0 \right] \end{aligned}$$

Si en la reacción, el intercambio de electrones se realiza en el "metal", utilizando por supuesto el mismo electrodo en ambos casos, el potencial químico que involucran a los electrones en los dos disolventes es el mismo

$$\mu_{e(M)S}^0 = \mu_{e(M)S'}^0$$

al reordenar los términos de la función de transferencia se deduce que

$$\begin{aligned} \Delta G_{i_s \rightarrow s'}^0 &= \left[\mu_{\text{ox}(s)}^0 - \mu_{\text{ox}(s')}^0 \right] - \left[\mu_{\text{Red}(s)}^0 - \mu_{\text{Red}(s')}^0 \right] \\ &= \Delta G_{i(\text{ox})}^0 - \Delta G_{i(\text{Red})}^0 \end{aligned}$$

donde $\Delta G_{i(\text{ox}), (\text{Red})}^0$ es la energía libre de transferencia del oxidante y del reductor.

Para una reacción química la relación entre la energía libre y la constante de equilibrio es la siguiente

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

para el siguiente equilibrio hipotético de transferencia $A_{i_s} \rightleftharpoons A_{i_{s'}}$, la energía libre involucrada es

$$\Delta G_{i(s) \rightarrow s'}^{\circ} = -RT \ln K_t(i)$$

en donde $K_t(i)$, es una constante de transferencia de actividad del disolvente S al S'.

$$K_t = \frac{a_i(s)}{a_i(s')}$$

Dicho lo anterior la función de transferencia se puede expresar en función de las constantes de transferencia

$$\begin{aligned} \Delta G_{i(s) \rightarrow s'}^{\circ} &= -RT \ln K_t(ox) + RT \ln K_t(Red) \\ &= -RT [\ln K_t(ox) - \ln K_t(Red)] \\ &= -RT \ln \frac{K_t(ox)}{K_t(Red)} \end{aligned}$$

A la constante de transferencia $K_t(i)$ se denomina coeficiente de i -ésimo en dos disolventes, y se escribe con la letra gamma.

$$K_t(i) = \Gamma_i$$

El coeficiente de transferencia es

$$\Delta G_{i(s) \rightarrow s'}^{\circ} = -RT \ln \frac{\Gamma_{ox}}{\Gamma_{red}}$$

Experimentalmente es difícil realizar mediciones de energía relacionar ésta energía con alguna propiedad fácilmente medible. E semireacción de un par redox se asocia a la energía libre por medio de la s:

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{\nu F}$$

[ν es el nu

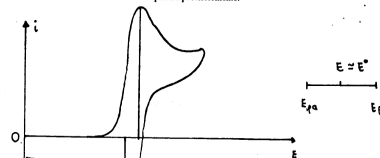
Se propone entonces un potencial normal de transferencia de un i energía libre de transferencia descrita anteriormente

$$E_{i(s) \rightarrow s'}^{\circ} = \frac{\Delta G_{i(s) \rightarrow s'}^{\circ}}{\nu F}$$

$$E_{i(s) \rightarrow s'}^{\circ} = - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{\Gamma_{ox}}{\Gamma_{red}}$$

Un método útil para calcular E° para un par redox es el empleo de la voltamperometría cíclica, la cual genera una señal como la mostrada en la figura

Esta condición extratermodinámica se explicará posteriormente.



Un método útil para calcular E° para un par redox es el empleo de la voltamperometría cíclica, la cual genera una señal como la mostrada en la figura

Figura 1

Esta condición extratermodinámica se explicará posteriormente.

En donde se puede obtener un valor muy aproximado de E° , simplemente localizando los valores de potencial de pico anódico y catódico y la simisma de éstos le corresponderá su respectivo E° .

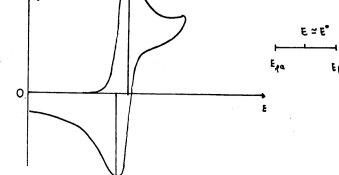


Figura 1. Voltamperograma, correlación con el potencial normal.

En donde se puede obtener un valor muy aproximado de E° , simplemente localizando los valores de potencial de pico anódico y catódico y la simisma de éstos le corresponderá su respectivo E° .

En éstos experimentos se debe utilizar una referencia apropiada ya que los sistemas $Ag(I)/Ag(0)$, $Hg(I)/Hg(0)$, son frecuentemente utilizados en agua, pero en algunos disolventes el empleo de éstos sistemas no es muy satisfactorio, un camino para el uso de una referencia apropiada será la siguiente:

En los modelos electrostáticos de solvatación de iones la energía de solvatación es inversamente proporcional al radio del ión, por que un ión de tamaño infinito tendrá una energía de solvatación de cero. Se dice entonces que la energía de solvatación para iones grandes de tamaño finito será muy pequeña.

Pleskov (1947) propuso que el sistema del rubidio se adoptara como electrodo de referencia, ya que era el catión más grande hasta entonces conocido. Se asumió entonces que: $\log \Gamma(Rb) = 0$, en todos los disolventes. Esta suposición se puede dominar una hipótesis extratermodinámica.

La energía libre de solvatación de un ión (según 2) puede considerarse formada por contribuciones de una parte electrostática y una parte no electrostática

$$\Delta G_i^{\circ}(ion) = \Delta G_{el} + \Delta G_i^{\circ}(no el)$$

Un método útil para calcular E° para un par redox es el empleo de la voltamperometría cíclica, la cual genera una señal como la mostrada en la figura

* Esta condición extratermodinámica se explicara posteriormente.

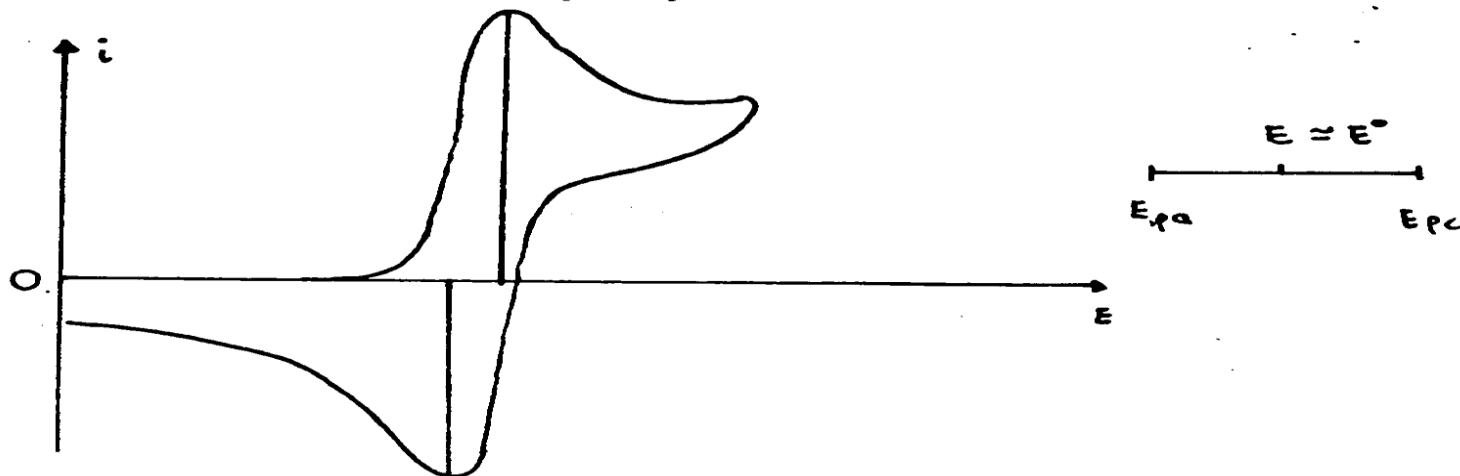


Figura 1. Voltamperograma, correlación con el potencial normal.

En donde se puede obtener un valor muy aproximado de E° , simplemente localizando los valores de potencial de pico anódico y catódico y la simisuma de éstos le corresponderá su respectivo E° .

En éstos experimentos se debe utilizar una referencia apropiada ya que los sistemas $Ag(I)/Ag(0)$, $Hg(I)/Hg(0)$, son frecuentemente utilizados en agua, pero en algunos disolventes el empleo de éstos sistemas no es muy satisfactorio, un camino para el uso de una referencia apropiada sería la siguiente

En los modelos electrostáticos de solvatación de iones la energía de solvatación es inversamente proporcional al radio del ión, por que un ión de tamaño infinito tendrá una energía de solvatación de cero. Se dice entonces que la energía de solvatación para iones grandes de tamaño finito será muy pequeña.

Pleskov (1947) propuso que el sistema del rubidio se adoptara como electrodo de referencia, ya que era el catión más grande hasta entonces conocido. Se asumió entonces que: $\log \Gamma (Rb) = 0$, en todos los disolventes. Esta suposición se puede dominar una hipótesis extratermodinámica.

La energía libre de solvatación de un ión (según 2) puede considerarse formada por contribuciones de una parte electrostática y una parte no electrostática

$$\Delta G_i^\circ (\text{ion}) = \Delta G (\text{el}) + \Delta G_i^\circ (\text{no el})$$

si se toma en cuenta una molécula no cargada, del mismo tamaño y estructura que el ión entonces $\Delta G_i^0 (\text{ion}) = \Delta G_i^0 (\text{no el})$. Si se dice que hay una analogía de ión y una molécula.

Esta analogía de grandes iones-moléculas permite aproximaciones en las que la energía libre de transferencia de un ión se iguala a una molécula no cargada, la cual se aproxima al tamaño del ión y a su estructura.

$$\Delta G_i^0 (\text{ion}) = \Delta G_i^0 (\text{no el})$$

$$\Delta G_i^0 (\text{no el}) = \Delta G_i^0 (\text{análogo no cargado})$$

Cuando el ión es grande, se espera que el componente electrostático de su energía libre de transferencia sea pequeño.

$$\Delta G_i^0 (\text{ion}) = \Delta G_i^0 (\text{no el})$$

Los siguientes iones-moléculas han encontrado aplicación en la estimación de valores de ΔG_i^0 para iones.

Ferricinio $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ - Ferroceno $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Tetrafenilarsinio ph_4As^+ - Tetrametilmetano ph_4C

Tetrafenilborato BPh_4^- - Tetrafenilmetano

La suposición de ferroceno-ferricinio ha sido utilizado frecuentemente como electrodo de referencia independiente del disolvente, con el cual se pueden medir otros potenciales referidos a una misma escala.

Algunos investigadores han realizado mediciones más precisas de energía libre de transferencia tomando en cuenta la parte electrostática y han encontrado que la suposición anterior es válida para muchos disolventes.

PARTE EXPERIMENTAL :

Tomando en cuenta lo dicho anteriormente se tiene para el sistema $Q(\text{II})/Q(\text{O})$

$$E_i^0 - E_i^0 (\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}}) = - \frac{1}{nF} [\Delta G_i^0 - \Delta G_i^0 (\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}})]$$

$$\log \Gamma_{\text{H}^+} = \frac{E_i^0 - E_i^0 (\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}})}{0.06}$$

$$\log \Gamma_{\text{H}^+} = \frac{(E_{Q(\text{agua})}^0 - E_{\text{Fe}(\text{agua})}^0) - (E_{Q(\text{S})}^0 - E_{\text{Fe}(\text{S})}^0)}{0.06}$$

Posteriormente se realizaron experimentos con el sistema quinona-hidroquinona obteniéndose los siguientes voltamperogramas

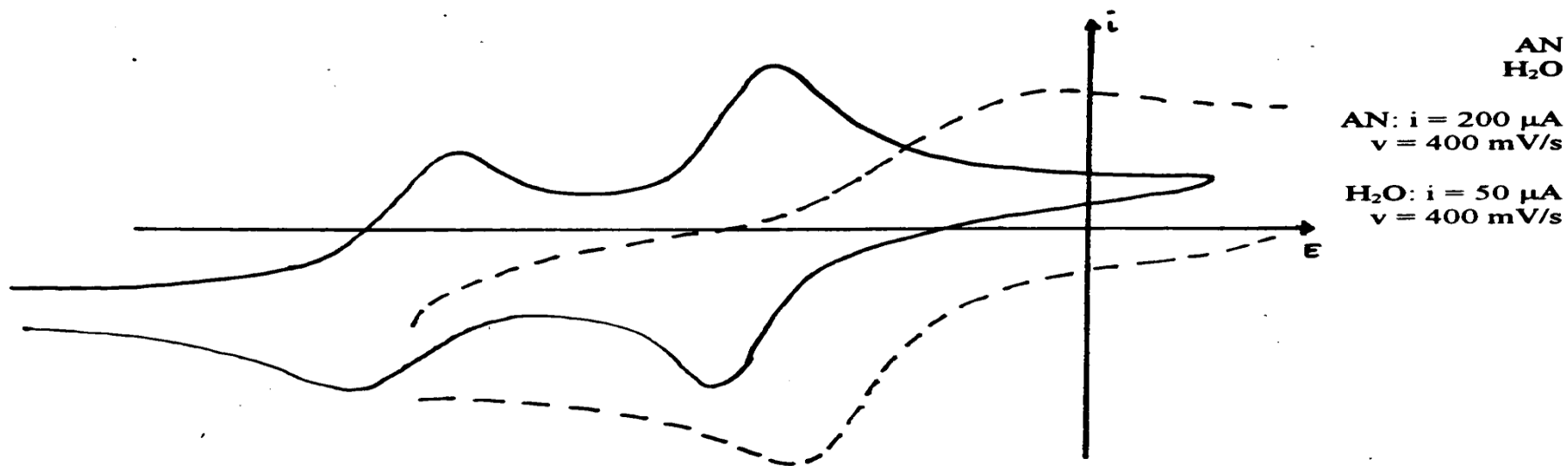


FIGURA 4. Voltamperograma: Sistema quinona-hidroquinona en agua y AN

Para el sistema en acetonitrilo se toma el potencial normal global y al tubular los datos se tiene,

	E°
H ₂ O	-0.662 V
AN	-1.020 V

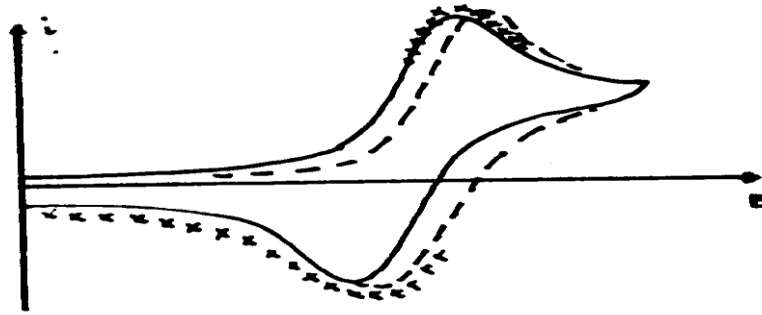
Y realizando el calculo del coeficiente de transferencia

$$\begin{aligned} \log_{10} \Gamma (H^+) &= \frac{E^{\circ}_{(agua)} - E^{\circ}_{(AN)}}{0.06} \\ &= \frac{-0.662 - (-1.020)}{0.06} \end{aligned}$$

$$\log_{10} \Gamma (H^+) = 5.9660$$

$$\log_{10} \Gamma(\text{H}^+) = \frac{E^\circ_{\text{Q}^2/\text{Q}(\text{H}_2\text{O})} - E^\circ_{\text{Q}^2/\text{Q}(\text{AN})}}{0.06}$$

El primer experimento consistió en comprobar la independencia del sistema ferroceno-ferricinio al disolvente utilizado y se obtuvieron los siguientes voltamperogramas.



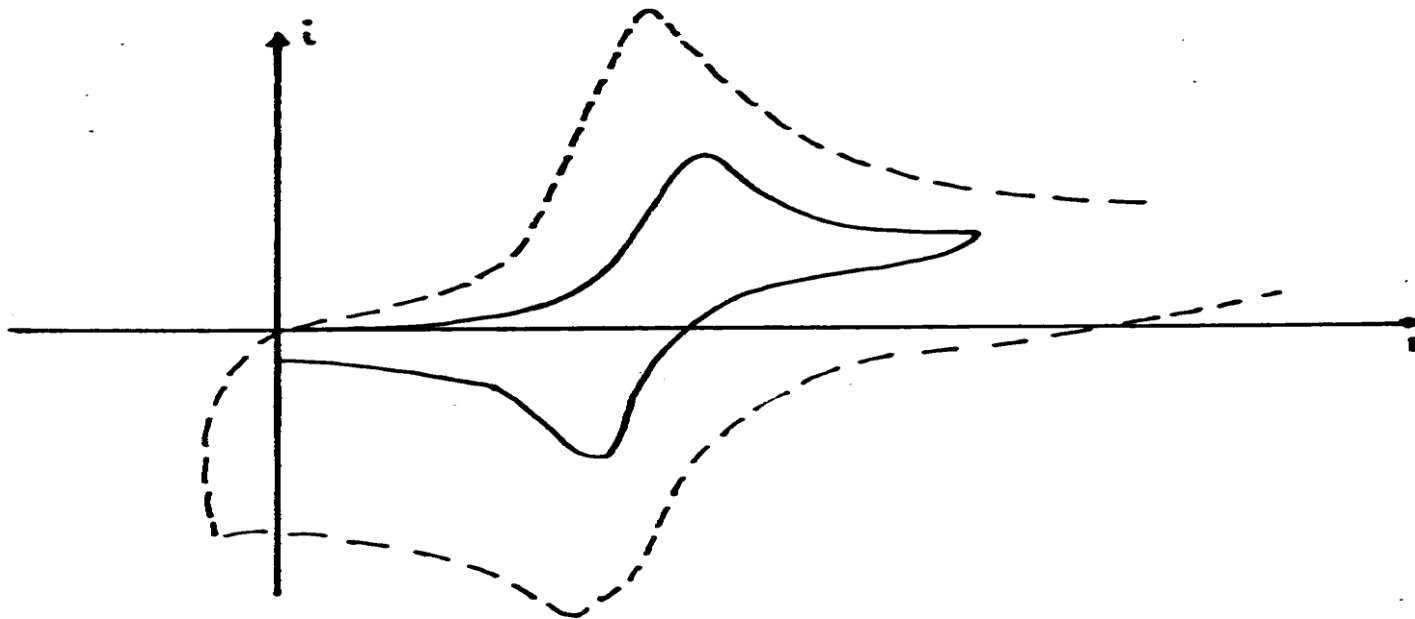
AN
NaBz

$i = 200 \mu\text{A}$
 $v = 400 \text{ mV/s}$

FIGURA 2. Sistema de ferroceno en diferentes niveles de acidez.

Se puede apreciar que no hay un cambio muy apreciable al cambiar las condiciones de acidez del medio.

Comparando con el mismo experimento en agua y acetonitrilo,



AN
H₂O

AN: $i = 200 \mu\text{A}$
 $v = 400 \text{ mV/s}$

H₂O: $i = 20 \mu\text{A}$
 $v = 400 \text{ mV/s}$

FIGURA 3. Voltamperograma del sistema ferroceno ferricino en agua y en acetonitrilo.

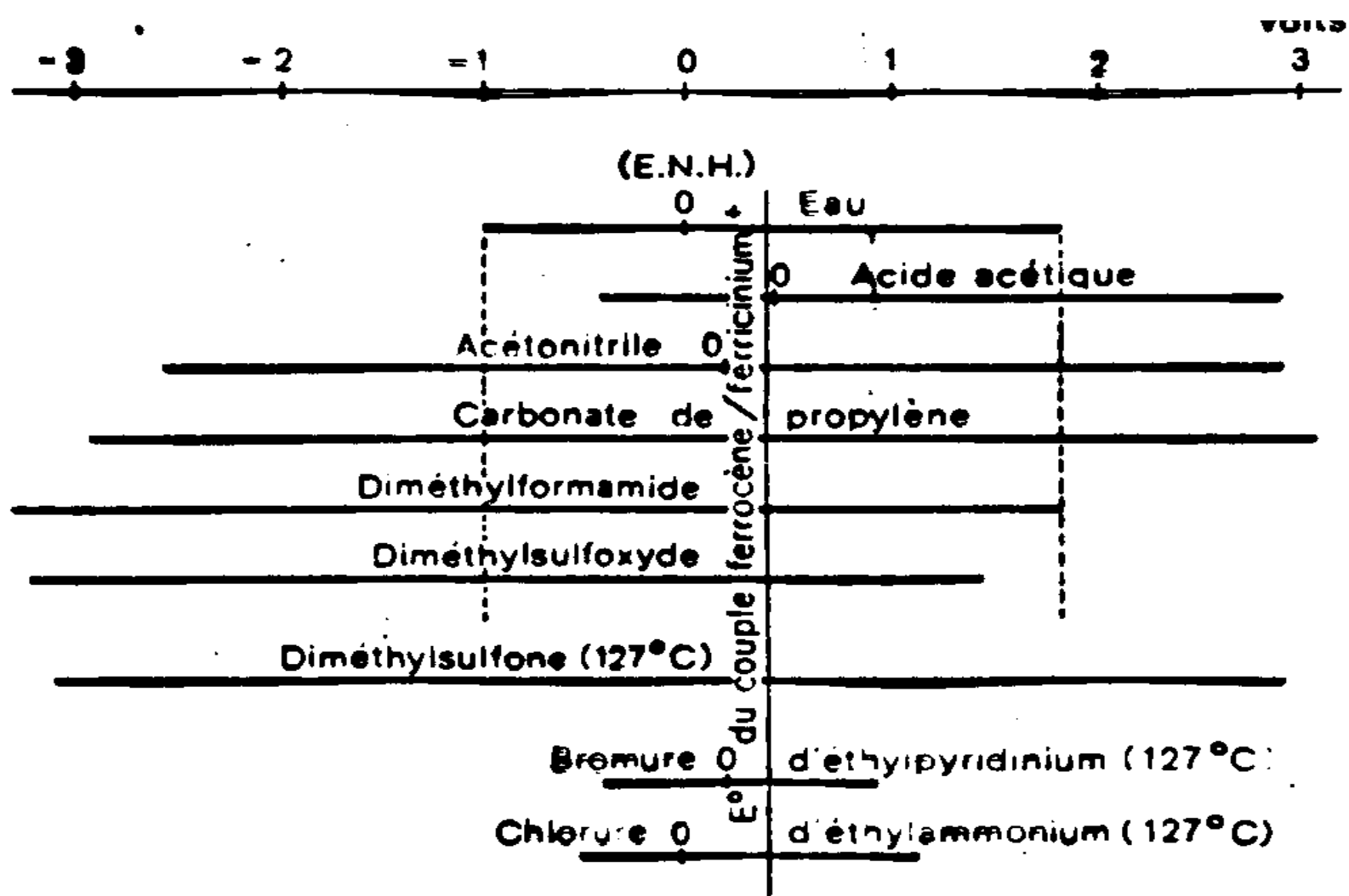


FIG. 16. — Correspondance entre les échelles de potentiel d'oxydo-réduction et comparaison de l'étendue des domaines de potentiel accessibles dans différents solvants moléculaires à température ordinaire et dans trois solvants (dont deux sels fondus) à 127 °C. Les origines $E = 0$ indiquées correspondent à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) dans le solvant considéré.

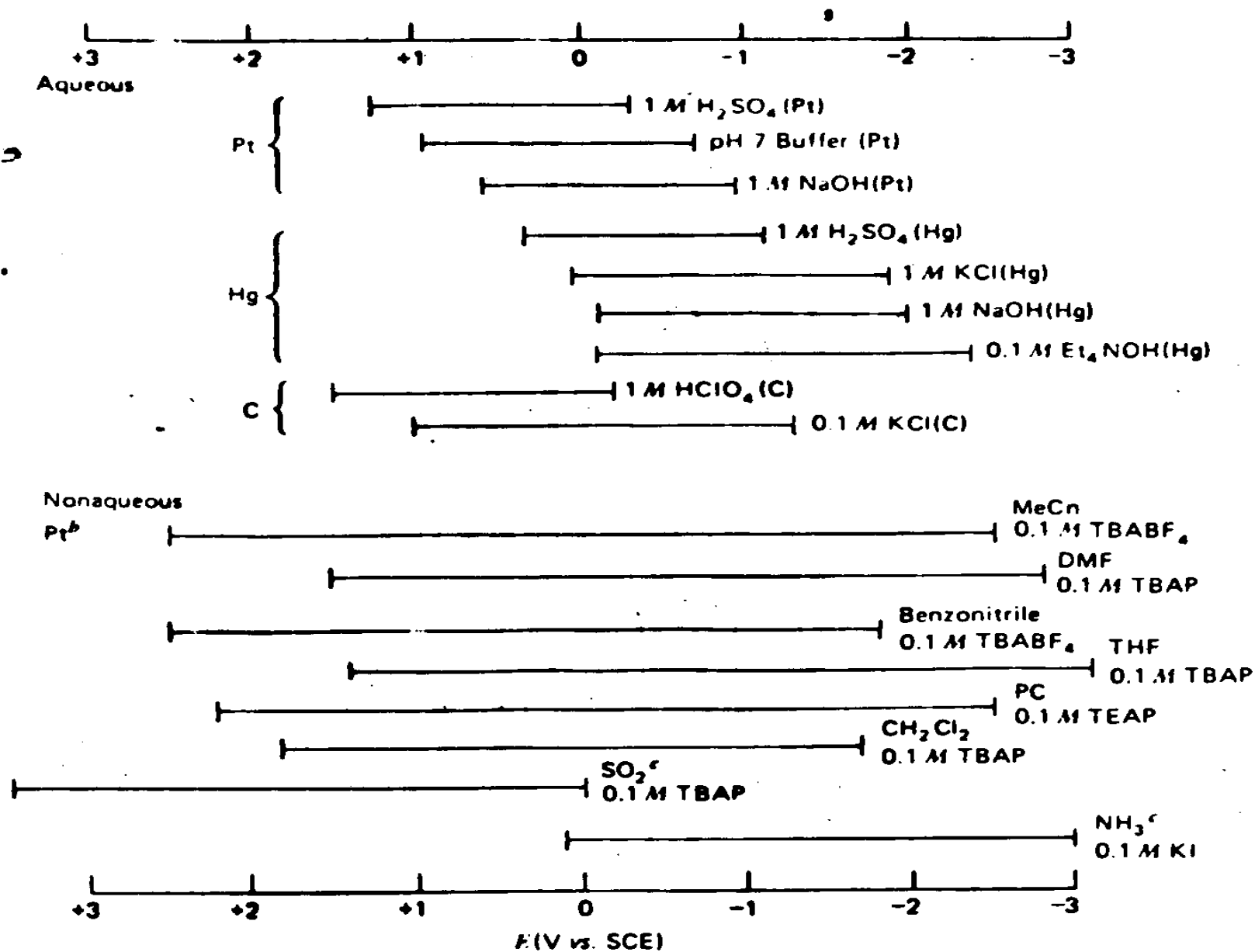


Figure E.2 Estimated potential ranges in aqueous and nonaqueous solutions^a.

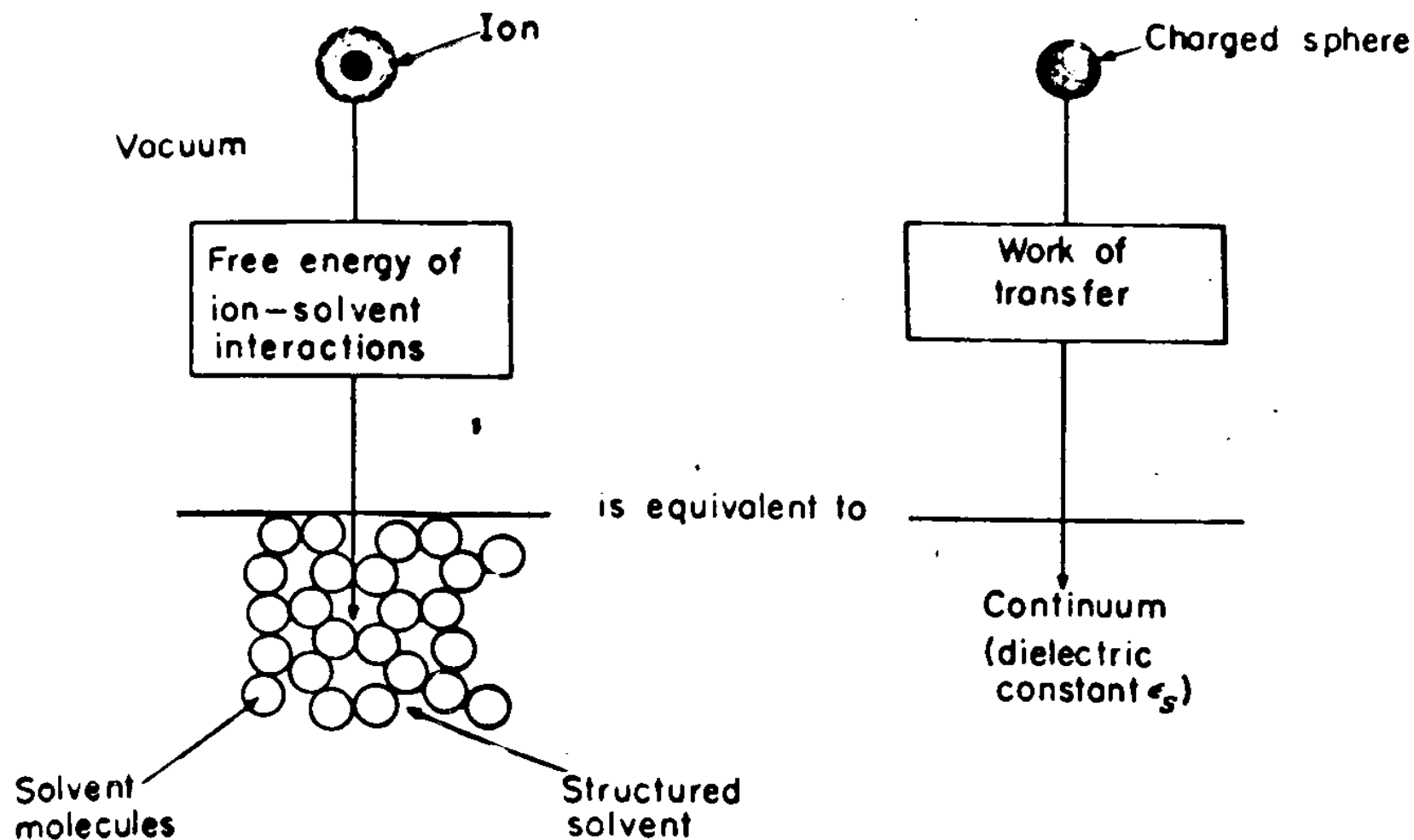


Fig. 2.7. The Born model views the free energy of ion-solvent interactions as equal to the work of transferring a charged sphere (of radius r_i and charge $z_i e_0$) from vacuum into a continuum (of dielectric constant ϵ_s).

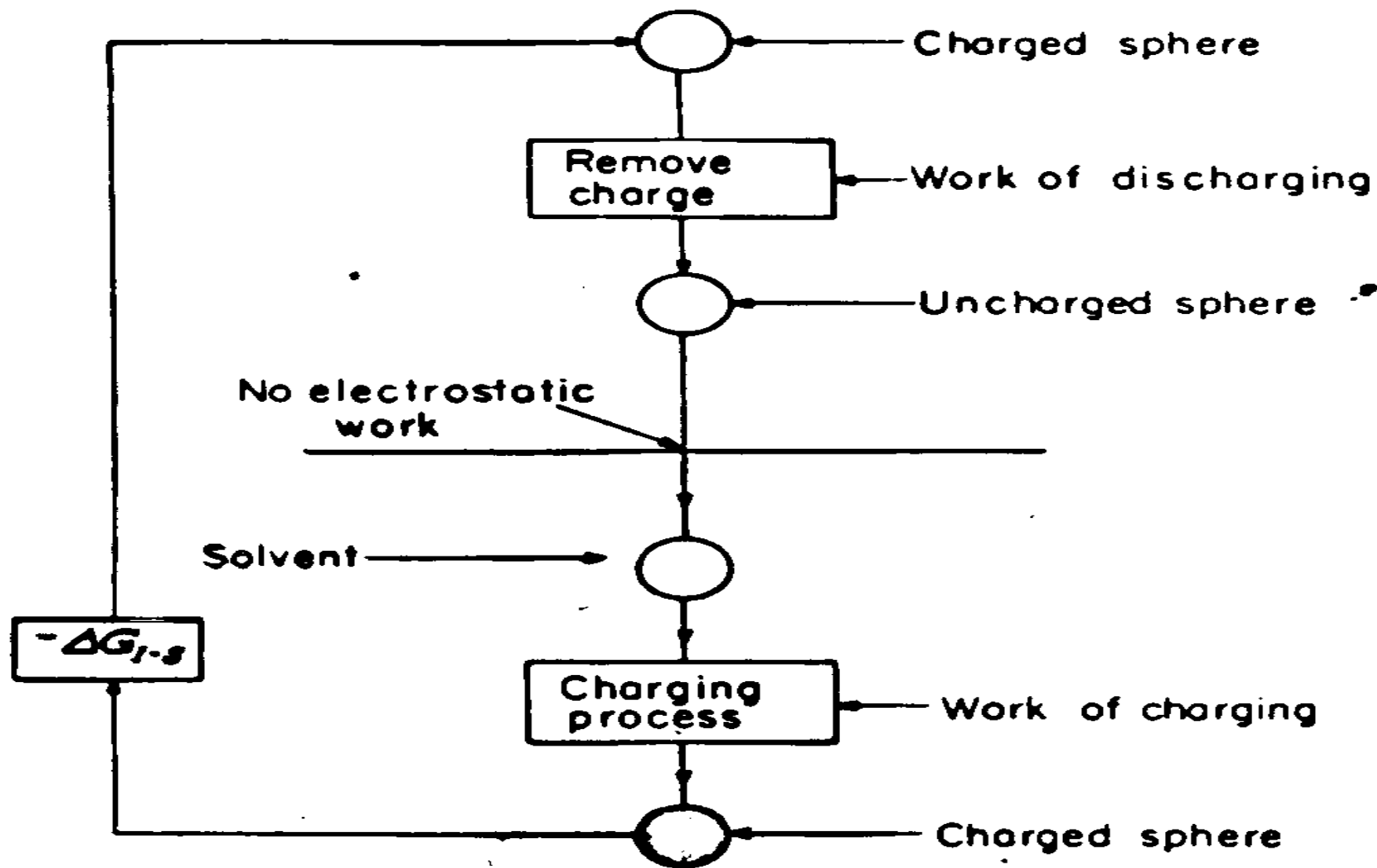


Fig. 2.8. Method of calculating the work of transferring a charged sphere from vacuum into the solvent by a thermodynamic cycle.

Química Analítica III

“Disolventes no acuosos”

Titulaciones ácido-base.

*etanol

*acetonitrilo

*ácido-acético

Agua



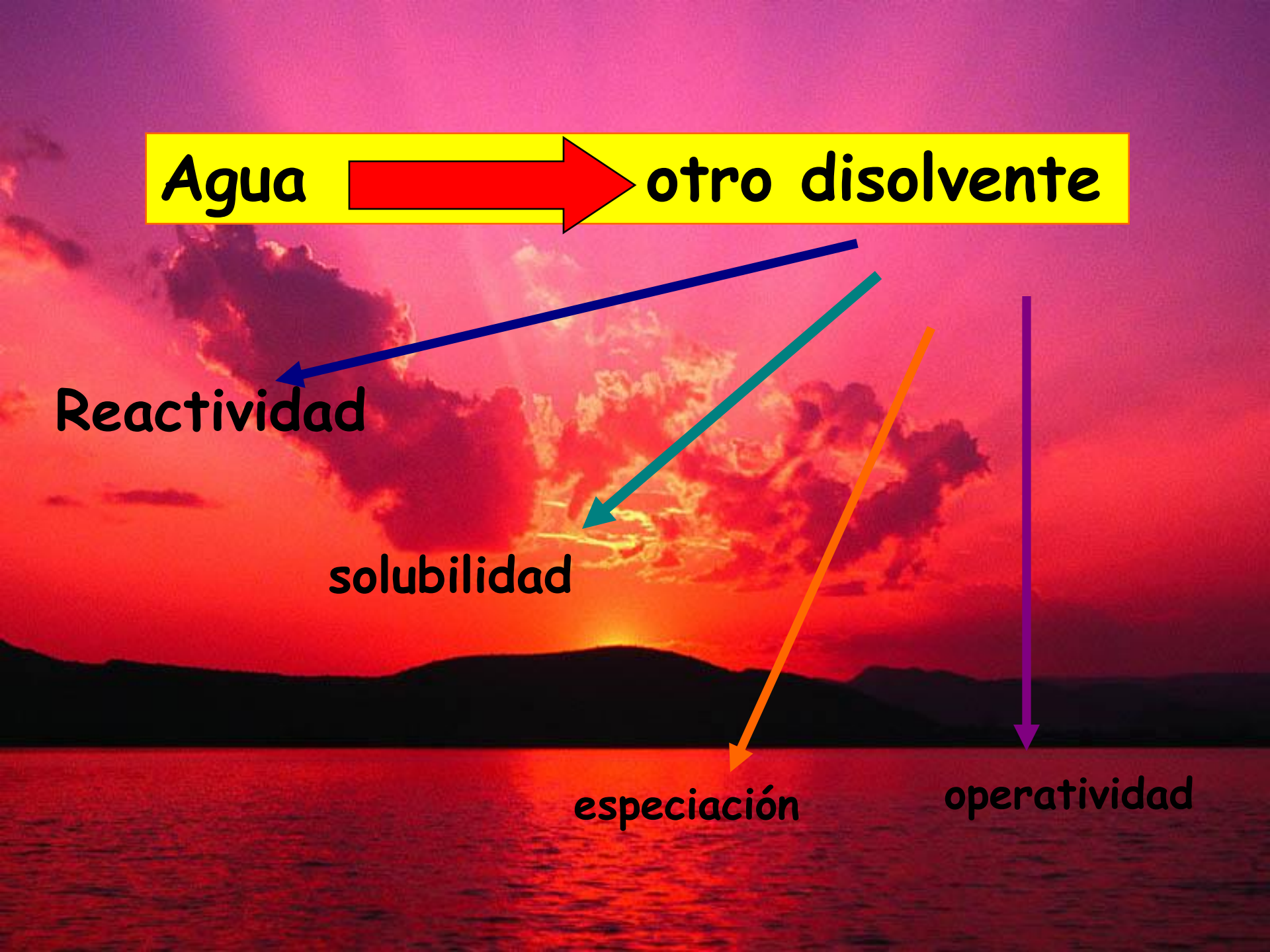
otro disolvente

Reactividad

solubilidad

especiación

operatividad



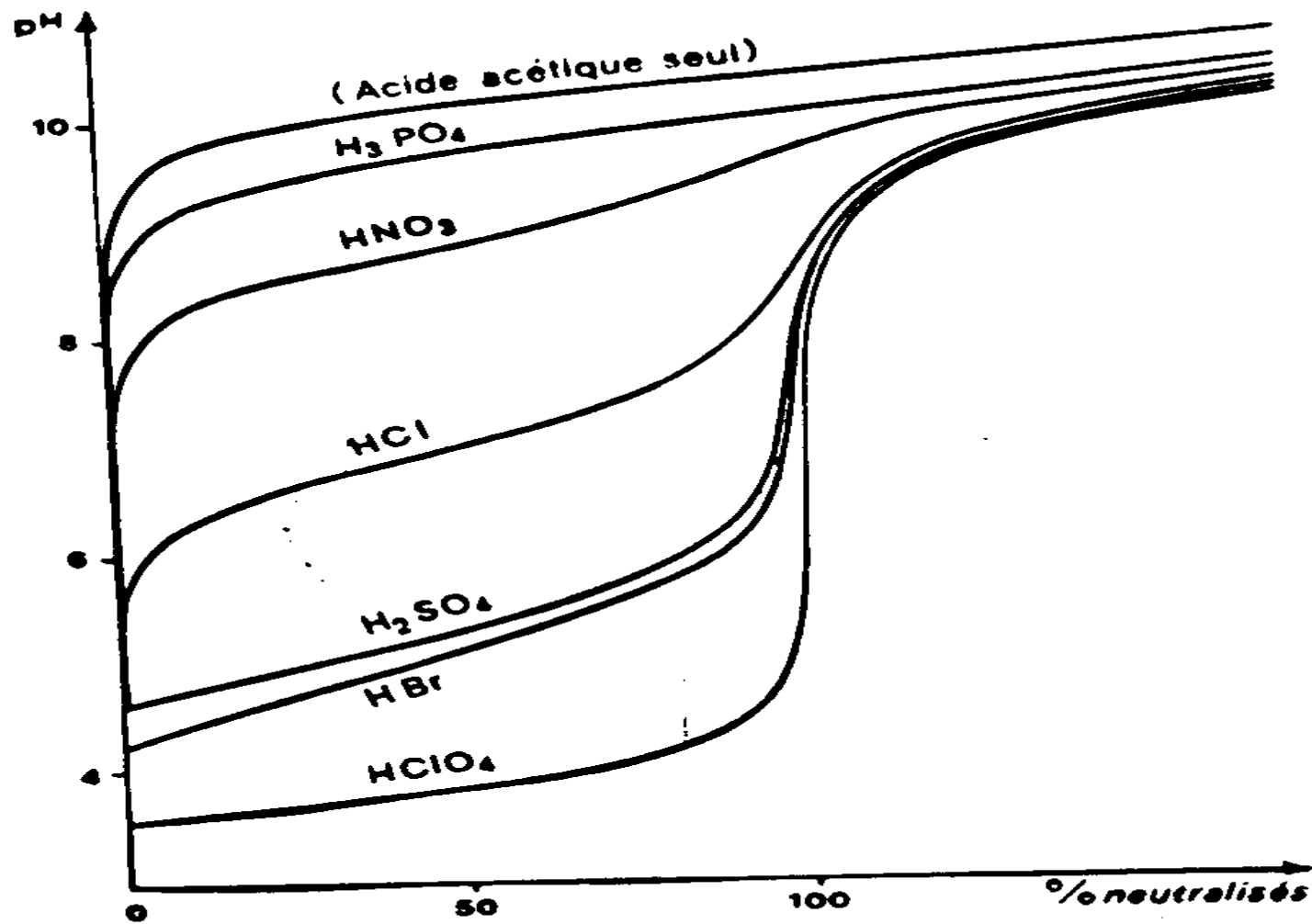
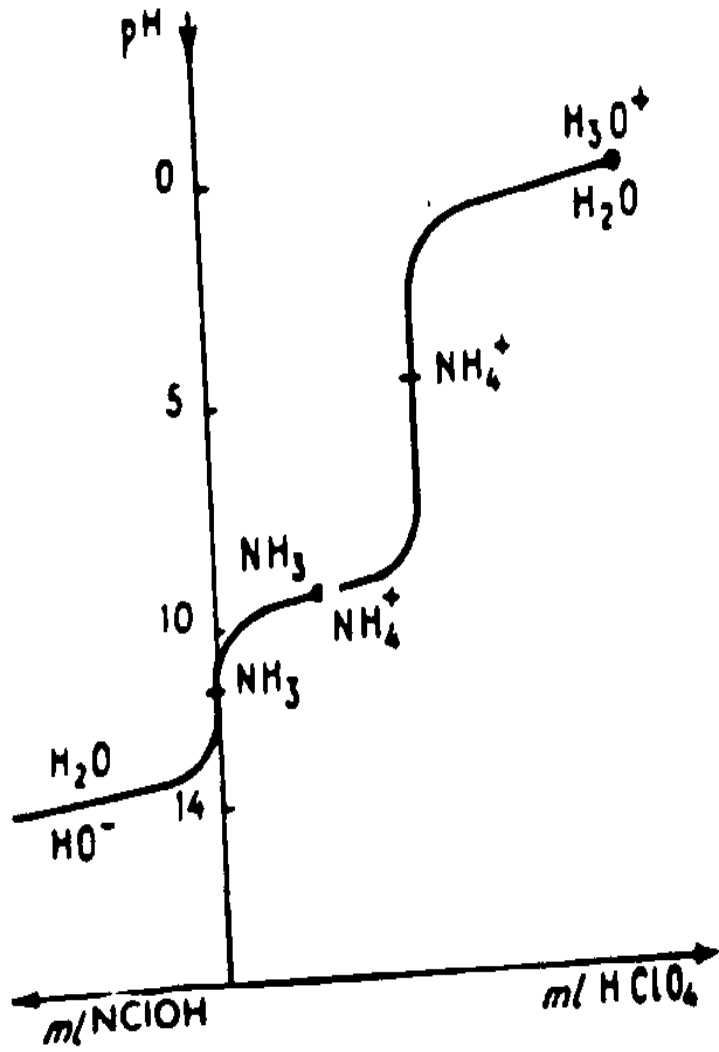
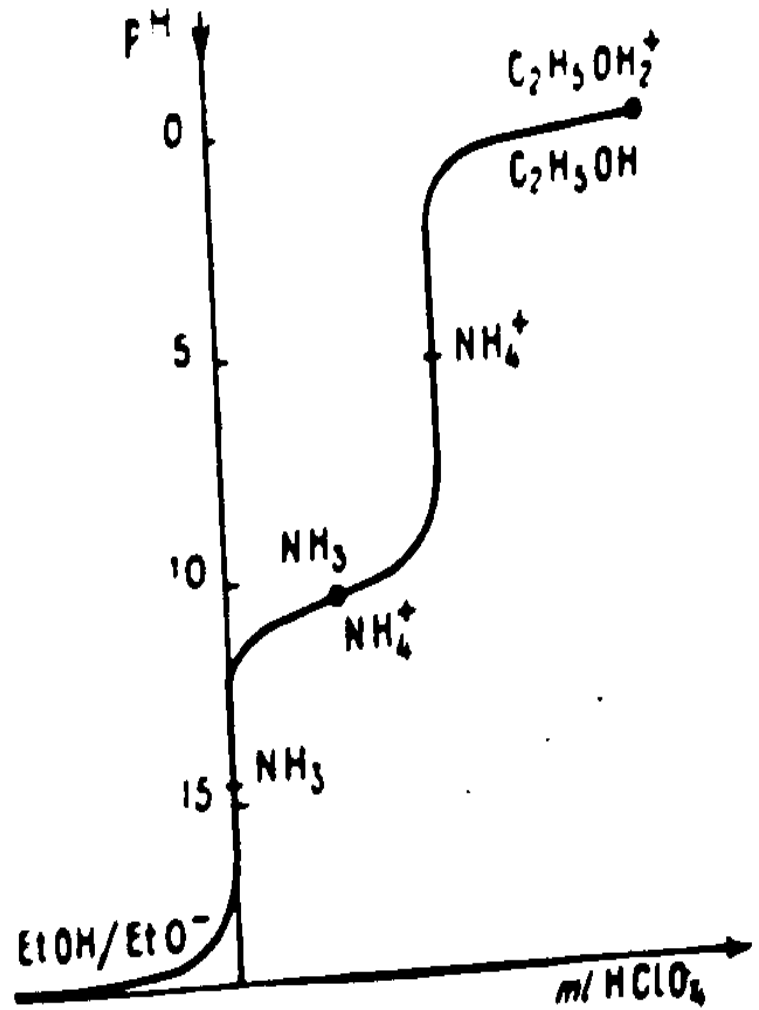


FIG. 3. — Variation du pH mesuré (électrode de verre) au cours de la neutralisation par l'acétate de pyridinium de 5 acides minéraux en solution 0,02 M dans l'acide acétique anhydre (d'après LE PORT, 1966).

Agua



Etanol



... en agua y en alcohol

Fisicoquímico: 1968. France-URSS

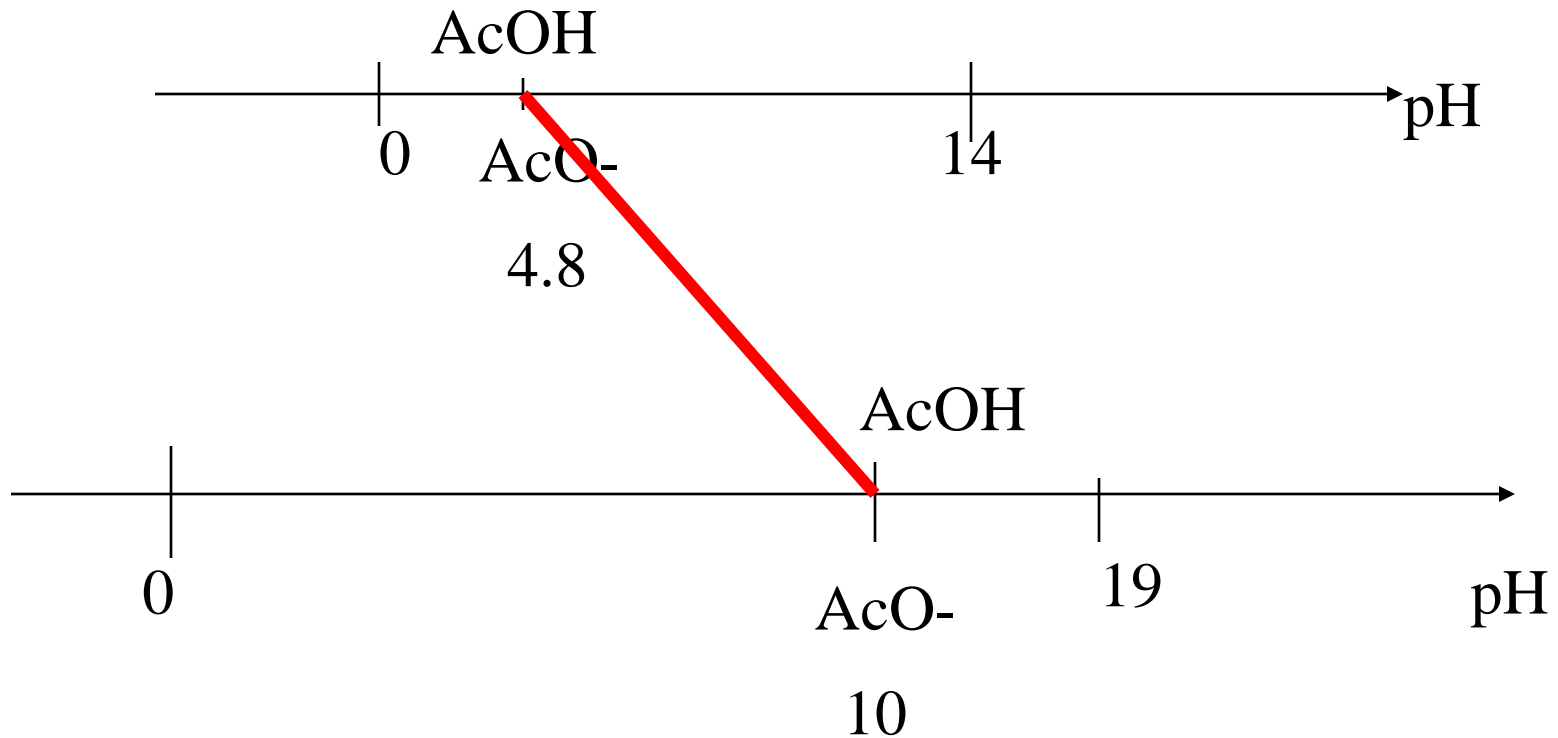
Termodinámica de disoluciones: propiedades de transferencia

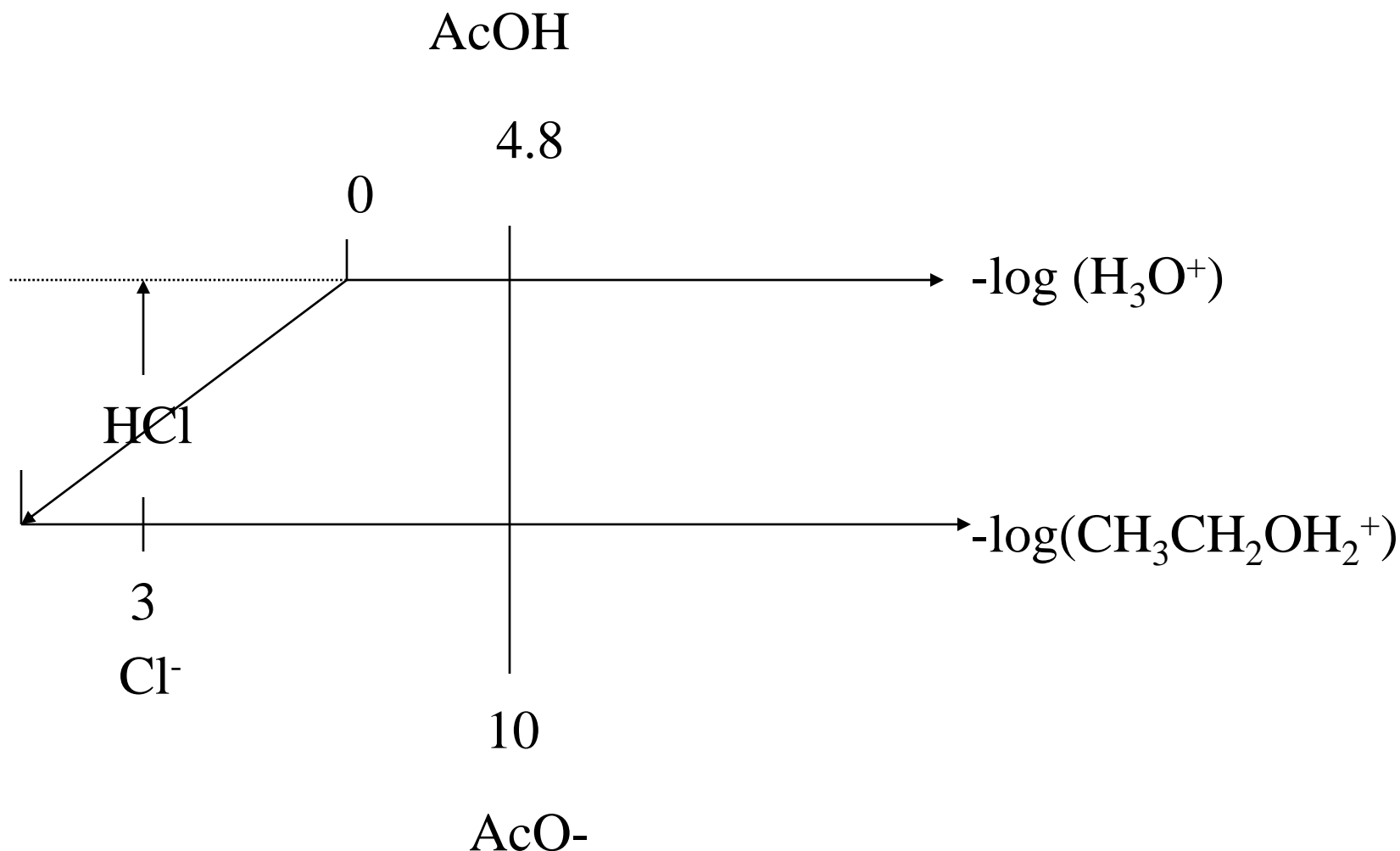
Determinación experimental: K_{eq} , K , estructura.

CORRELACION DE ESCALAS/AGUA.

1980'S : FITTING.

Disolventes: anfiprotico, disociante (ϵ), polar, moleculares





Para disolventes no disociantes u otros: **MODELO EXTRATERMODINAMICO.**

Citlalli Gama, Anel Flores,
Liliana Quintanar, Alejandro Baeza

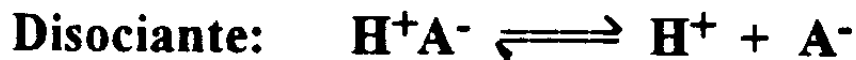
DISOLVENTES NO ACUOSOS
RESOLUCION DE UNA MEZCLA DE ACIDOS

OBJETIVO: Estudiar el efecto del cambio de disolvente en la valoración de una mezcla de ácidos.

Lograr la resolución de dicha mezcla en medio etanólico.

FUNDAMENTO TEORICO:

* **Acción del Disolvente:**



* **La disociación se favorece entre mayor sea la constante dieléctrica del disolvente.**

$$\epsilon_{\text{agua}} = 78.5$$

$$\epsilon_{\text{etanol}} = 24.3$$

El etanol es un disolvente menos disociante que el agua.

* **El etanol presenta comportamientos básico y ácido: es un disolvente anfiprótico:**

Como base:



Como ácido:



* La curva de valoración de una mezcla de ácidos clorhídrico y benzoico 0.01 M (cada uno) en medio acuoso se obtiene según la ecuación:

$$V = \frac{n_0 \Phi_{Bz} + n_0 + V_0 (10^{pH-14}) - V_0 (10^{-pH})}{10^{-pH} + C_t - 10^{pH-14}}$$

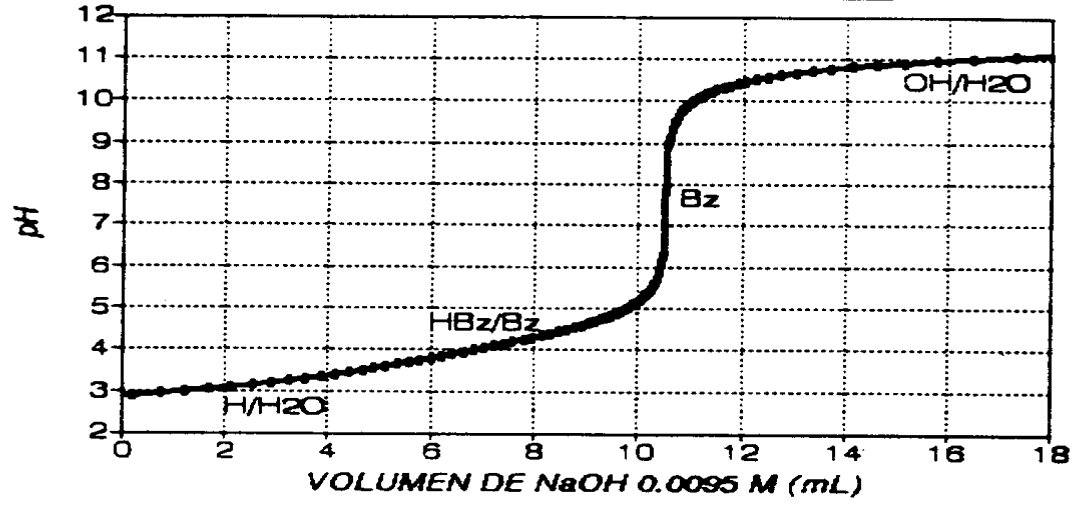
donde: $\Phi_{Bz} = [1 + 10^{4.19-pH}]^{-1}$ $C_t = 9.5 \text{ mM}$
 $n_0 = 0.05 \text{ mmol}$ $V_0 = 0.04 \text{ L}$

* Mientras que la curva de valoración en etanol sigue la ecuación:

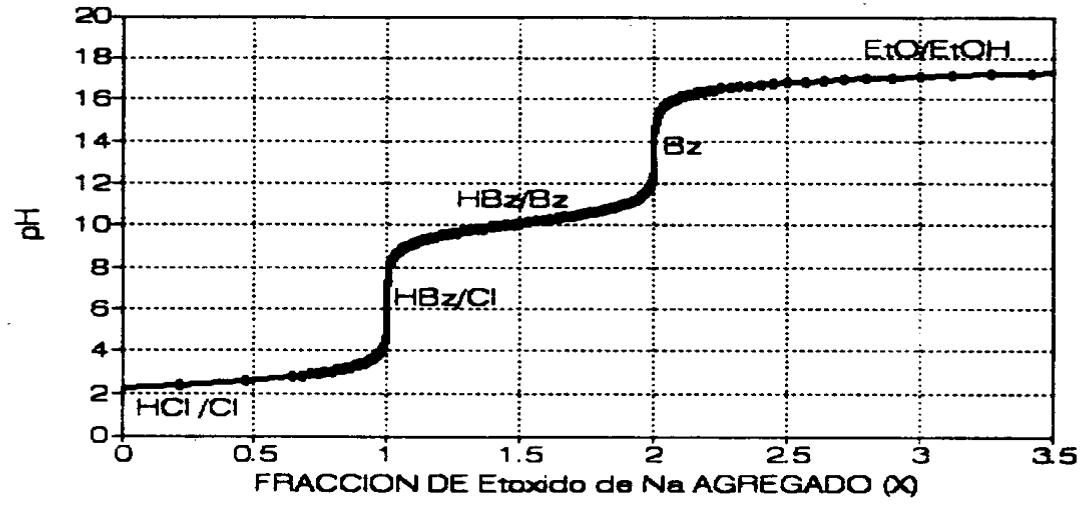
$$X = \Phi_{Bz} + \Phi_{Cl} + 10^{pH-17.1} - 10^{2-pH}$$

donde $\Phi_{Bz} = [1 + 10^{10.1-pH}]^{-1}$ y $\Phi_{Cl} = [1 + 10^{2.2-pH}]^{-1}$

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



CURVA TEORICA DE VALORACION DE UNA MEZCLA DE ACIDOS EN ETANOL



ESTRATEGIA EXPERIMENTAL:

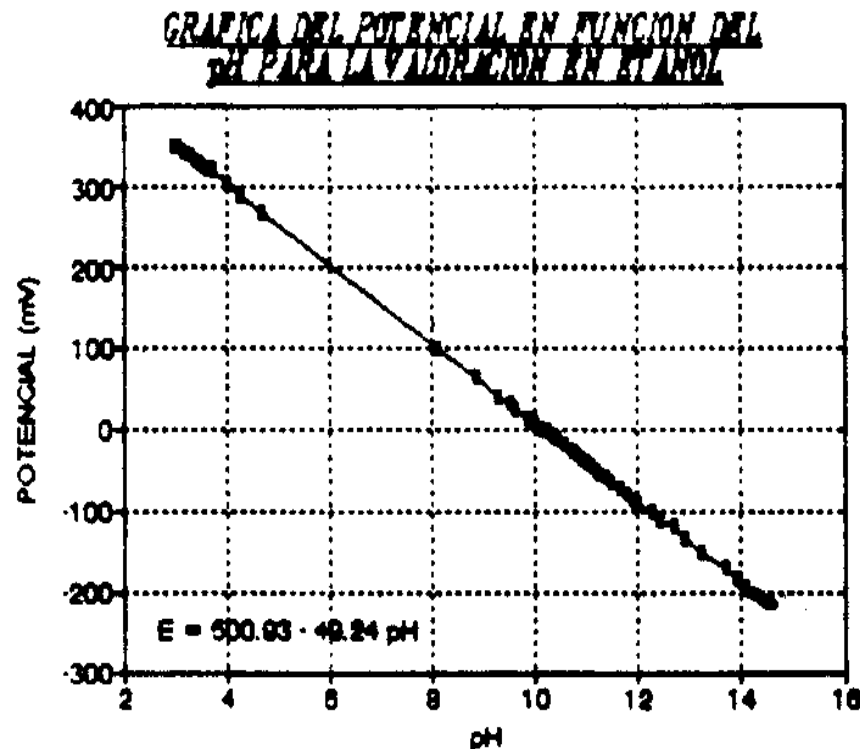
**Valoración de una mezcla de ácidos clorhídrico y benzoico 0.01 M
(cada uno) en medios acuoso y etanólico.**

**Titulantes: Disoluciones acuosa y etanólica de NaOH 0.01 M.
Normalizadas con biftalato de potasio como patrón
primario y fenolftaleína como indicador.**

**Técnica: Potenciométrica, con electrodo de vidrio (monitoreo del
pH y potencial de la disolución). Nota: Para realizar la
valoración en etanol, el potenciómetro debe ser calibrado**

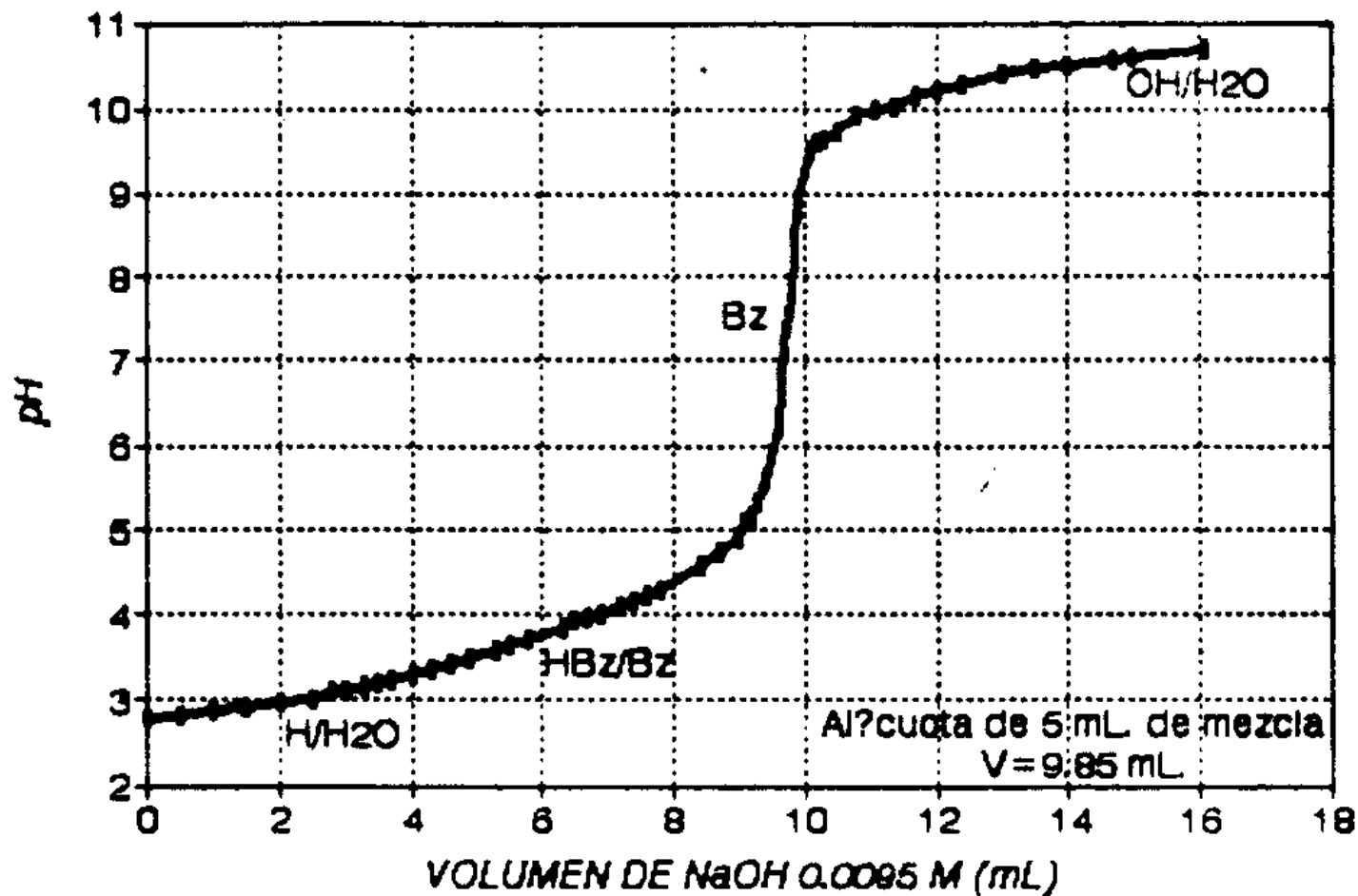
RESULTADOS Y PROCESAMIENTO DE DATOS:

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

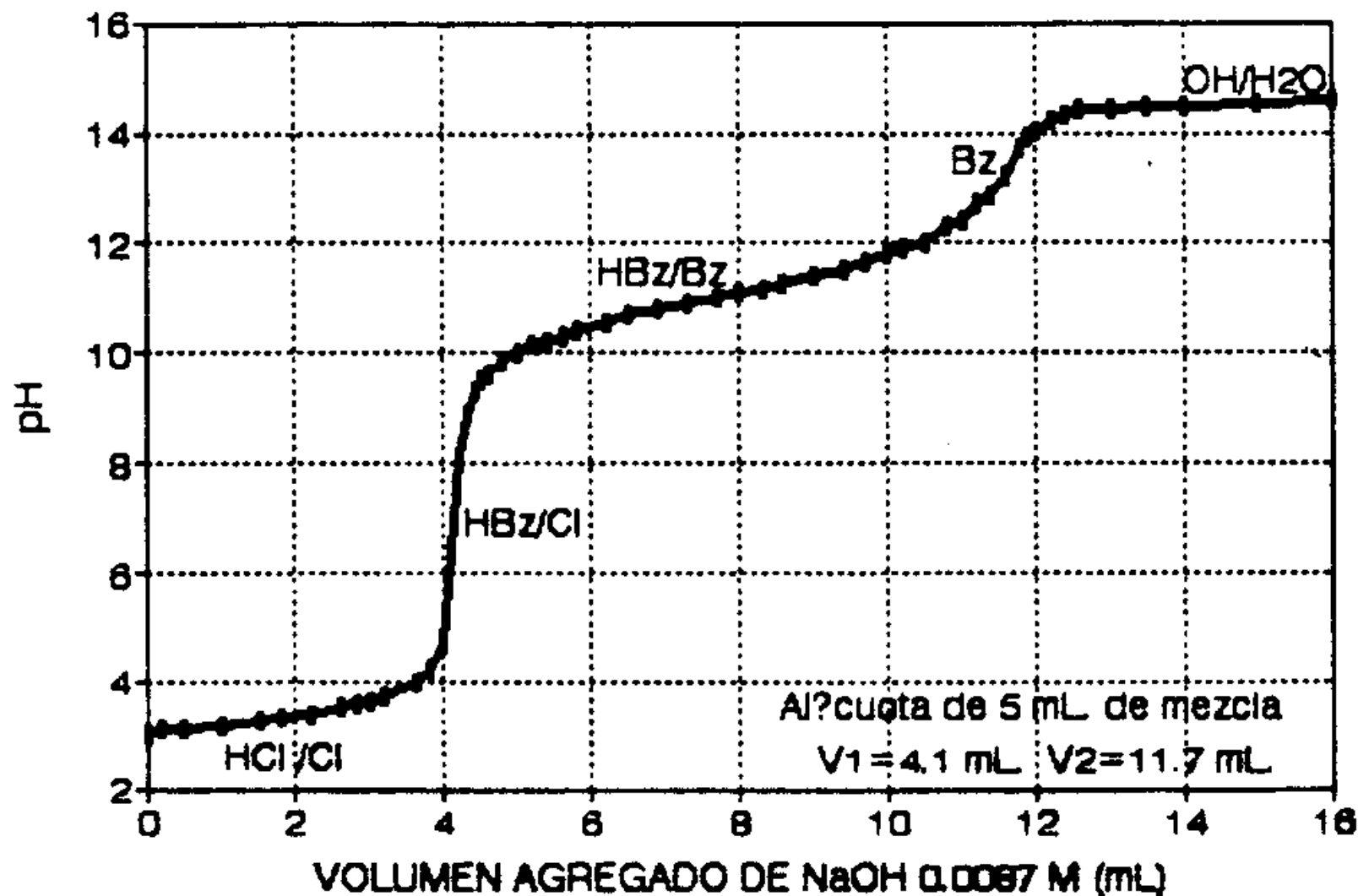


Las curvas de valoración experimentales son:

VALORACION DE UNA MEZCLA DE ACIDOS
CLORHIDRICO Y BENZOICO EN MEDIO ACUOSO



VALORACION DE UNA MEZCLA DE ACIDOS
CLORHIDRICO Y BENZOICO EN ETANOL



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

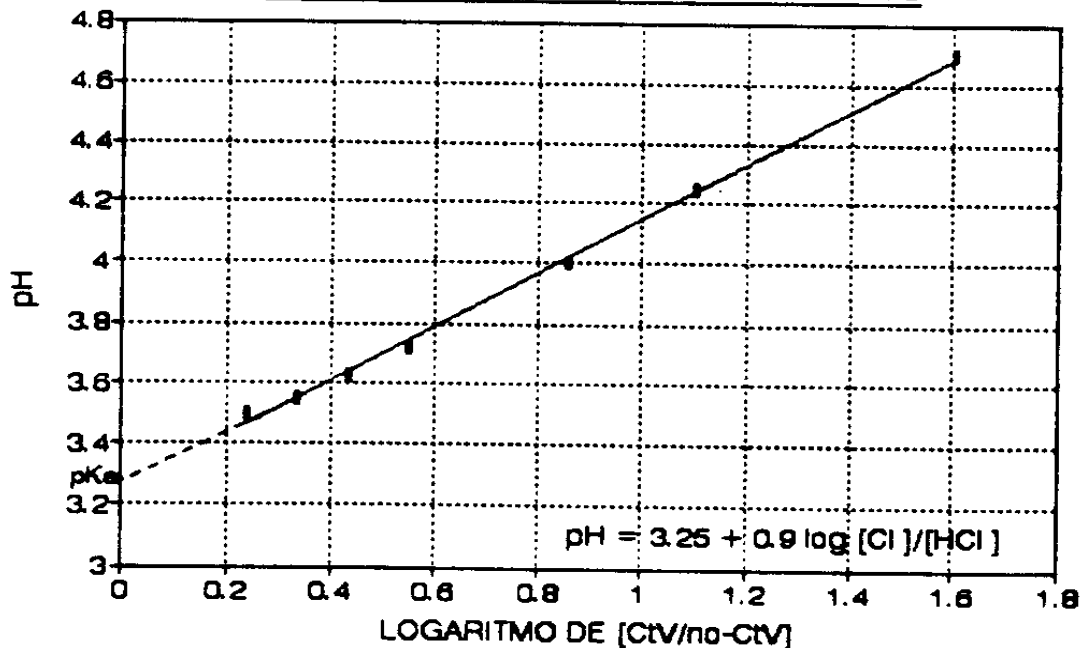
1. Antes del primer punto a la equivalencia el pH está impuesto por el par HCl / Cl^- , cuyas concentraciones están dadas por

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

por lo que

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

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ
DEL ACIDO CLORHIDRICO EN ETANOL



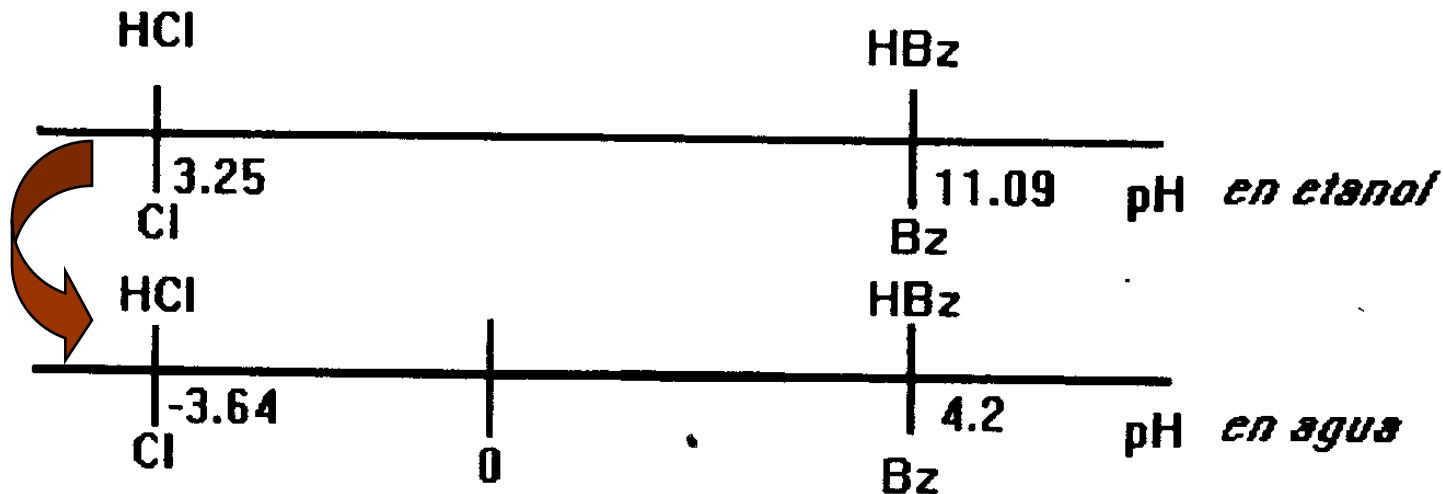
2. Entre el primer y segundo puntos de equivalencia el pH está impuesto por el par HBz/Bz⁻, cuyas concentraciones son:

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

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:



CONCLUSIONES:

* Comparando los sistemas HCl/Cl⁻ y HBz/Bz⁻ en agua y en etanol:

AGUA

El HCl es un ácido nivelado:



El HBz es un ácido no nivelado:



ETANOL

Tanto el HCl como el HBz son ácidos no nivelados:



concluimos que el etanol es un disolvente menos disociante que el agua.

- * Sin embargo, es posible correlacionar las escalas de pH en medios acuoso y etanólico, para extrapolar valores de pKa de ácidos nivelados en agua, como el HCl:

$$pK_{H^+}^{HCl} = -3.64 \quad (-3.7)$$

$$pK_{H^+}^{HCl} = 3.25 \quad (2.2)$$

$$pK_{H^+}^{HBz} = 4.2$$

$$pK_{H^+}^{HBz} = 11.09 \quad (10.1)$$

- * La mezcla de ácidos en cuestión fué resoluble al utilizar etanol como disolvente: las concentraciones de la mezcla resultaron ser:

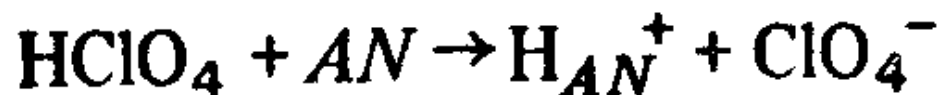
$$[HCl] = 7.13 \text{ mM} \quad \text{y} \quad [HBz] = 13.22 \text{ mM}$$

- * El electrodo de vidrio respondió adecuadamente al potencial de la disolución en medio etanólico.

2.3 Acetonitrile



Assuming the K_s for *AN* is $10^{-28.6}$, the pH scale in acetonitrile ranges from 0 to 28.6, with a pH of 14.3 being neutral.



$$K_{\text{HCl}} = \frac{[\text{H}_{\text{AN}}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}$$

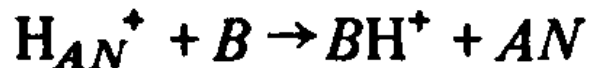
TABLE 2.1

Dissociation Constants for Acids and Conjugate Acids of Bases in Acetonitrile*

Acid	pK_{HA}	Base	$pK_{BH^+}(AN)$	$pK_{BH^+}(H_2O)$	ΔpK
Hydrobromic	5.5	Ammonia	16.5	9.2	7.3
Sulfuric	7.25	Methylamine	18.4	10.6	7.8
Hydrochloric	8.9	Dimethylamine	18.7	10.6	8.1
Nitric	8.9	Trimethylamine	17.6	9.8	7.8
2,4,6-Trinitrophenol	11.0	Ethylamine	18.4	10.6	7.8
2,4-Dinitrophenol	16.0	Triethylamine	18.7		
3,5-Dinitrobenzoic	17.2	<i>n</i> -Propylamine	18.2	10.5	7.7
4-Nitrobenzoic	18.7	Pyrrolidine	19.6	11.3	8.3
3-Bromobenzoic	19.5	1,3-Diphenylguanidine	17.9	10.0	7.9
Benzoic	20.7	Pyridine	12.3	5.2	7.1
4-Nitrophenol	20.7	<i>p</i> -Toluidin	11.3	5.1	6.2
4-Hydroxybenzoic	20.8	Aniline	10.7	4.6	6.1
2-Nitrophenol	22.0	Urea	7.7		
Phenol	26.6	Dimethylformamide	6.1	—	—
		Dimethylsulfoxide	5.8	—	—
		Anthraquinone	3.5	—	—

* Data from J. E. Coetzee and G. R. Padmanabian, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965), 3193; *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965), 5005; also, from I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Jr., and S. Bhomik, *Anal. Chem.*, **39** (1967), 1627.

may be illustrated for the titration of a base, B , with a strong acid in acetonitrile.



Neglecting the anion of the titrant acid, the formation constant for this titration is

$$K = \frac{[BH^+]}{[H_{AN}^+][B]} = \frac{1}{K_{BH^+}}$$

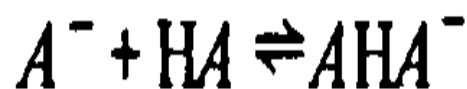
If the titrant anion forms an ion pair with BH^+ , the dissociation constant of the ion pair must be used to calculate the BH^+ concentration that is substituted into the titration formation constant expression for equilibrium calculations.

$$K_{BHA} = \frac{[BH^+][A^-]}{[BHA]} = \frac{[BH^+]^2}{[BHA]}$$

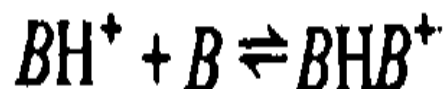
$$[BH^+] = \sqrt{K_{BHA}[BHA]}$$

Ion pair dissociation constants for NH_4HSO_4 and LiNO_3 have been found to be 1.4×10^{-3} and 4.1×10^{-4} , respectively.

Another factor has been observed which complicates acid-base equilibria in acetonitrile. Because of its poor solvating properties and moderately low dielectric constant, the anion of a weak acid is stabilized by association with the free acid.



The salt of a base may also associate with the free base,



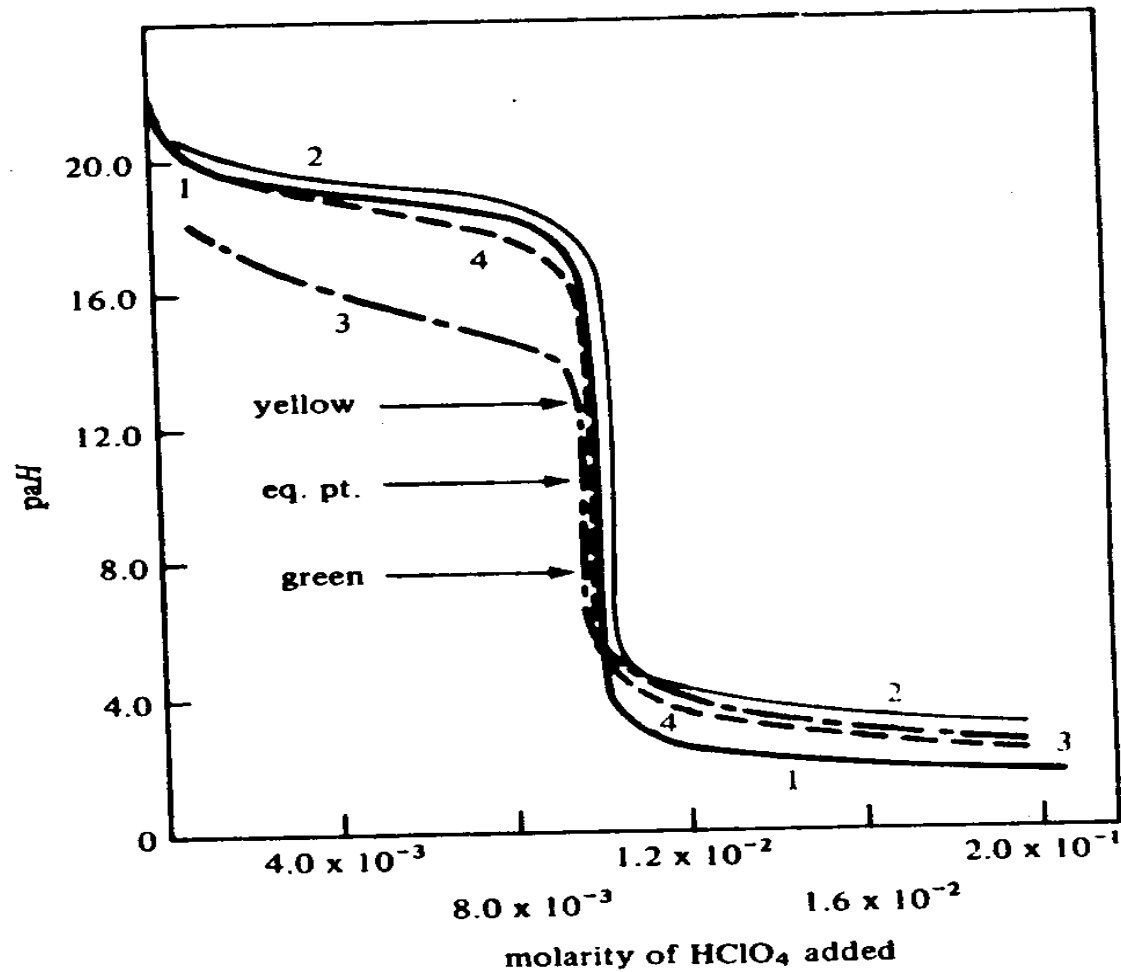


Figure 2.1 Potentiometric titration of 0.01 M triethylamine in acetonitrile with perchloric acid: (1) calculated curve, (2) curve with $HClO_4 \cdot 1.4H_2O$ (in nitromethane), (3) curve with $HClO_4$ (in anhydrous acetic acid), (4) curve with $HClO_4$ (in nitromethane, 0.84 M in acetic acid). The indicator is *p*-naphtholbenzein. [Reprinted from I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Jr., and S. Bhomik, *Anal. Chem.*, **39**, (1967): 315. Copyright 1967 by the American Chemical Society. Reprinted by permission of the copyright owner.]

2.4 Acetic Acid

Glacial acetic acid is another amphiprotic solvent with an autoprotolysis constant only slightly different from that of water.

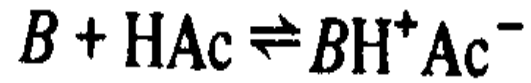


$$K_s = [\text{H}_{\text{HAc}}^+][\text{Ac}^-] = 10^{-14.45}$$

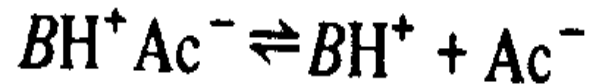
$$K_{\text{HClO}_4} = \frac{[\text{H}_{\text{HAc}}^+][\text{ClO}_4^-]}{[\text{HClO}_4]} = 10^{-4.87}$$

HClO_4 1 M (nivelado), pH=2.0

The acidic properties of acetic acid solvent are sufficient to cause bases of medium strength to react more or less completely with the solvent.



The ion pair is only partially dissociated because of the low dielectric constant of acetic acid.



HClO_4 1 M (nivelado), pH=2.0

TABLE 2.3

Overall Dissociation Constants of Acids, Bases, and Salts in Glacial Acetic Acid ($-\log$ Autoproyolysis Constant of Glacial Acetic Acid, $pK_s = 14.45$)*

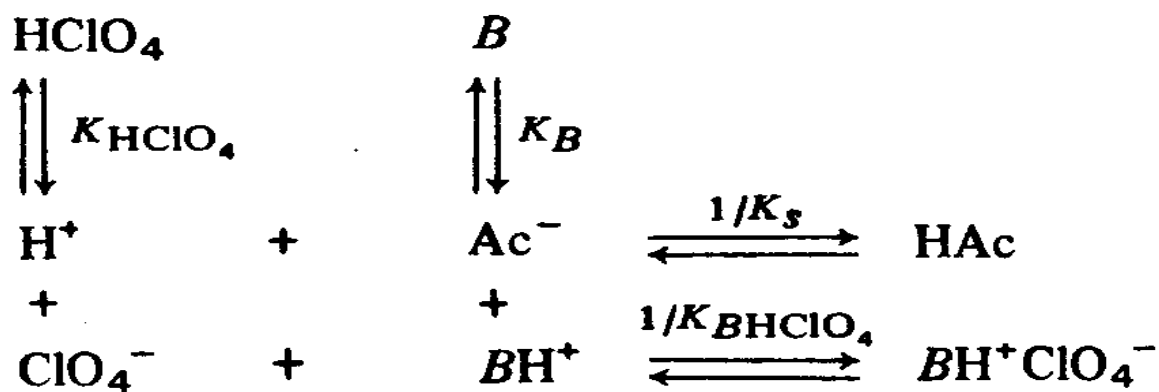
		pK_{HX}
Acids	Perchloric acid	4.87
	Sulfuric acid	7.24
	<i>p</i> -Toluenesulfonic acid	8.46
	Hydrochloric acid	8.55
		pK_B
Bases	Tribenzylamine	5.36
	Diethylaniline	5.78
	Pyridine	6.10
	Potassium acetate	6.10
	Sodium acetate	6.58
	Lithium acetate	6.79
	2,5-Dichloroaniline	9.48
	Urea	10.24
	Water	12.53
		pK_{BHX}
Salts	Sodium perchlorate	5.48
	Diethylaniline perchlorate	5.79
	Tribenzylamine hydrochloride	6.71
	Potassium chloride	6.88
	Urea hydrochloride	6.96
	Lithium chloride	7.08
	Dodecylamine hydrochloride	7.45

* Data from *Treatise on Analytical Chemistry*, part 1, vol. 1, chap. 13.

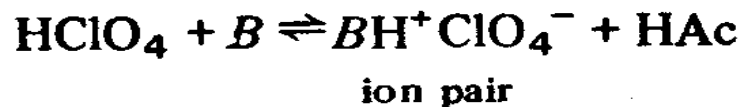
In acetic acid the product of titration of a base, B , with a strong acid is a salt such as $BHClO_4$. Owing to the low dielectric constant, these salts are only slightly dissociated:



$$K_{BHClO_4} = \frac{[BH^+][ClO_4^-]}{[BHClO_4]}$$



The over-all reaction then is



and the equilibrium constant for this reaction is:

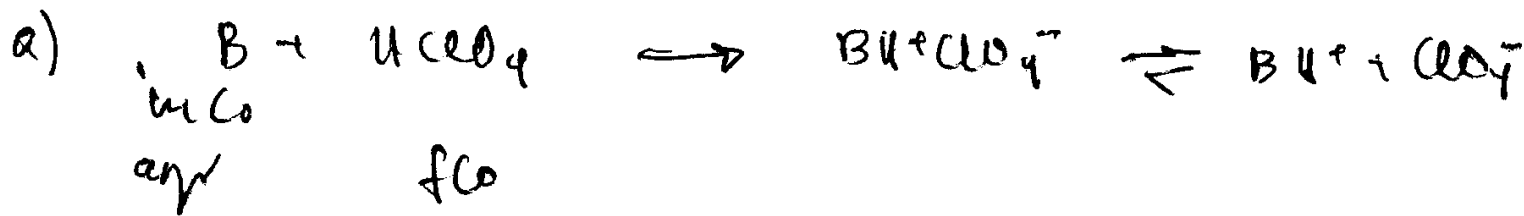
$$K = \frac{[BHClO_4]}{[HClO_4][B]} = \frac{K_{HClO_4} K_B}{K_{BHClO_4} K_s}$$

Química Analítica en medios no acuosos.

(1)

Equación General

$$|H^+| = \left[\frac{k_s [1 + k_{BH} c_{O_4} |HBO_4|]}{1 + \frac{k_{BL} c_2}{k_s}} \right]^{1/2}$$



$0 < f < 1$							
	$c_0(1-f)$	ϵ_0		$f c_0$		ϵ_0	ϵ_0
				c_0		ϵ_1	ϵ_1
	$f=1$	ϵ_1	ϵ_1			ϵ_2	ϵ_2
	$f > 1$	ϵ_2	ϵ_2				

$$1) pK_B = 5 \quad pK_{H_2CO_3} = 5 \quad pK_{HCO_3^-} = 4.87$$

$$f = 0$$

$$1 \ll \frac{k_{BCB}}{k_s}$$

$$|H^+| = \left[\frac{k_s + [1 + k_{B_1CO_3} |H_2CO_3|]}{\frac{k_{BCB}}{k_s}} \right]^{1/2}$$

$$|H^+| = \left[\frac{k_s^2 + k_s^2 k_{B_1CO_3} |H_2CO_3|}{k_{BCB}} \right]^{1/2}$$

$$|H^+| = \left[\frac{k_s^2}{k_{BCB}} \left(1 + \frac{k_{B_1CO_3} |H_2CO_3|}{k_{BCB}} \right) \right]^{1/2}$$

$$|H^+| = \frac{k_s}{k_{BCB}} \left[k_{BCB} + k_{B_1CO_3} |H_2CO_3| \right]^{1/2}$$

Since $f = 0$ $|H_2CO_3| = 0$

$$|H^+| = \frac{k_s}{k_{BCB}} (k_{BCB})^{1/2}$$

$$pH = pK_s - \frac{1}{2} pK_s + \frac{1}{2} \log C_B$$

A. Balza.

2

$$0 < f < 1 \quad k_{BHDV} = k_B ; |HBDV| = f C_0$$

$$|W| = \frac{k_S}{k_B C_B} (k_B C_B + k_B f C_0)^{1/2}$$

$$|W| = \frac{k_S}{k_B C_B} (k_B (C_B + f C_0))^{1/2}$$

$$|W| = \frac{k_S k_B^{1/2}}{k_B C_B} (C_B + f C_0)^{1/2}$$

$$|W| = \frac{k_S}{k_B^{1/2} C_B} (C_B + f C_0)^{1/2}$$

para $f = 0.5$ (50% titulada)

$$C_B = C_0 (1 - f) ; |HBDV| = f C_0$$

$$|W| = \frac{k_S}{k_B C_B} (k_B (C_0 (1 - f) + f C_0))^{1/2}$$

$$|W| = \frac{k_S}{k_B C_B} (k_B C_0)^{1/2}$$

$$|W| = \frac{k_S}{C_B} \left(\frac{C_0}{k_B} \right)^{1/2}$$

$$f = 1 \quad |B_H^+ClO_4^-| = C_0$$

$$K_{B_H^+ClO_4^-} = \frac{|B_H^+| |ClO_4^-|}{|B_H^+ClO_4^-|}$$

$$K_{HClO_4} = \frac{|H^+| |ClO_4^-|}{|H^+ClO_4^-|}$$

$$K_{B_H^+ClO_4^-} \frac{|B_H^+ClO_4^-|}{|B_H^+|} = \frac{K_{HClO_4} |H^+ClO_4^-|}{|H^+|}$$

$$|B_H^+| = \frac{K_B C_0 |H^+|}{K_S}$$

$$\frac{K_{B_H^+ClO_4^-} |B_H^+ClO_4^-| K_S}{K_B C_0 |H^+|} = \frac{K_{HClO_4} |H^+ClO_4^-|}{|H^+|}$$

According to Kotteloff:

$$|H^+| = \frac{k_s}{k_B C_B} \left[k_{BH} C_{OH} |BH^+ C_{OH}^-| + k_B C_B \right]^{1/2}$$

$$|H^+| = \frac{k_s}{k_B C_B} \left[k_{BH} C_{OH} |BH^+ C_{OH}^-| \right]^{1/2}$$

$$|H^+| = \left[\frac{k_s^2 k_{BH} C_{OH} |BH^+ C_{OH}^-|}{k_B^2 C_B^2} \right]^{1/2}$$

$$\frac{k_{BH} C_{OH} |BH^+ C_{OH}^-|}{k_B C_B} = k_{HC} C_{OH} |H^+ C_{OH}^-|$$

$$\frac{k_{BH} C_{OH} |BH^+ C_{OH}^-|}{k_{HC} C_{OH} k_B} = |H^+ C_{OH}^-| C_B = C_B^2 \text{ ?}$$

$$|H^+| = \left[\frac{k_s^2 k_{BH} C_{OH} |BH^+ C_{OH}^-| k_B k_{HC} C_{OH}}{k_B^2 k_{HC} C_{OH} |BH^+ C_{OH}^-| k_s} \right]^{1/2}$$

$$|H^+| = \left[\frac{k_s k_{HC} C_{OH}}{k_B} \right]^{1/2}$$

$f > 1$

А. В. В. В. В.

(2)

(7) ϕ

$$K_{ВНс\omega\gamma} = \frac{|ВН\omega| |с\omega\gamma|}{|ВНс\omega\gamma|}$$

$$|ВН\omega| = \frac{K_{ВНс\omega\gamma} |ВНс\omega\gamma|}{|с\omega\gamma|};$$

$$K_{Нс\omega\gamma} = \frac{|Н\omega| |с\omega\gamma|}{|Н\omega\gamma|}; \quad K_{Нс\omega\gamma} \frac{|Н\omega\gamma|}{|Н\omega|} = |с\omega\gamma|$$

$$|ВН\omega| = \frac{K_{ВНс\omega\gamma} |ВНс\omega\gamma| |Н\omega|}{K_{Нс\omega\gamma} |Н\omega\gamma|} = \frac{K_{В} C_{В} |Н\omega|}{K_{С}}$$

$$\frac{K_{С} K_{ВНс\omega\gamma} |ВНс\omega\gamma|}{K_{В} K_{Нс\omega\gamma} |Н\omega\gamma|} = C_{В}$$

from

$$|W| = \left[\frac{k_s \left[1 + \frac{k_{visc} |B_{visc}|}{k_a C_B} \right]}{1 + \frac{k_{\theta} C_B}{k_s}} \right]^{1/2}$$

$$|W| = \left[\frac{k_s + k_{visc} |B_{visc}|}{1 + \frac{k_{visc} |B_{visc}|}{k_{visc} |H_{visc}|}} \right]^{1/2} \quad 1/2$$

if excess H_{visc} $k_{visc} |H_{visc}| > k_s$

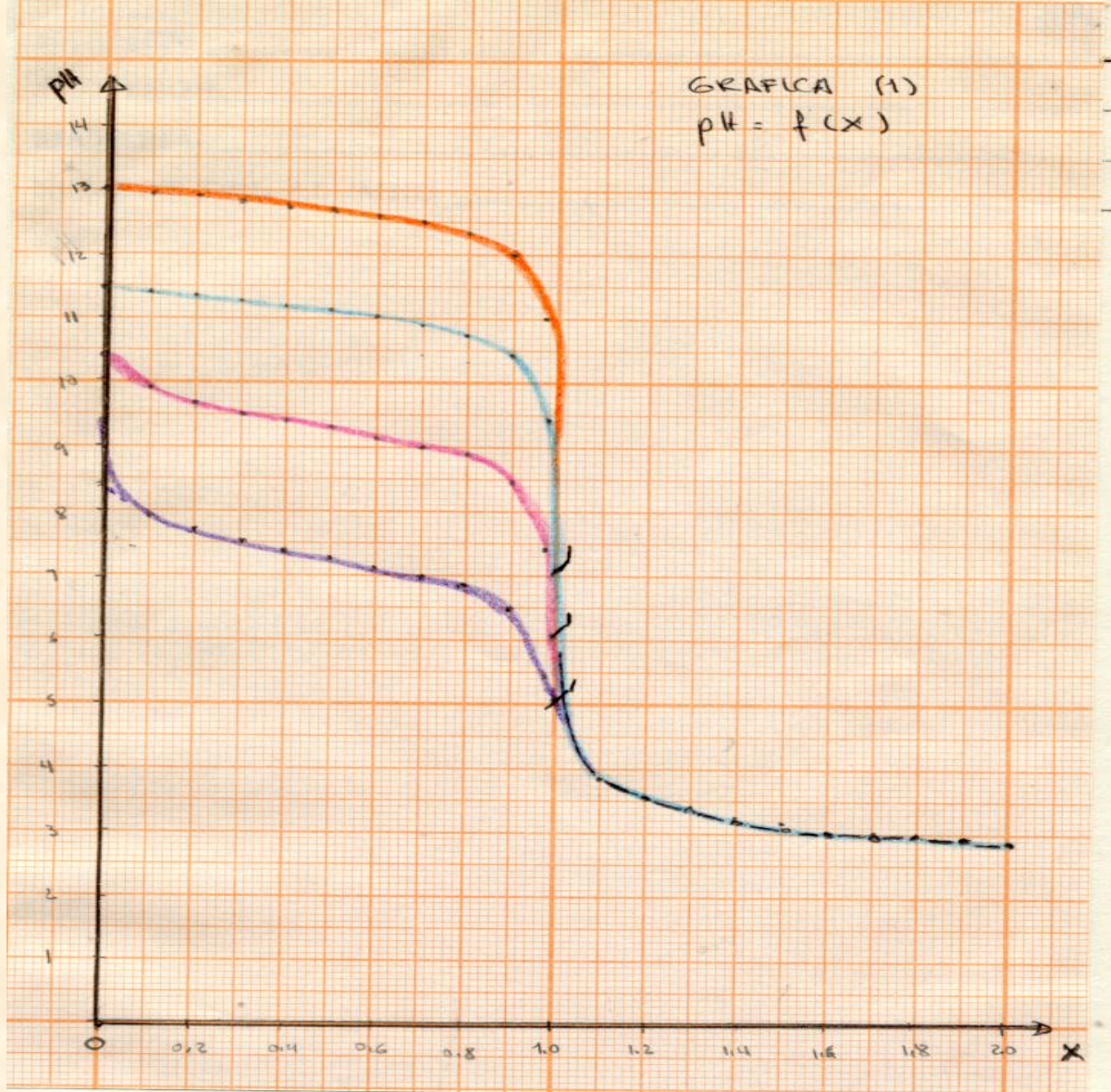
$$|W| = \left[\frac{k_{visc} |H_{visc}|}{1 + \frac{k_{visc} |B_{visc}|}{k_{visc} |H_{visc}|}} \right]^{1/2}$$

$$|W| = k_{visc} |H_{visc}| \left[k_{visc} |H_{visc}| + k_{visc} C_{visc} \right]^{-1/2}$$

$$\Rightarrow |W| = \frac{k_{visc} C_{visc}}{[k_{visc} |B_{visc}|]^{1/2}}$$

$$|W| = k_{visc} |H_{visc}| \left[k_{visc} |H_{visc}| + k_{visc} C_{visc} \right]^{-1/2}$$

$$\Rightarrow |W| = \frac{k_{visc} C_{visc}}{[k_{visc} |B_{visc}|]^{1/2}}$$



GRAFICA ① : Titulación de bases fuertes de $pK_B = 5.0$ ■; $pK_B = 7.0$ ■; y $pK_B = 9.0$ ■, por el HCO_4 en ácido acético. La grafica muestra también la curva de titulación de base fuerte por ácido fuerte en H_2O ■.