



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

=====

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**DISEÑO DE UN MÉTODO GENERAL PARA EL ESTUDIO
DE LAS VALORACIONES ÁCIDO-BASE**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C A**

PRESENTA:

NORMA RODRÍGUEZ LAGUNA

ASESOR: DR. RICARDO BALTAZAR AYALA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE



ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

"Diseño de un método general para el estudio de las valoraciones ácido-base"

que presenta la pasante: Norma Rodríguez Laguna
con número de cuenta: 401095526 para obtener el título de:
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 15 de Febrero de 2007

PRESIDENTE	<u>Q. Elia Catalina León Arias</u>	
VOCAL	<u>Dr. Ricardo Baltazar Ayala</u>	
SECRETARIO	<u>Dra. Ma. del Rosario Moya Hernández</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Pablo Hernández Matamoros</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>QFB. Miriam Aide Castillo Rodríguez</u>	

Doy Gracias

A Dios, por todo el amor que me brinda día a día, por concederme el privilegio de la vida. Por haberme dado una familia tan maravillosa como la que tengo. Por guiar mi camino, por permitirme llegar a ser quien hasta ahora soy. Por rodearme de personas tan buenas que me aman y me quieren. Gracias también por haberme permitido terminar mi carrera y por darme la fuerza suficiente para seguir adelante.

A la Virgen María por cuidarme.

A mis Hermanos: Rocio, Irma, Maru, Javier y Rosy, por el gran apoyo que me han brindado y por confiar en mí. Por escucharme y aconsejarme, por estar conmigo cuando los he necesitado y también por ser grandes amigos para mí. Porque son una razón para salir adelante. Gracias por hacerme feliz y por amarme tanto.

A mi hermanita Nelly, allá en el cielo, quien esta conmigo en mi corazón, por haber hecho de mi niñez la más maravillosa del mundo, niñez que nadie pudiese tener.

A mis Padres: Rita y Abel, por el gran apoyo que me han brindado para poder realizar una de mis más grandes metas y por la confianza que han depositado en mí. Por todo su esfuerzo para que yo siga estudiando. Por cuidarme, por estar conmigo en todo momento, por educarme, aconsejarme y guiarme hacia el camino del bien. Por hacerme feliz y por amarme tanto...gracias.

Si tuve la fortuna de alcanzar esta meta, solamente se debe a que me apoye en hombros de gigantes.

Gracias principalmente a mi Madre por todo el sacrificio y las oraciones que ha hecho por mí, por ayudarme hasta el cansancio y más. Gracias también por ser una gran amiga para mí.

Los amo.

A mis Cuñados: Ángel, Toño, Juan C. Y Gloria, por ser los padres de los rayitos de luz que han iluminado nuestro hogar y nuestras vidas.

A mis Sobrinos: Max, Fer, Carlitos, Rodrigo, Toñito, Javis, Sbe, Cesar, Jimena, Dani, Eve, Yose y Miguelito, por hacerme feliz cada día.

A mi gran y mejor Amigo, Luis, a quien quiero mucho como a un hermano, por brindarme su amistad incondicional, por todo su apoyo, por levantarme el ánimo cuando estoy triste, por gozar las alegrías que hay en mí y por compartir sus conocimientos conmigo. También gracias por su sinceridad y comprensión pero sobre todo por la confianza y cariño que has depositado en mí. Quiero que sepas que formas parte importante en mi vida y que mi sentimiento hacia ti es más que amistad, es un cariño tan grande que aunque no se cuánto mide, si se que nunca se acabará.

Gracias también por contribuir a que lograra terminar mi carrera.

Doy gracias a Dios por darme la bendición de tener un amigo como tú. Que nuestra amistad perdure y se fortalezca a través del tiempo.

A mi Asesor, el Dr. Ricardo Baltazar Ayala, a quien agradezco profundamente su gran ayuda y paciencia durante el desarrollo de este trabajo. Por compartir sus conocimientos desde que fue mi profesor hasta ahora que fue mi asesor. Porque con nada podré pagarle todo el tiempo y empeño que ha dedicado en mí y por contribuir enormemente a realizar esta meta.

Gracias simplemente por ser mi asesor de tesis, a quien con orgullo menciono su nombre cada vez que me preguntan quién es mi asesor.

Por todo...muchísimas gracias.

En general, a mis Amigos: Luis, Cesar, Oscar y Elideth, por el apoyo brindado durante nuestra carrera, por brindarme su amistad, por ver en mí a un ser humano con alegrías, esperanzas, debilidades y triunfos; porque sin lastimarme que aclararon lo que entendía mal o me sacaron del error y por compartir sus conocimientos conmigo.

Gracias por aceptarme como soy, por confiar en mí y por haber iniciados juntos la carrera. Por los buenos momentos que pasamos juntos.

Quiero compartir con ellos este logro que nos fijamos al iniciar la carrera.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de pertenecer a la FES-C, donde adquirí los conocimientos que me hacen ser profesionista. En mi corazón se haya un sentimiento muy arraigado de mi Facultad y con orgullo digo... soy de la FES-C.

Gracias a cada uno de mis profesores, en especial a aquellos que han hecho presente su afecto, comprensión y apoyo.

A la carrera de Química, en especial a la Generación 29.

A mi Amigo, Cesar, al que quiero mucho, por brindarme sincera y desinteresada amistad, por su apoyo moral para seguir adelante y porque su estancia en la escuela hizo que mi vida fuera más alegre.

A mi Amiga, Mónica, porque aunque la distancia a veces nos separa siempre ha estado conmigo cuando la he necesitado, apoyándome, dándome ánimos y porque siempre esta ahí escuchándome y consolándome en los momentos difíciles.

A Rodolfo Gómez B., por su gran apoyo, por las facilidades otorgadas durante el tiempo de trabajo y porque en él pude encontrar a un amigo.

A la Q. Elia Catalina León Arias, con mucho cariño, por toda la ayuda brindada, por todas y cada una de sus palabras de aliento y por confiar en mí pero sobre todo por impulsarme a salir adelante.

Al Q. Rafael García Barrera, con mucho cariño y admiración, por todo el apoyo que me ha brindado, por que con cada una de sus palabras y consejos hicieron que yo sea una persona más humana y más firme.

Nunca consideres el estudio como un deber, sino como una oportunidad para penetrar en el maravilloso mundo del saber. - Albert Einstein

DEDICATORIAS

A Dios, por todo el amor que me brinda día a día.

A los seres que más amo: mis Padres, mis Hermanos y mis Sobrinos, porque sin ellos no hubiera podido llegar hasta aquí y porque son la fortaleza y cariño que me alimentan para seguir adelante. A ustedes les dedico todo mi esfuerzo.

Una dedicatoria especial a mi Mamá, porque esta gran meta de mi vida la logre gracias a que durante mis estudios fue mi apoyo incondicional en todos los aspectos.

A Luis y Mónica, por ser grandes amigos y porque siempre han estado conmigo en las buenas y en las malas.

Al Dr. Ricardo Baltazar Ayala, Al Dr. Rodolfo Gómez Balderas por ser un ejemplo a seguir profesionalmente.

ÍNDICE

	Pág.
OBJETIVOS	1
INTRODUCCIÓN	2
1. MÉTODO GENERAL	8
1.1 VALORACIÓN DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS CON BASE FUERTE.	11
1.2 VALORACIÓN DE ÁCIDOS MONOPRÓTICOS CON BASE FUERTE. ...	16
1.3 VALORACIÓN DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS CON BASE DÉBIL. ...	18
1.4 VALORACIÓN DE ÁCIDOS MONOPRÓTICOS CON BASE DÉBIL.	18
1.5 VALORACIÓN DE POLINUCLEARES CON ÁCIDO FUERTE.	19
2. APLICACIÓN DEL MODELO	22
2.1 VALORACIÓN DE ÁCIDOS CON BASE FUERTE.	22
2.1.1 Valoración de ácidos polipróticos con base fuerte.	22
2.1.2 Valoración de ácidos monopróticos con base fuerte.	23
2.2 VALORACIÓN DE ÁCIDOS CON BASE DÉBIL.	24
2.2.1 Valoración de ácidos polipróticos con base débil.	24
2.2.2 Valoración de ácidos monopróticos con base débil.	26
2.3 VALORACIÓN DE POLINUCLEARES CON BASE FUERTE.	27
2.3.1 Valoración de polinucleares con base fuerte.	27

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.	29
3.1 CURVAS DE VALORACIÓN PARA ÁCIDOS.	29
3.1.1 Valoración de ácido triprótico con base fuerte.	29
3.1.2 Valoración de ácido diprótico con base fuerte.	37
3.1.3 Valoración de ácidos monopróticos con base fuerte.	44
3.1.4 Valoración de ácidos polipróticos (diprótico) con base débil.	51
3.1.5 Valoración de ácidos monopróticos con base débil.	58
3.1.6 Curvas de valoración para diferentes ácidos a varias concentraciones	65
a) Ácido cítrico con hidróxido de sodio.	65
b) Ácido oxálico con hidróxido de sodio.	66
c) Ácido acético con hidróxido de sodio.	67
d) Ácido maléico con base débil.	68
e) Ácido acético con base débil.	69
3.2 CURVAS DE VALORACIÓN PARA POLINUCLEARES.	70
3.2.1 Valoración de polinucleares con ácido fuerte.	70
a) Valoración de tetraborato de sodio con ácido clorhídrico.	70
3.2.2 Curvas de valoración para diferentes concentraciones de bórax.	77
4. CONCLUSIONES.	80
ANEXOS.	83
BIBLIOGRAFÍA.	91

OBJETIVOS:

GENERALES

- Desarrollar un método para el estudio de las valoraciones ácido-base estableciendo ecuaciones únicas independientes del sistema a valorar

PARTICULARES

- Construir curvas de valoración para ácidos mono, di y tripróticos con una base fuerte usando el método propuesto
- Construir curvas de valoración para ácidos mono, di y tripróticos con una base débil usando el método propuesto
- Comparar las curvas teóricas construidas a partir del método general con las curvas teóricas elaboradas utilizando el método tradicional
- Emplear el modelo propuesto en la construcción de curvas de valoración de especies polinucleares

INTRODUCCIÓN

Un análisis volumétrico es cualquier procedimiento basado en la medida del volumen de reactivo necesario para que reaccione con el analito.

En una **valoración**, al analito se le añaden incrementos del reactivo **valorante** (también llamado reactivo titulante) hasta que la reacción se completa. A partir de la cantidad de valorante gastada, se puede calcular la cantidad de analito que debía haber en la muestra [1].

La volumetría es una técnica de Análisis Cuantitativo en la cual se mide el volumen estequiométricamente necesario, de una solución de concentración conocida, para reaccionar con uno o varios de los componentes de una mezcla disuelta (generalmente en agua) [4].

Para plantear una reacción de valoración es necesario que tenga una constante de equilibrio grande y transcurra rápidamente. Es decir, cada nuevo incremento de valorante debe consumirse completa y rápidamente por el analito hasta su total agotamiento. El punto de equivalencia es el punto en que la cantidad de valorante es exactamente la necesaria para que reaccione estequiométricamente con el analito.

El punto de equivalencia es el resultado que se busca en una valoración. Sin embargo, lo que en realidad medimos es el punto final, que se observa por un brusco cambio de una propiedad física de la disolución.

El cambio brusco de la propiedad física lo causa la desaparición del analito y/o la aparición del exceso de valorante. Escogiendo una propiedad física cuyo cambio sea fácilmente observable es posible conseguir que el punto final esté muy próximo del punto de equivalencia [1]. En el presente trabajo, se propone el desarrollo de un método general para el estudio de las valoraciones ácido-base, con el cual se determinará el momento en que se ha consumido el analito, el cual se basa en detectar un cambio brusco de pH en una disolución dada.

En el método tradicional usado para el estudio de las valoraciones químicas, primero se estudia cómo varían las concentraciones de analito y valorante durante una valoración, y después se deducen ecuaciones aproximadas que se pueden usar para predecir las curvas de valoración; para ello se hace una clasificación de los donadores en tres tipos, de acuerdo a su fuerza; esto, para facilitar los cálculos en las curvas de valoración ya que si el donador es fuerte, se hará la aproximación de que la concentración de la partícula en equilibrio termodinámico es C_o , si el donador es débil se hará la aproximación de que la concentración del donador en equilibrio termodinámico es ≈ 0 ; y si el donador es de fuerza media no puede hacerse ninguna aproximación y para calcular las concentraciones del donador, del receptor y la partícula es necesario calcular α , es decir, el grado de disociación [4].

La curva de valoración es una representación gráfica de cómo varía el pH a medida que se añade el valorante.

Una curva de valoración tiene cuatro regiones distintas, estas son, el inicio de la valoración o si nos encontramos antes, en o después del punto de equivalencia. Al inicio, se tiene únicamente la concentración inicial de reactivo a valorar; antes del punto, hay exceso de analito; en el punto de equivalencia, se han igualado las concentraciones del analito y del

valorante estequiométricamente; y, después del punto de equivalencia, hay exceso de valorante [1].

Las reacciones químicas en solución acuosa pueden ser ácido-base debido a que la partícula intercambiada entre las especies es el ion hidrógeno. La elaboración de un método general permitirá estudiar las valoraciones ácido-base estableciendo ecuaciones únicas las cuales se puedan emplear para cualquier concentración del analito y en cualquier zona (o región) de la curva de valoración. Este trabajo está enfocado exclusivamente a valoraciones ácido-base debido a que mediante éste tipo de reacciones es posible determinar cuantitativamente los componentes en una muestra (minerales, aleaciones, mezclas de reacción, fármacos, alimentos, etc.) lo cual es uno de los principales problemas de la Química Analítica [4].

Las valoraciones ácido-base se usan en todos los campos del análisis químico. Al analizar una curva de valoración, podemos deducir las cantidades de componentes ácidos y básicos que hay en una mezcla y/o cuáles son sus valores de sus pK. Uno de los propósitos de éste trabajo es construir un gráfico que muestre cómo varía el *pH* a medida que se añade el valorante [1].

Comprender el comportamiento de ácidos y bases es esencial en cualquier rama de la ciencia que tenga alguna relación con la química.

En medio acuoso, un **ácido** es una sustancia que aumenta la concentración de H_3O^+ (**ion hidronio**) cuando se añade al agua. Por el contrario, una **base** disminuye la concentración de H_3O^+ . Un descenso de la concentración de H_3O^+ necesariamente requiere un aumento de la concentración de OH^- . Por tanto una base aumenta la concentración de OH^- en disolución acuosa [1].

La palabra *prótico* designa a todo proceso químico de transferencia de H^+ de una molécula a otra. La especie H^+ también se llama un *protón*, porque es lo que queda cuando un átomo de hidrógeno pierde su electrón. El ion hidronio, H_3O^+ , es una combinación de H^+ con agua. Aunque H_3O^+ es una representación más exacta que H^+ de cómo se encuentra el ion hidrógeno en disolución acuosa, usaremos indistintamente H_3O^+ y H^+ en este trabajo.

Brönsted y Lowry definieron los *ácidos* como *donadores de protones*, y las *bases* como *aceptores de protones*. En este trabajo, cuando hablemos de ácidos y bases nos referimos a ácidos y bases de Brönsted y Lowry [1].

Los ácidos y bases se denominan comúnmente fuertes o débiles, dependiendo de si reaccionan casi “por completo” o sólo “parcialmente” con una base o ácido respectivamente para producir H^+ u OH^- . Algunos compuestos reaccionan tan completamente que bien se pueden llamar ácidos o bases fuertes, y por convención, todo lo demás se llama débil [1].

Los **ácidos y bases polipróticos** son compuestos que pueden dar o aceptar más de un protón. Por ejemplo, el ácido oxálico es diprótico y el fosfato es tribásico [1].

Éste método emplea como herramienta la función \bar{n} la cual está definida como el número promedio de receptores por donador [7] [8]. Dicho en otras palabras, \bar{n} , es el número de unidades idénticas que están unidas a un donador. La función \bar{n} se define a partir del equilibrio de disociación y de la cantidad total de los diversos productos de la reacción, es decir, los receptores.

Para emplear adecuadamente la función \bar{n} , se deben introducir las constantes de equilibrio de tal manera que ésta queda en función del *pH* [5].

Para nuestro caso de estudio, es decir el diseño del método, se redefinirá la función \bar{n} como el número promedio de cargas negativas por donador, y se denotará como \bar{n} . Este cambio en la definición de debe a que \bar{n} proporciona una ecuación más del sistema la cual iguala las cargas positivas con las cargas negativas, a esto se le conoce como balance de electroneutralidad [5].

El método general aquí propuesto, plantea que primeramente se deben establecer los equilibrios de disociación con sus correspondientes valores de constantes de disociación de acuerdo al sistema que se desee valorar. Para construir curvas de valoración de pH en función del volumen agregado, V_{ag} , primeramente se encuentra el valor de \bar{n} a diferentes valores de pH considerando la definición antes mencionada; posteriormente se debe establecer la ecuación que establece que el total de cargas negativas es igual al total de cargas positivas; y, como esta última ecuación involucra a los receptores los cuales presentan carga negativa, se procede a despejarlos y luego a sustituirlos en la expresión de \bar{n} ; haciendo esto, \bar{n} queda en términos de las cantidades (moles) totales de las especies cargadas tanto positiva como negativamente, así como de la cantidad total del donador [5] [6]. Esta última ecuación involucra lo siguiente: volumen inicial, V_o ; volumen agregado, V_{ag} ; pH , concentración del reactivo valorante y concentración del analito. A partir de esta nueva ecuación, se debe despejar el V_{ag} y de esta manera ya es posible construir curvas de pH vs V_{ag} empleando el valor de \bar{n} calculado anteriormente.

Un aspecto importante en la elaboración de este trabajo, es que el método propuesto, además de ser valido para el estudio de valoraciones ácido-base, también es aplicable al estudio de especies polinucleares. La función \bar{n} se ha empleado en las referencias [5] y [6].

Estructuralmente, una especie polinuclear es aquella que está formada por dos o más núcleos no importando la disposición de éstos en el espacio. Generalmente al núcleo se le considera un catión.

Los polinucleares se forman debido a las reacciones de hidrólisis que presentan muchos cationes ya que los átomos del catión forman enlaces fuertes con el oxígeno y porque el ligando OH^- siempre está presente en el agua en una concentración de 10^{-14} hasta 10^0 M debido a la constante de disociación del agua [5].

Las especies polinucleares tienen un comportamiento un tanto impredecible en medio acuoso, además de que éstos solo revelan su existencia a concentraciones elevadas de catión aunque cabe aclarar que también se forman a concentraciones bajas. A concentraciones altas de catión predominan las especies que presentan más cationes y las especies que tienen menos cationes son las que predominan a concentraciones bajas [5] [6].

El método aquí propuesto permite determinar parámetros termodinámicos con los que se puedan hacer los análisis químicos adecuados y así tener una mejor aproximación sobre que especies polinucleares se forman y así poder ampliar y facilitar su uso en la investigación y en la industria.

1. MÉTODO GENERAL

El modelo que nos permitirá construir curvas de valoración ácido-base plantea el siguiente equilibrio general de disociación:



donde, la especie L es conocida como donador y, la especie $H_{xz-y} L_w^{y-}$ es conocida como receptor, H_3O^+ es el ión hidronio.

Si $w = 1$ y $x \neq 1$ tenemos un ácido poliprótico y si $w = 1$ y $x = 1$ tenemos un ácido monoprótico; en ambos casos z siempre es 1. Para $w \neq 1$ tenemos una especie química conocida como polinuclear. Este equilibrio tiene una constante de equilibrio:

$$K_{zy} = \frac{[H_{xz-y} L_w^{y-}] [H_3O^+]^y}{[H_x L_w]^z} \quad (1.2)$$

El modelo general emplea como herramienta la función \tilde{n} , la cual esta definida como el número promedio de cargas negativas por donador; esta función se define a partir del equilibrio general de disociación y de la cantidad de cargas negativas formadas, siendo esto así, \tilde{n} tiene la siguiente forma:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y n_{H_{xz-y} L_w^{y-}}}{\sum_y n_{H_{xz-y} L_w^{y-}}} = \frac{\sum_y y V_T [H_{xz-y} L_w^{y-}]}{\sum_y V_T [H_{xz-y} L_w^{y-}]} = \frac{\sum_y y [H_{xz-y} L_w^{y-}]}{\sum_y [H_{xz-y} L_w^{y-}]} \quad (1.3)$$

donde $\sum_y y n_{H_{xz-y}L_w^{y-}}$ es el número de moles del receptor (carga negativas) multiplicado por su respectiva y ; $\sum n_{H_{xz-y}L_w^{y-}}$ es el número de moles totales de donador; $\sum_y y V_T [H_{xz-y}L_w^{y-}]$ es la sumatoria del volumen total multiplicado por la concentración de cada receptor y , a su vez, multiplicados por su respectivas y , $\sum V_T [H_{xz-y}L_w^{y-}]$ es la sumatoria del volumen total multiplicado por la concentración de cada una de las especies del donador. Dicho en otras palabras, el numerador indica la cantidad total de cargas negativas producidas por la disociación del ácido y el denominador representa la cantidad total de donador. Como se observa, las cargas negativas dependen del volumen agregado y del volumen de la alícuota que se desee valorar.

Posteriormente se despeja la especie con carga negativa (receptor) de la constante de equilibrio. Esto es:

$$[H_{xz-y}L_w^{y-}] = \frac{K_{zy} [H_x L_w]^z}{[H_3 O^+]^y} \quad (1.4)$$

Para introducir la constante de equilibrio en la expresión de \tilde{n} , se sustituye la ecuación (1.4) en la ecuación (1.3); haciendo esto, \tilde{n} queda en función del pH .

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y K_{zy} [H_x L_w]^z / [H_3 O^+]^y}{\sum_y K_{zy} [H_x L_w]^z / [H_3 O^+]^y} = \frac{\sum_y y K_{zy} [H_x L_w]^z / [H_3 O^+]^y}{[H_x L_w]_o} \quad (1.5)$$

De la ecuación anterior podemos deducir que:

$$\sum_y K_{zy} [H_x L_w]^z / [H_3 O^+]^y = [H_x L_w]_o \quad (1.6)$$

donde $[H_x L_w]_o$ es la concentración inicial de ácido.

Si despejamos $[H_x L_w]$ obtenemos:

$$[H_x L_w] = \frac{[H_x L_w]_o}{\sum \frac{K_{zy}}{[H_3 O^+]^y}} \quad (1.7)$$

Donde se ha omitido z debido a que presenta un valor de 1. Si sustituimos la ecuación (1.7) en (1.5) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum \frac{y K_{zy} \left[[H_x L_w]_o / \sum \frac{K_{zy}}{[H_3 O^+]^y} \right]}{[H_3 O^+]^y}}{[H_x L_w]_o} \quad (1.8)$$

De esta manera, ya es posible calcular valores de \tilde{n} a diferentes valores de pH .

Para cumplir uno de nuestros principales objetivos el cual consiste en la elaboración de curvas de pH vs V_{ag} , se deben considerar las condiciones experimentales; para ello se hace lo siguiente:

De acuerdo con la definición original de \tilde{n} , podemos escribir \tilde{n} de la siguiente manera:

$$\tilde{n} = \frac{\sum y n_{[H_{xz-y} L_w^{y-}]}}{n_{[H_x L_w]_o}} \quad (1.9)$$

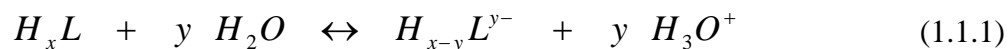
A su vez, la electroneutralidad de la solución proporciona una ecuación adicional. Esta ecuación varía dependiendo del sistema que se deseé valorar. El detalle de cómo hacer esto, se especifica para cada tipo de sistema que se este valorando.

Una vez que se haya establecido la ecuación de electroneutralidad, se inserta en la expresión de \tilde{n} , esto se logra despejando la cantidad de cargas negativas debidas al donador de la ecuación de electroneutralidad. Haciendo esto, ya es posible encontrar valores del V_{ag} a diferentes valores de pH , o lo que es lo mismo, podemos calcular el pH a diferentes valores de V_{ag} .

El método general se puede sintetizar para cada uno de los diferentes tipos de sistemas a valorar; estableciendo a su vez, la ecuación de electroneutralidad para cada uno de los mismos. Cabe aclarar que la metodología para cada uno de estos tipos de valoración, permite eliminar los subíndices de la(s) constantes(s) de equilibrio dependiendo de si z o y presentan un valor de 1. La manera de hacer esto es la siguiente:

1.1 VALORACIÓN DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS CON BASE FUERTE

Cuando tenemos que $w = 1$ y $x \neq 1$; es decir, cuando tenemos a un ácido poliprótico y éste a su vez es valorado con una base fuerte, el equilibrio así como las ecuaciones de nuestro modelo general se pueden reducir como sigue:



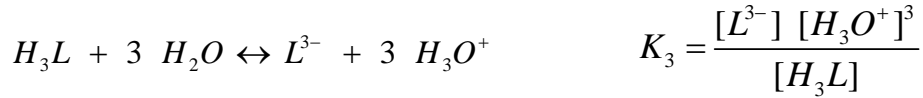
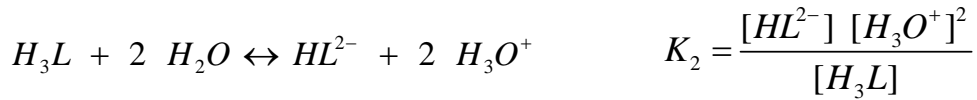
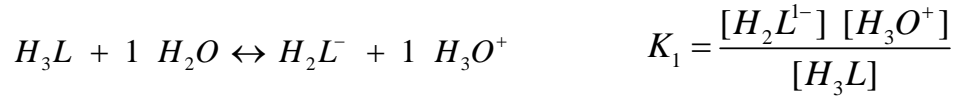
Este equilibrio describe satisfactoriamente cada uno de los equilibrios de disociación propuestos cuando el reactivo de partida es un ácido poliprótico dependiendo del valor de x . En la valoración de cualquier ácido z siempre es 1 por lo que no se

considera. Un aspecto importante es que x indica el número de equilibrios de disociación; en otras palabras, indica el número de pK_a 's, por lo que y tendrá valores desde 1 hasta x .

La constante de equilibrio para cada disociación será:

$$K_y = \frac{[H_{x-y}L^{y-}] [H_3O^+]^y}{[H_xL]} \quad (1.1.2)$$

Como ejemplo, supongamos que $x = 3$ por lo que y tendrá valores de 1, 2 y 3. Los equilibrios así como las constantes de equilibrio serían los siguientes:



Continuando con el método general, la función \tilde{n} , de acuerdo con su definición, presenta la siguiente forma:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y [H_{x-y}L^{y-}]}{\sum_y [H_{x-y}L^{y-}]} = \frac{[H_{x-1}L^{-1}] + 2[H_{x-2}L^{-2}] + 3[H_{x-3}L^{-3}] + \dots + x[L^{-x}]}{[H_xL] + [H_{x-1}L^{-1}] + [H_{x-2}L^{-2}] + [H_{x-3}L^{-3}] + \dots + [L^{-x}]} \quad (1.1.3)$$

Para cada constante de equilibrio se despeja la especie con carga negativa obteniendo lo siguiente:

$$[H_{x-y}L^{y-}] = \frac{K_y [H_xL]}{[H_3O^+]^y} \quad (1.1.4)$$

Escribiendo, entonces, a \tilde{n} en términos de las constantes nos queda:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y K_y [H_x L] / [H_3 O^+]^y}{\sum_y K_y [H_x L] / [H_3 O^+]^y} = \frac{\sum_y y K_y [H_x L] / [H_3 O^+]^y}{[H_x L]_o} \quad (1.1.5)$$

A partir de esta ecuación se deduce que

$$\sum_y K_y [H_x L] / [H_3 O^+]^y = [H_x L]_o \quad (1.1.6)$$

Despejando la especie $[H_x L]$ obtenemos:

$$[H_x L] = \frac{[H_x L]_o}{\sum_y \frac{K_y}{[H_3 O^+]^y}} \quad (1.1.7)$$

Sustituyendo (1.1.7) en (1.1.5) obtenemos lo siguiente:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y \frac{y K_y \left[\frac{[H_x L]_o}{\sum_y \frac{K_y}{[H_3 O^+]^y}} \right]}{[H_3 O^+]^y}}{[H_x L]_o} \quad (1.1.8)$$

De esta manera ya es posible calcular \tilde{n} a diferentes valores de pH.

Las ecuaciones (1.1.3), (1.1.4), (1.1.5), (1.1.6), (1.1.7) y (1.1.8) para el ejemplo anterior son:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y [H_{x-y} L^{y-}]}{\sum_y [H_{x-y} L^{y-}]} = \frac{[H_2 L^-] + 2[HL^{-2}] + 3[L^{-3}]}{[H_3 L] + [H_2 L^-] + [HL^{-2}] + [L^{-3}]}$$

$$[H_2L^{1-}] = \frac{K_1 [H_3L]}{[H_3O^+]}$$

$$[HL^{2-}] = \frac{K_2 [H_3L]}{[H_3O^+]^2}$$

$$[L^{3-}] = \frac{K_3 [H_3L]}{[H_3O^+]^3}$$

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y K_y [H_xL] / [H_3O^+]^y}{\sum_y K_y [H_xL] / [H_3O^+]^y}$$

$$= \frac{K_1 [H_3L] / [H_3O^+] + 2K_2 [H_3L] / [H_3O^+]^2 + 3K_3 [H_3L] / [H_3O^+]^3}{[H_3L] + K_1 [H_3L] / [H_3O^+] + K_2 [H_3L] / [H_3O^+]^2 + K_3 [H_3L] / [H_3O^+]^3} =$$

$$= \frac{K_1 [H_3L] / [H_3O^+] + 2K_2 [H_3L] / [H_3O^+]^2 + 3K_3 [H_3L] / [H_3O^+]^3}{[H_3L]_0}$$

$$[H_3L] + K_1 [H_3L] / [H_3O^+] + K_2 [H_3L] / [H_3O^+]^2 + K_3 [H_3L] / [H_3O^+]^3 = [H_3L]_0$$

$$[H_3L] = \frac{[H_3L]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_2}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_3}{[H_3O^+]^3}}$$

$$\tilde{n} = \frac{K_1 \left[\frac{[H_3L]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_2}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_3}{[H_3O^+]^3}} \right] / [H_3O^+] + 2K_2 \left[\frac{[H_3L]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_2}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_3}{[H_3O^+]^3}} \right] / [H_3O^+]^2 + 3K_3 \left[\frac{[H_3L]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_2}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_3}{[H_3O^+]^3}} \right] / [H_3O^+]^3}{[H_3L]_0}$$

Continuando con el método, \tilde{n} se puede reescribir como:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y n_{[H_{x-y}L^{y-}]}}{n_{[H_xL]_0}} \quad (1.1.9)$$

Para este caso, la ecuación de electroneutralidad es:

$$\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} = \sum n_{OH^-} + \sum_y y n_{H_{x-y}L^{y-}} \quad (1.1.10)$$

donde M^+ es el catión (o metal) de la base fuerte.

Introduciendo la ecuación (1.1.10) en la ecuación (1.1.9) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} - \sum n_{OH^-}}{n_{[H_xL]_0}} \quad (1.1.11)$$

1.2 VALORACIÓN DE ÁCIDOS MONOPRÓTICOS CON BASE FUERTE

Si lo que se requiere es valorar un ácido monoprótico con una base fuerte; es decir, cuando $w = 1$ y $x = 1$, el equilibrio y las ecuaciones se reducen a lo siguiente:



En este equilibrio z se ha omitido ya que su valor es 1. Como $x = 1$, tendremos un solo equilibrio de disociación por lo que y también es 1.

La constante de equilibrio es:

$$K_1 = \frac{[L^-] [H_3O^+]}{[HL]} \quad (1.2.2)$$

La función \tilde{n} queda definida de la siguiente manera:

$$\tilde{n} = \frac{[L^-]}{\sum [L^-]} = \frac{[L^-]}{[HL] + [L^-]} \quad (1.2.3)$$

Despejando la especie con carga negativa de la constante de equilibrio nos queda lo siguiente:

$$[L^-] = \frac{K_1 [HL]}{[H_3O^+]} \quad (1.2.4)$$

Escribiendo, entonces, a \tilde{n} en términos de la constante nos queda:

$$\tilde{n} = \frac{K_1 [HL] / [H_3O^+]}{\sum K_1 [HL] / [H_3O^+]} = \frac{K_1 [HL] / [H_3O^+]}{[HL]_o} \quad (1.2.5)$$

En esta expresión, el denominador es la cantidad inicial del ácido, por lo que podemos deducir que

$$\sum K_1 [HL] / [H_3O^+] = [HL]_o \quad (1.2.6)$$

$$[HL] = \frac{[HL]_o}{\sum \frac{K_1}{[H_3O^+]}} \quad (1.2.7)$$

Para calcular \tilde{n} a diferentes valores de pH se sustituye (1.2.7) en (1.2.5) obteniendo:

$$\tilde{n} = \frac{\frac{K_1}{[H_3O^+]} \left[\frac{[HL]_o}{\sum \frac{K_1}{[H_3O^+]}} \right]}{[HL]_o} \quad (1.2.8)$$

Para construir curvas de pH vs V_{ag} nuevamente recordamos que la definición de \tilde{n} es el número promedio de cargas por donador, es decir:

$$\tilde{n} = \frac{\sum y n_{[L^-]}}{n_{[HL]_o}} \quad (1.2.9)$$

La ecuación de electroneutralidad es:

$$\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} = \sum n_{OH^-} + \sum_y y n_{L^-} \quad (1.2.10)$$

Introduciendo la ecuación (1.2.10) en la ecuación (1.2.9) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} - \sum n_{OH^-}}{n_{[HL]_o}} \quad (1.2.11)$$

1.3 VALORACIÓN DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS CON BASE DÉBIL

Cuando un ácido poliprótico, es decir cuando tenemos que $w = 1$ y $x \neq 1$, y éste es valorado con una base débil, el equilibrio y las ecuaciones de nuestro modelo general son las mismas que corresponden al apartado 1.1 desde las ecuaciones (1.1.1) a (1.1.9). Para llevar la misma consecutividad del método, estas expresiones, en este caso se numeran como ecuaciones (1.3.1), (1.3.2), (1.3.3), (1.3.4), (1.3.5), (1.3.6), (1.3.7), (1.3.8) y (1.3.9). Luego, para continuar con el método se plantea la ecuación de electroneutralidad como sigue:

$$\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} = \sum n_{OH^-} + \sum_y y n_{[H_{x-y}L^{y-}]} + \sum n_{B^-} \quad (1.3.10)$$

En esta expresión se ha agregado el término $\sum n_{B^-}$ debido a que el reactivo titulante es una base débil por lo que en cada incremento de éste a la solución a valorar solo se consume una cierta cantidad, por lo que B^- representa la cantidad de la base débil que no ha reaccionado.

Introduciendo la ecuación (1.3.10) en la ecuación (1.3.9) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} - \sum n_{OH^-} - \sum n_{B^-}}{\sum n_{[H_xL]_0}} \quad (1.3.11)$$

1.4 VALORACIÓN DE ÁCIDOS MONOPRÓTICOS CON BASE DÉBIL

El equilibrio y las ecuaciones marcadas como (1.2.1), (1.2.2), (1.2.3), (1.2.4), (1.2.5), (1.2.6), (1.2.7), (1.2.8) y (1.2.9) correspondientes al apartado 1.2 son las mismas que cuando se valora un ácido monoprotico con una base débil; es decir, cuando $w=1$, $x=1$, $z=1$ y $y = 1$. Para llevar el mismo orden que los sistemas de valoración anteriores, estas

ecuaciones se numeran como ecuaciones (1.4.1), (1.4.2), (1.4.3), (1.4.4), (1.4.5), (1.4.6), (1.4.7), (1.4.8) y (1.4.9).

De acuerdo al método general, las ecuaciones posteriores quedan expresadas de la siguiente manera:

La ecuación de electroneutralidad:

$$\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} = \sum n_{OH^-} + \sum_y y n_{L^-} + \sum n_{B^-} \quad (1.4.10)$$

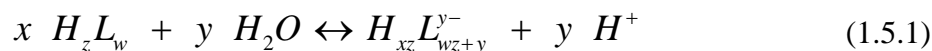
Ya se ha mencionado que el término $\sum n_{B^-}$ representa la cantidad de la base débil que no ha reaccionado debido a que el reactivo titulante es una base débil por lo que en cada incremento de éste a la solución a valorar solo se consume una cierta cantidad.

Introduciendo la ecuación (1.4.10) en la ecuación (1.4.9) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} - \sum n_{OH^-} - \sum n_{B^-}}{n_{\{HL\}_0}} \quad (1.4.11)$$

1.5 VALORACIÓN DE POLINUCLEARES CON ÁCIDO FUERTE

Si lo que se requiere es valorar un polinuclear, es decir, si $w \neq 1$, $x \geq 1$ y $z \geq 1$, el equilibrio y las ecuaciones quedan establecidas de la siguiente manera:



La constante de equilibrio para cada disociación será:

$$K_{zy} = \frac{[H_{xz}L_{wz+y}^{y-}] [H^+]^y}{[H_xL_w]^z} \quad (1.5.2)$$

La función \tilde{n} presenta la siguiente forma:

$$\tilde{n} = \frac{\sum y [H_{xz}L_{wz+y}^{y-}]}{\sum [H_{xz}L_{wz+y}^{y-}]} \quad (1.5.3)$$

Para cada constante de equilibrio se despeja la especie con carga negativa obteniendo lo siguiente:

$$[H_{xz}L_{wz+y}^{y-}] = \frac{K_{zy} [H_xL_w]^z}{[H^+]^y} \quad (1.5.4)$$

Escribiendo, entonces, a \tilde{n} en términos de la constante nos queda:

$$\tilde{n} = \frac{\sum y K_{zy} [H_xL_w]^z / [H^+]^y}{\sum K_{zy} [H_xL_w]^z / [H^+]^y} = \frac{\sum y K_{zy} [H_xL_w]^z / [H^+]^y}{[H_xL_w]_o} \quad (1.5.5)$$

De esta ecuación se deduce que

$$\sum K_{zy} [H_xL_w]^z / [H^+]^y = [H_xL_w]_o \quad (1.5.6)$$

Debido a que z puede tomar valores mayores a 1, para encontrar la concentración del donador a diferentes valores de pH , se establece un polinomio de acuerdo al tipo de equilibrio de hidrólisis que se este valorando, este es:

$$\left(\sum K_{zy} [H_xL_w]^z / [H^+]^y \right) - [H_xL_w]_o = 0 \quad (1.5.7)$$

A partir de esta ecuación, es posible calcular \tilde{n} a diferentes valores de pH considerando que término $[HL_w]_o$ es la cantidad total del ácido, es decir, es el número de moles iniciales del analito (donador).

Recordando que la definición de \tilde{n} es el número promedio de cargas negativas por donador podemos escribir que

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y n_{[H_z L_{wz+y}^{y-}]}}{n_{[HL_w]_o}} \quad (1.5.8)$$

Para este caso, la ecuación de electroneutralidad es:

$$\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} = \sum n_{OH^-} + \sum_y y n_{H_z L_{wz+y}^{y-}} \quad (1.5.9)$$

En esta ecuación pueden agregarse términos dependiendo de la solución con la que se hayan preparado cada uno de los reactivos. El término M^+ es el catión (metal) de la base fuerte.

Introduciendo la ecuación (1.5.9) en la ecuación (1.5.8) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} - \sum n_{OH^-}}{n_{[HL_w]_o}} \quad (1.5.10)$$

2. APLICACIÓN DEL MODELO

2.1 VALORACIÓN DE ÁCIDOS CON BASE FUERTE

2.1.1 Valoración de ácidos polipróticos con base fuerte

Una vez que se ha establecido la ecuación de \tilde{n} en términos de la ecuación de electroneutralidad, ecuación (1.1.11), se define lo siguiente:

$$\sum n_{M^+} = M_{ag}^+ = V_{ag} [MOH]$$

$$\sum n_{H^+} = (V_o + V_{ag}) [H^+]$$

$$\sum n_{OH^-} = (V_o + V_{ag}) [OH^-]$$

$$n_{[H_xL]_o} = V_o [H_xL]_o$$

donde $\sum n_{M^+}$ = Número de moles totales del catión de la base fuerte (reactivo titulante),

$\sum n_{H^+}$ = Número de moles totales de H^+ y $\sum n_{OH^-}$ = Número de moles totales de OH^- ;

$[MOH]_o$ es la concentración inicial del reactivo titulante. El término $[OH^-]$ es igual a

$\frac{K_w}{[H^+]}$ en donde K_w es la constante de autoprotólisis del agua y tiene un valor de 10^{-14} .

Sustituyendo cada uno de los términos anteriores en la ecuación (1.1.11), obtenemos la ecuación siguiente:

$$\tilde{n} = \frac{V_{ag} [MOH] + (V_o + V_{ag}) [H^+] - (V_o + V_{ag}) [OH^-]}{V_o [H_xL]_o} \quad (1.1.12)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución a valorar

V_{ag} es el volumen agregado del reactivo titulante

La ecuación (1.1.8) se iguala con la ecuación (1.1.12), al hacer esto se obtiene una ecuación donde el pH es función del V_{ag} . De manera ya es posible construir las curvas de valoración.

2.1.2 Valoración de ácidos monopróticos con base fuerte

De acuerdo a la ecuación (1.2.11) tenemos que:

$$\sum n_{M^+} = M_{ag}^+ = V_{ag} [\text{MOH}]$$

$$\sum n_{H^+} = (V_o + V_{ag}) [H^+]$$

$$\sum n_{OH^-} = (V_o + V_{ag}) [OH^-]$$

$$n_{[HL]_o} = V_o [HL]_o$$

A su vez, tenemos que $\sum n_{M^+}$ = Número de moles totales del catión de la base fuerte (reactivo titulante), $\sum n_{H^+}$ = Número de moles totales de H^+ y $\sum n_{OH^-}$ = Número de moles totales de OH^- ; $[\text{MOH}]_o$ es la concentración inicial del reactivo titulante. El término $[OH^-]$ es igual a $\frac{K_w}{[H^+]}$ en donde K_w es la constante de autoprotólisis del agua y tiene un valor de 10^{-14} .

Sustituyendo cada uno de los términos anteriores en la ecuación (1.2.11), obtenemos la ecuación siguiente:

$$\tilde{n} = \frac{V_{ag} [MOH] + (V_o + V_{ag}) [H^+] - (V_o + V_{ag}) [OH^-]}{V_o [HL]_o} \quad (1.2.12)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución a valorar

V_{ag} es el volumen agregado del reactivo titulante

Para construir curvas de pH en función del V_{ag} se sigue la misma metodología que en el apartado 2.1.1.

2.2 VALORACIÓN DE ÁCIDOS CON BASE DÉBIL

2.2.1 Valoración de ácidos polipróticos con base débil

Los términos de la ecuación (1.3.11) son los siguientes:

$$\sum n_{M^+} = M_{ag}^+ = V_{ag} [MB]$$

$$\sum n_{H^+} = (V_o + V_{ag}) [H^+]$$

$$\sum n_{OH^-} = (V_o + V_{ag}) [OH^-]$$

$$\sum n_{B^-} = V_{ag} [MB]_o / \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{aB}}\right)$$

$$n_{[HL]_o} = V_o [HL]_o$$

A su vez, tenemos que $\sum n_{M^+} =$ Número de moles totales del catión de la base fuerte (reactivo titulante), $\sum n_{H^+} =$ Número de moles totales de H^+ , $\sum n_{OH^-} =$ Número de moles totales de OH^- y $\sum n_{B^-} =$ Número de moles totales de B^- (cantidad de base sin reaccionar) y $[MB]$ es la concentración inicial del reactivo titulante. El término $[OH^-]$ es igual a $\frac{K_w}{[H^+]}$ en donde K_w es la constante de autoprotólisis del agua y tiene un valor de 10^{-14} .

Sustituyendo cada uno de los términos anteriores en la ecuación (1.3.11), obtenemos la ecuación siguiente:

$$\tilde{n} = \frac{V_{ag}[MB] + (V_o + V_{ag})[H^+] - (V_o + V_{ag})[OH^-] - \frac{V_{ag}[MB]_o}{\frac{[H^+]}{K_{aB}} + 1}}{V_o [H_x L]_o} \quad (1.3.12)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución a valorar

V_{ag} es el volumen agregado del reactivo titulante

K_{aB} es el K_a correspondiente a la base débil

Para construir curvas de pH en función del V_{ag} se sigue la misma metodología que en el apartado 2.1.1.

2.2.2 Valoración de ácidos monopróticos con base débil

Los términos de la ecuación (1.4.11) correspondiente al sistema donde se valora un ácido monoprótico con una base débil son los siguientes:

$$\begin{aligned}\sum n_{M^+} &= M_{ag}^+ = V_{ag} [MB] \\ \sum n_{H^+} &= (V_o + V_{ag}) [H^+] \\ \sum n_{OH^-} &= (V_o + V_{ag}) [OH^-] \\ \sum n_{B^-} &= V_{ag} [MB]_o / \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{aB}}\right) \\ n_{[HL]_o} &= V_o [HL]_o\end{aligned}$$

A su vez, tenemos que $\sum n_{M^+}$ = Número de moles totales del catión de la base fuerte (reactivo titulante), $\sum n_{H^+}$ = Número de moles totales de H^+ , $\sum n_{OH^-}$ = Número de moles totales de OH^- y $\sum n_{B^-}$ = Número de moles totales de B^- (cantidad de base sin reaccionar) y $[MB]$ es la concentración inicial del reactivo titulante. El término $[OH^-]$ es igual a $\frac{K_w}{[H^+]}$ en donde K_w es la constante de autoprotólisis del agua y tiene un valor de 10^{-14} .

Sustituyendo cada uno de los términos anteriores en la ecuación (1.4.11), obtenemos la ecuación siguiente:

$$\tilde{n} = \frac{V_{ag} [MB] + (V_o + V_{ag}) [H^+] - (V_o + V_{ag}) [OH^-] - \frac{V_{ag} [MB]_o}{\frac{[H^+]}{K_{aB}} + 1}}{V_o [HL]_o} \quad (1.4.12)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución a valorar

V_{ag} es el volumen agregado del reactivo titulante

K_{aB} es el K_a correspondiente a la base débil

Para construir curvas de pH en función del V_{ag} se sigue la misma metodología que en el apartado 2.1.1.

2.3 VALORACIÓN DE POLINUCLEARES CON BASE FUERTE

2.3.1 Valoración de polinucleares con base fuerte

Los términos involucrados en la expresión de \tilde{n} para la valoración de polinucleares, ecuación (1.5.10), se definen de la siguiente manera:

$$\sum n_{M^+} = M_{ag}^+ = V_{ag} [\text{MOH}]_o$$

$$\sum n_{H^+} = (V_o + V_{ag}) [H^+]$$

$$\sum n_{OH^-} = (V_o + V_{ag}) [OH^-]$$

$$\sum n_{[HL_w]_o} = V_o [HL_w]_o$$

A su vez, tenemos que $\sum n_{M^+}$ = Número de moles totales del catión de la base fuerte (reactivo titulante), $\sum n_{H^+}$ = Número de moles totales de H^+ y $\sum n_{OH^-}$ = Número de moles totales de OH^- y $[\text{MOH}]_o$ es la concentración inicial del reactivo titulante.

El término $[OH^-]$ es igual a $\frac{K_w}{[H^+]}$ en donde K_w es la constante de autoprotólisis del agua y tiene un valor de 10^{-14} .

Si sustituimos cada uno de los términos anteriores en la ecuación (1.5.10), obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{V_{ag}[MOH] + (V_o + V_{ag})[H^+] - (V_o + V_{ag})[OH^-]}{V_o[HL_w]_o} \quad (1.5.11)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución a valorar

V_{ag} es el volumen agregado del reactivo titulante

Para construir curvas de pH en función del V_{ag} se sigue la misma metodología que en el apartado 2.1.1.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 CURVAS DE VALORACIÓN PARA ÁCIDOS

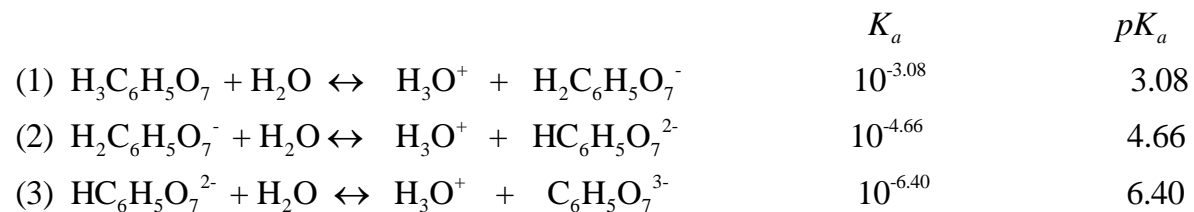
3.1.1 Valoración de ácido triprótico con base fuerte

Valoración de ácido cítrico 0.0205 M con hidróxido de sodio 0.06 M

Siguiendo la metodología señalada en el apartado 1.1, es posible construir curvas de pH vs V_{ag} para ácidos tripróticos. A continuación se muestra la metodología desarrollada para la valoración del ácido cítrico con hidróxido de sodio.

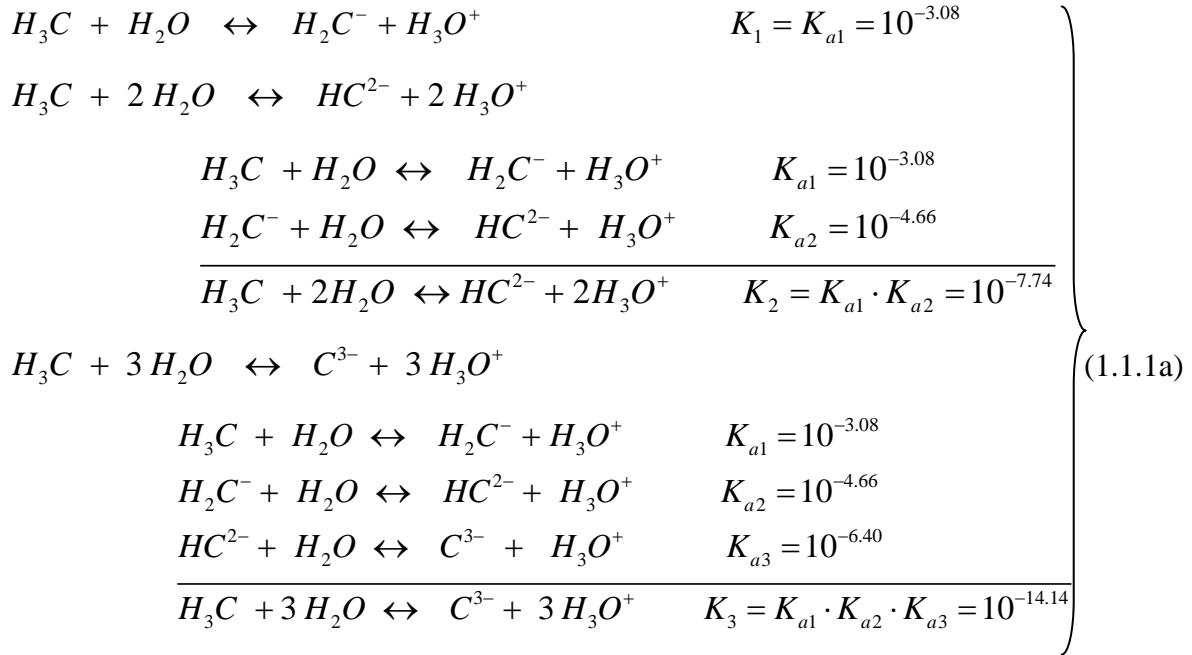
En la referencia [3] se tienen estos valores de constantes de acidéz para el ácido cítrico: $K_{a1}=10^{-3.08}$, $K_{a2}=10^{-4.66}$ y $K_{a3}=10^{-6.40}$.

Los equilibrios de disociación parcial debidos a estas constantes de acidéz son los siguientes:



donde $H_3C_6H_5O_7 = \text{Ácido cítrico}$. A partir de aquí, para simplificar la fórmula del ácido cítrico escribiremos únicamente H_3C .

Los equilibrios de disociación global son:



Las constantes de equilibrio correspondientes a los equilibrios anteriores son:

$$\begin{array}{l}
 K_1 = \frac{[H_2C^-][H_3O^+]}{[H_3C]} = 10^{-3.08} \\
 K_2 = \frac{[HC^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_3C]} = 10^{-7.74} \\
 K_3 = \frac{[C^{3-}][H_3O^+]^3}{[H_3C]} = 10^{-14.14}
 \end{array} \quad (1.1.2a)$$

De acuerdo al modelo propuesto, \tilde{n} es el número promedio de cargas negativas por ácido cítrico. Por lo que \tilde{n} es:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y [H_{x-y}C^{y-}]}{\sum_y [H_{x-y}C^{y-}]} = \frac{[H_2C^{-1}] + 2[HC^{-2}] + 3[C^{-3}]}{[H_3C] + [H_2C^{-1}] + [HC^{-2}] + [C^{-3}]} \quad (1.1.3a)$$

Para cada constante de equilibrio se despeja la especie con carga negativa obteniendo lo siguiente:

$$\left. \begin{aligned} [H_2C^-] &= \frac{K_1 [H_3C]}{[H_3O^+]} \\ [HC^{2-}] &= \frac{K_2 [H_3C]}{[H_3O^+]^2} \\ [C^{3-}] &= \frac{K_3 [H_3C]}{[H_3O^+]^3} \end{aligned} \right\} \quad (1.1.4a)$$

Escribiendo, entonces, a \tilde{n} en términos de las constantes nos queda:

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= \frac{\sum_y y K_y [H_xC] / [H_3O^+]^y}{\sum_y K_y [H_xC] / [H_3O^+]^y} \\ &= \frac{K_1 [H_3C] / [H_3O^+] + 2K_2 [H_3C] / [H_3O^+]^2 + 3K_3 [H_3C] / [H_3O^+]^3}{[H_3C] + K_1 [H_3C] / [H_3O^+] + K_2 [H_3C] / [H_3O^+]^2 + K_3 [H_3C] / [H_3O^+]^3} \\ &= \frac{K_1 [H_3C] / [H_3O^+] + 2K_2 [H_3C] / [H_3O^+]^2 + 3K_3 [H_3C] / [H_3O^+]^3}{[H_3C]_0} \end{aligned} \quad (1.1.5a)$$

Con esta expresión sabemos que

$$[H_3C] + K_1 [H_3C] / [H_3O^+] + K_2 [H_3C] / [H_3O^+]^2 + K_3 [H_3C] / [H_3O^+]^3 = [H_3C]_0 \quad (1.1.6a)$$

Si despejamos $[H_3C]$ de la ecuación anterior obtenemos:

$$[H_3C] = \frac{[H_3C]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_2}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_3}{[H_3O^+]^3}} \quad (1.1.7a)$$

Sustituyendo (1.1.7a) en (1.1.5a) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\frac{K_1}{[H_3O^+]} \left[\frac{[H_3C]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_2}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_3}{[H_3O^+]^3}} \right] + \frac{2K_2}{[H_3O^+]^2} \left[\frac{[H_3C]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_2}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_3}{[H_3O^+]^3}} \right] + \frac{3K_3}{[H_3O^+]^3} \left[\frac{[H_3C]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_2}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_3}{[H_3O^+]^3}} \right]}{[H_3C]_0} \quad (1.1.8a)$$

De esta manera ya es posible calcular \tilde{n} a diferentes valores de pH considerando, además, las constantes de equilibrio. Los resultados se encuentran en el anexo 1.

Hasta ahora no se ha mencionado como se construirán las curvas de pH vs V_{ag} , para ello, es necesario definir a \tilde{n} a partir de las condiciones del experimento, es decir, a partir de variables conocidas que para esta valoración son: $[NaOH] = 0.06$ M, $V_o = 30$ mL y $[H_3C]_o = 0.0205$ M.

De acuerdo con la definición de \tilde{n} , esta función se puede reescribir como sigue:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y n_{[H_{x-y}C^{y-}]}}{n_{[H_3C]_o}} \quad (1.1.9a)$$

Para este caso, la ecuación de electroneutralidad es:

$$\sum n_{Na^+} + \sum n_{H^+} = \sum n_{OH^-} + \sum_y y n_{H_{x-y}C^{y-}} \quad (1.1.10a)$$

Introduciendo la ecuación (1.1.10a) en la ecuación (1.1.9a) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{Na^+} + \sum n_{H^+} - \sum n_{OH^-}}{n_{[H_3C]_o}} \quad (1.1.11a)$$

donde:

$$\sum n_{Na^+} = Na_{ag}^+ = V_{ag} [NaOH]$$

$$\sum n_{H^+} = (V_o + V_{ag}) [H^+]$$

$$\sum n_{OH^-} = (V_o + V_{ag}) [OH^-]$$

$$n_{[H_3C]_o} = V_o [H_3C]_o$$

A su vez, tenemos que $\sum n_{Na^+}$ = Número de moles totales de sodio del la base fuerte o reactivo titulante, $\sum n_{H^+}$ = Número de moles totales de H^+ y $\sum n_{OH^-}$ = Número de moles totales de OH^- . $[NaOH]$ es la concentración inicial del reactivo titulante.

Sustituyendo cada uno de los términos anteriores en la ecuación (1.1.11a), obtenemos la ecuación siguiente:

$$\tilde{n} = \frac{V_{ag} [NaOH] + (V_o + V_{ag}) [H^+] - (V_o + V_{ag}) [OH^-]}{V_o [H_3C]_o} \quad (1.1.12a)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución de H_3C a valorar

V_{ag} es el volumen agregado de NaOH

La ecuación (1.1.8a) se iguala con la ecuación (1.1.12a), al hacer esto se obtiene una ecuación donde el pH es función del V_{ag} . La ecuación es:

$$\begin{aligned}
& (V_o + V_{ag})[H^+]^5 + (V_{ag}[NaOH] + (V_o + V_{ag})K_1)[H^+]^4 + \\
& (V_{ag}[NaOH]K_1 + (V_o + V_{ag})K_2 - (V_o + V_{ag})K_w - V_o[H_3C]K_1)[H^+]^3 + \\
& (V_{ag}[NaOH]K_2 + (V_o + V_{ag})K_3 - (V_o + V_{ag})K_wK_1 - V_o[H_3C]2K_2)[H^+]^2 + \\
& (V_{ag}[NaOH]K_3 - (V_o + V_{ag})K_wK_2 - V_o[H_3C]3K_3)[H^+] - \\
& (V_o + V_{ag})K_wK_3 = 0
\end{aligned}$$

De esta manera ya es posible construir curvas de pH vs V_{ag} .

En el anexo 1 muestran valores de V_{ag} calculados a partir de valores de pH conocidos. La figura 1 muestra la curva de \tilde{n} vs pH obtenida a partir de datos experimentales. La figura 2 ilustra curvas pH vs V_{ag} obtenidas a partir del método general propuesto.

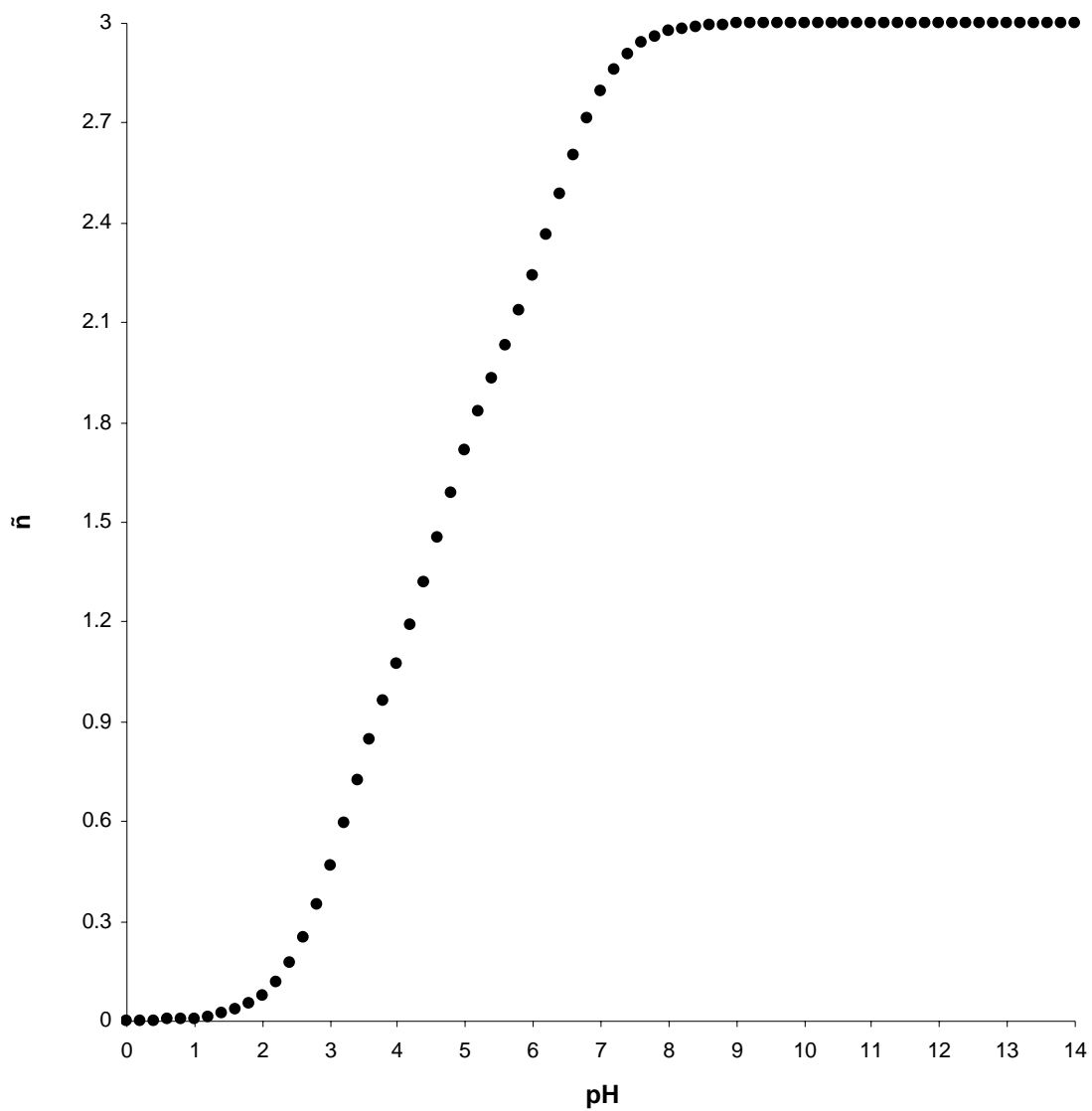


FIGURA 1. Curva de \tilde{n} vs pH para la valoración de 30 mL de $[H_3C]=0.0205$ M con $[NaOH]=0.06$ M.

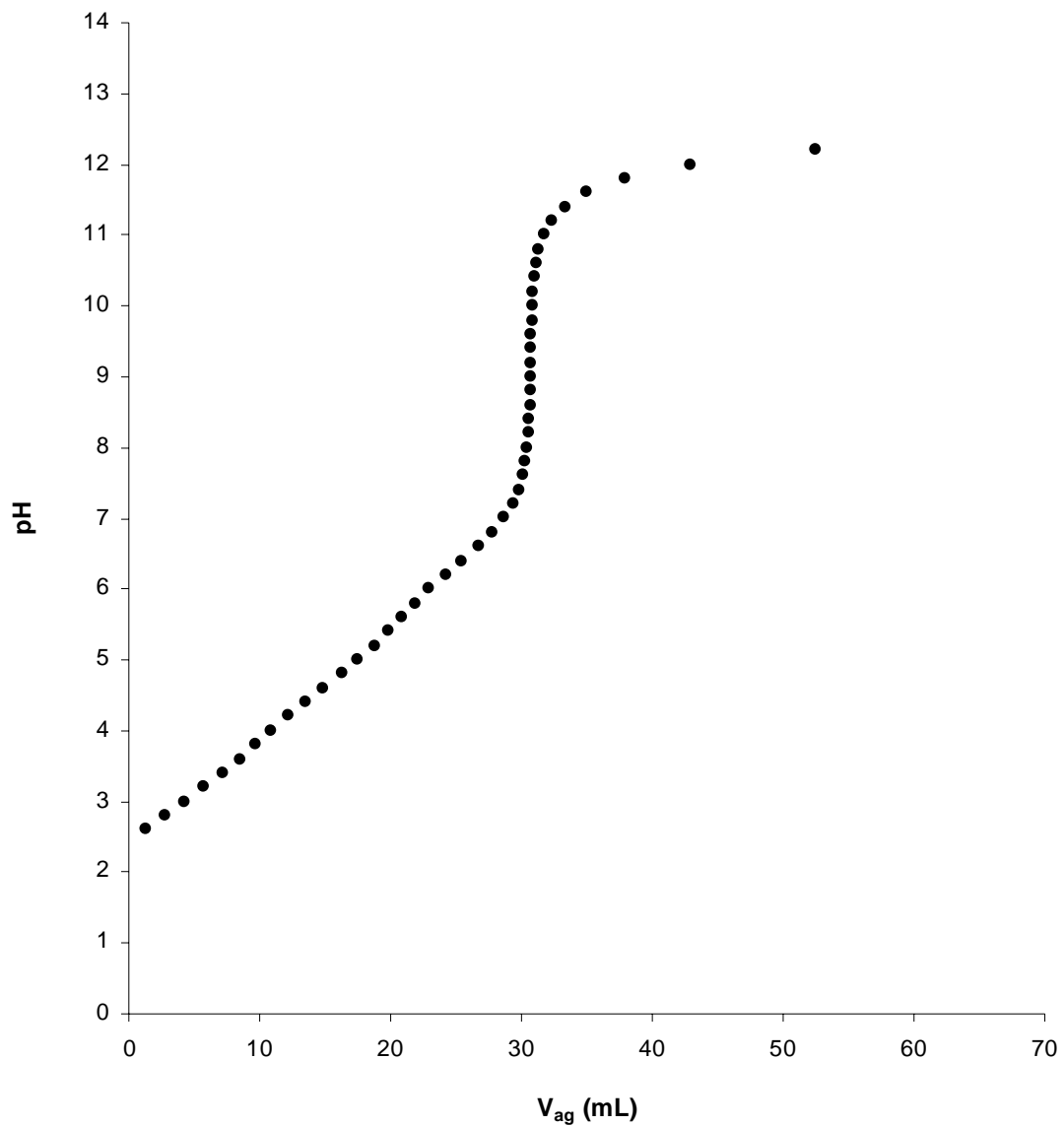


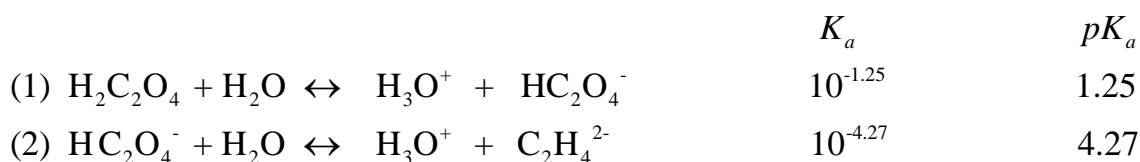
FIGURA 2. Curva de pH vs V_{ag} para la valoración de 30 mL de $[H_3C]=0.0205$ M con $[NaOH]=0.06$ M. ● representa los datos que fueron obtenidos a partir de modelo general aquí propuesto.

3.1.2 Valoración de ácido diprótico con base fuerte

Valoración de ácido oxálico 0.001 M con hidróxido de sodio 0.01 M

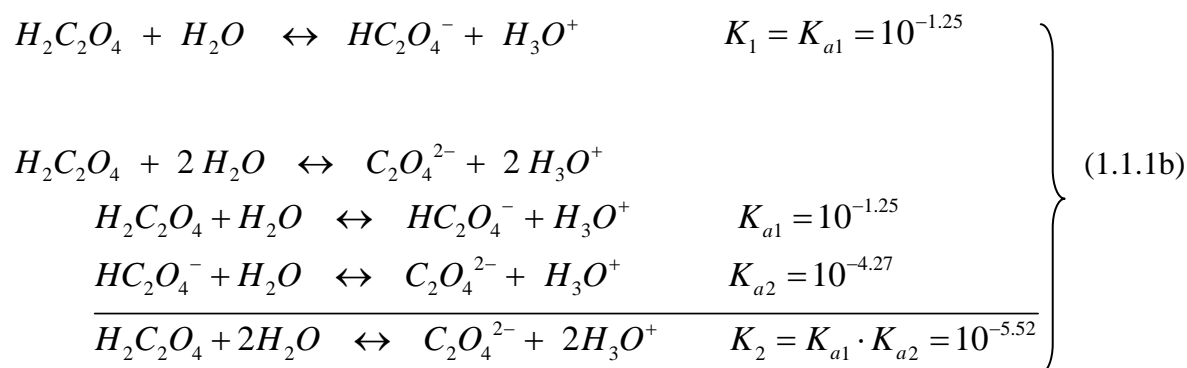
Siguiendo la metodología señalada en el apartado 1.1, es posible construir curvas de pH vs V_{ag} para ácidos dipróticos. A continuación se muestra la metodología desarrollada para la valoración del ácido oxálico valorado con hidróxido de sodio.

En la referencia [3] se tienen los siguientes valores de K_a 's para el ácido oxálico: $K_{a1}=10^{-1.25}$ y $K_{a2}=10^{-4.27}$. Los equilibrios de disociación parcial para estas K_a 's son:



donde $H_2C_2O_4 = \text{Ácido oxálico}$.

Los equilibrios de disociación global son:



Las constantes de equilibrio correspondientes a los equilibrios anteriores son:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{[HC_2O_4^-][H_3O^+]}{[H_2C_2O_4]} = 10^{-1.25} \\ K_2 &= \frac{[C_2O_4^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2C_2O_4]} = 10^{-5.52} \end{aligned} \right\} \quad (1.1.2b)$$

De acuerdo al modelo propuesto, \tilde{n} es el número promedio de cargas negativas por ácido cítrico. Por lo que \tilde{n} es:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y [H_{x-y}C_2O_4^{y-}]}{\sum_y [H_{x-y}C_2O_4^{y-}]} = \frac{[HC_2O_4^-] + 2[C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]} \quad (1.1.3b)$$

Para cada constante de equilibrio se despeja la especie con carga negativa como sigue:

$$\left. \begin{aligned} [HC_2O_4^-] &= \frac{K_1 [H_2C_2O_4]}{[H_3O^+]} \\ [C_2O_4^{2-}] &= \frac{K_2 [H_2C_2O_4]}{[H_3O^+]^2} \end{aligned} \right\} \quad (1.1.4b)$$

Escribiendo, entonces, a \tilde{n} en términos de las constantes nos queda:

$$\begin{aligned}
\tilde{n} &= \frac{\sum y K_y [H_x C_2 O_4] / [H_3 O^+]^y}{\sum K_y [H_x C_2 O_4] / [H_3 O^+]^y} \\
&= \frac{K_1 [H_2 C_2 O_4] / [H_3 O^+] + 2K_2 [H_2 C_2 O_4] / [H_3 O^+]^2}{[H_2 C_2 O_4] + K_1 [H_2 C_2 O_4] / [H_3 O^+] + K_2 [H_2 C_2 O_4] / [H_3 O^+]^2} \\
&= \frac{K_1 [H_2 C_2 O_4] / [H_3 O^+] + 2K_2 [H_2 C_2 O_4] / [H_3 O^+]^2}{[H_2 C_2 O_4]_o} \quad (1.1.5b)
\end{aligned}$$

Con esta expresión sabemos que

$$[H_2 C_2 O_4] + K_1 [H_2 C_2 O_4] / [H_3 O^+] + K_2 [H_2 C_2 O_4] / [H_3 O^+]^2 = [H_2 C_2 O_4]_o \quad (1.1.6b)$$

Si despejamos $[H_2 C_2 O_4]$ obtenemos:

$$[H_2 C_2 O_4] = \frac{[H_2 C_2 O_4]_o}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_2}{[H^+]^2}} \quad (1.1.7b)$$

Para calcular \tilde{n} a diferentes valores de pH se sustituye la ecuación (1.1.7b) en la ecuación (1.1.5b), haciendo esto se obtiene la siguiente expresión:

$$\tilde{n} = \frac{K_1 \left[\frac{[H_2 C_2 O_4]_o}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_2}{[H^+]^2}} \right] / [H_3 O^+] + 2K_2 \left[\frac{[H_2 C_2 O_4]_o}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_2}{[H^+]^2}} \right] / [H_3 O^+]^2}{[H_2 C_2 O_4]_o} \quad (1.1.8b)$$

Sustituyendo esta expresión en (1.1.5b) es posible calcular \tilde{n} a diferentes valores de pH a partir de las constantes de equilibrio. Los resultados se muestran en el anexo 2.

Hasta ahora no se ha mencionado como se construirán las curvas de pH vs V_{ag} , para ello, es necesario definir a \tilde{n} a partir de las condiciones experimentales. Para esta valoración, las condiciones experimentales son: $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ M}$, $V_o = 25 \text{ mL}$ y $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_o = 0.001 \text{ M}$.

La función \tilde{n} se puede escribir como sigue:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y n_{[\text{H}_{x-y}\text{C}_2\text{O}_4^{y-}]}}{n_{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_o}} \quad (1.1.9b)$$

Para este caso, la ecuación de electroneutralidad es:

$$\sum n_{\text{Na}^+} + \sum n_{\text{H}^+} = \sum n_{\text{OH}^-} + \sum_y y n_{\text{H}_{x-y}\text{C}_2\text{O}_4^{y-}} \quad (1.1.10b)$$

Introduciendo la ecuación (1.1.10b) en la ecuación (1.1.9b) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{\text{Na}^+} + \sum n_{\text{H}^+} - \sum n_{\text{OH}^-}}{n_{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_o}} \quad (1.1.10b)$$

donde:

$$\sum n_{\text{Na}^+} = \text{Na}_{\text{ag}}^+ = V_{\text{ag}} [\text{NaOH}]$$

$$\sum n_{\text{H}^+} = (V_o + V_{\text{ag}}) [\text{H}^+]$$

$$\sum n_{\text{OH}^-} = (V_o + V_{\text{ag}}) [\text{OH}^-]$$

$$n_{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_o} = V_o [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_o$$

A su vez, tenemos que $\sum n_{Na^+}$ = Número de moles totales del sodio de la base fuerte o reactivo titulante, $\sum n_{H^+}$ = Número de moles totales de H^+ y n_{OH^-} = Número de moles totales de OH^- . $[NaOH]$ es la concentración inicial del reactivo titulante.

Sustituyendo cada uno de los términos anteriores en la ecuación (1.1.11b), obtenemos la ecuación siguiente:

$$\tilde{n} = \frac{V_{ag}[NaOH] + (V_o + V_{ag})[H^+] - (V_o + V_{ag})[OH^-]}{V_o[H_2C_2O_4]_o} \quad (1.1.12b)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución a valorar, $H_2C_2O_4$

V_{ag} es el volumen agregado del reactivo titulante, NaOH

La ecuación (1.1.8b) se iguala con la ecuación (1.1.12b), al hacer esto se obtiene una ecuación donde el pH es función del V_{ag} haciendo posible la construcción de las curvas de valoración. La ecuación es:

$$\begin{aligned} & (V_o + V_{ag})[H^+]^4 + (V_{ag}[NaOH] + (V_o + V_{ag})K_1)[H^+]^3 + \\ & (V_{ag}[NaOH]K_1 + (V_o + V_{ag})K_2 - (V_o + V_{ag})K_w - V_o[H_2C_2O_4]K_1)[H^+]^2 + \\ & (V_{ag}[NaOH]K_2 - (V_o + V_{ag})K_wK_1 - V_o[H_2C_2O_4]2K_2)[H^+] - \\ & (V_o + V_{ag})K_wK_2 = 0 \end{aligned}$$

En el anexo 2 muestran valores de V_{ag} calculados a partir de valores de pH conocidos. La figura 3 muestra la curva de \tilde{n} vs pH obtenida a partir de datos experimentales. La figura 4 ilustra curvas pH vs V_{ag} obtenidas a partir del método general propuesto.

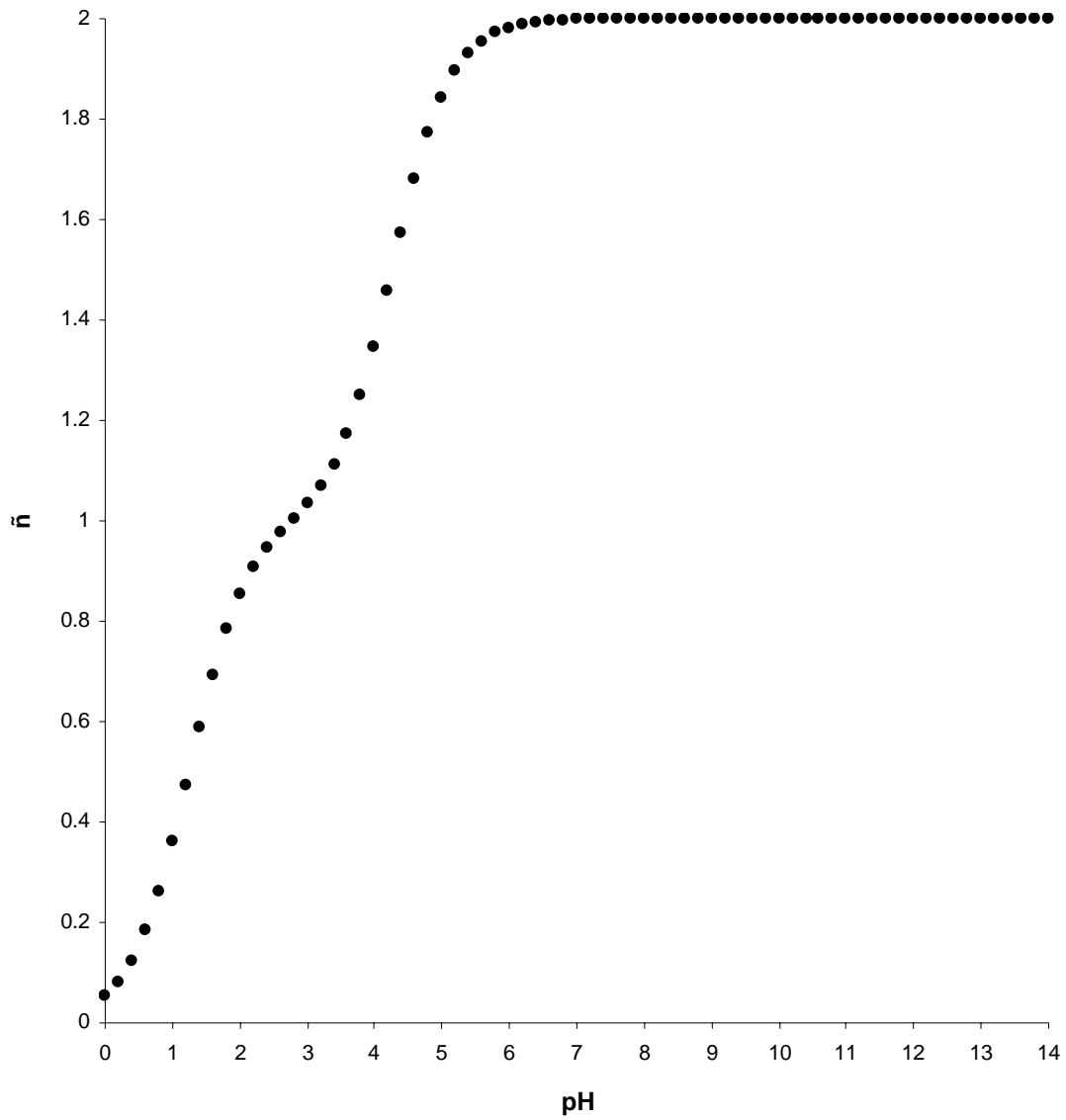


FIGURA 3. Curva de \tilde{n} vs pH para la valoración de 25 mL de $[H_2C_2O_4]=0.001$ M con $[NaOH]=0.01$ M.

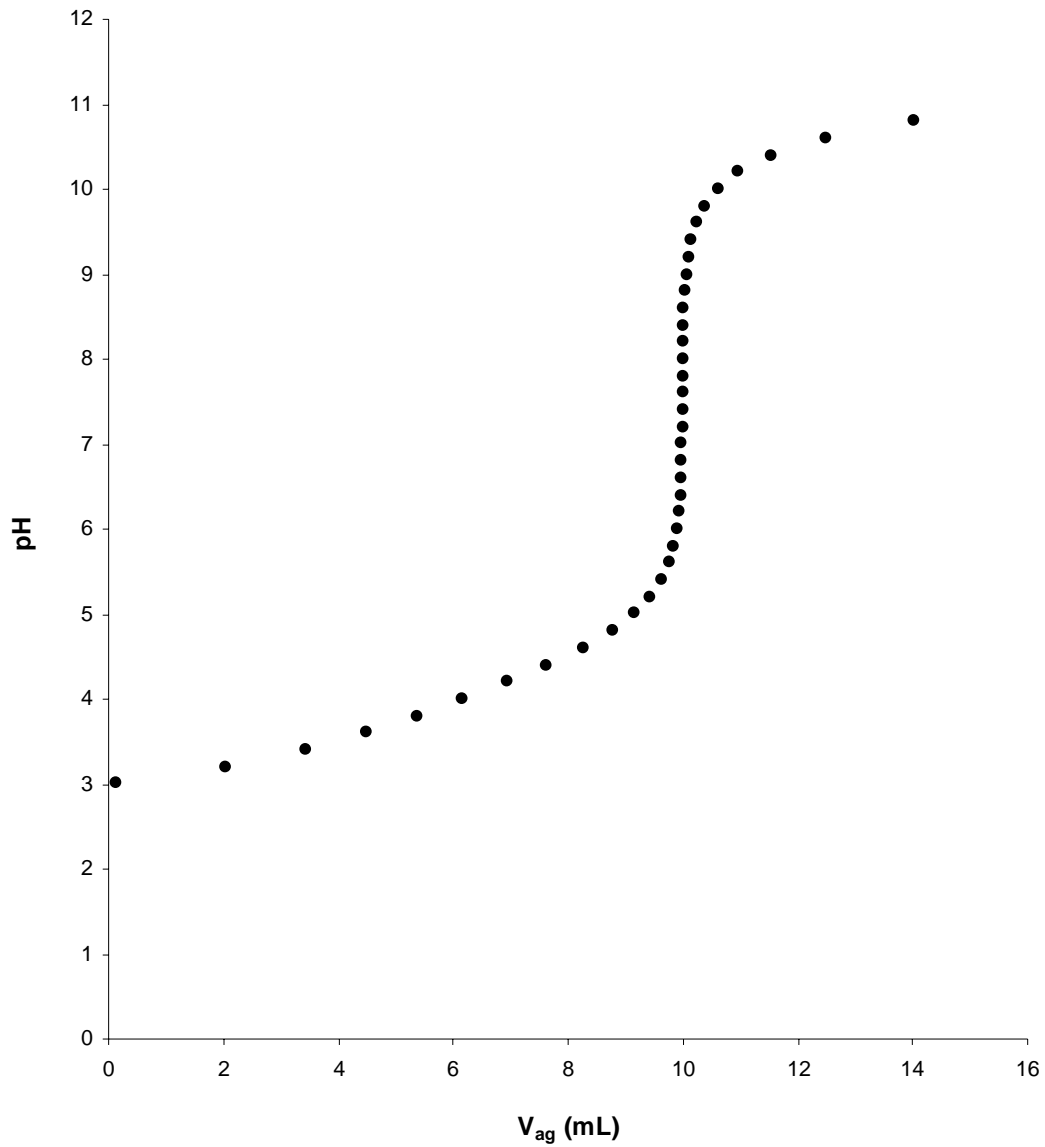


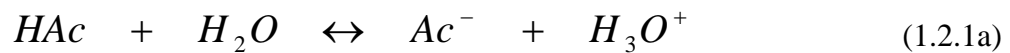
FIGURA 4. Curva de pH vs V_{ag} para la valoración de 25 mL de $[H_2C_2O_4]=0.001$ M con $[NaOH]=0.01$ M. ● representa los resultados que fueron obtenidos a partir de modelo general aquí propuesto.

3.1.3 Valoración de ácido monoprótico con base fuerte

Valoración de ácido acético 0.1 M con hidróxido de sodio 0.0847 M por el método propuesto

Para elaborar la curva de valoración del ácido acético 0.1 M con hidróxido de sodio 0.0847 M, se sigue la metodología señalada en el apartado 1.2. Primeramente se toma en cuenta el K_a del ácido acético el cual tiene un valor de $10^{-4.76}$ [2].

El equilibrio de disociación es:



Donde $Ac^- = CH_3COO^- =$ acetato

Este equilibrio tiene una constante de equilibrio de:

$$K_1 = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[HAc]} = 10^{-4.76} \quad (1.2.2a)$$

De acuerdo al modelo propuesto, \tilde{n} es el número promedio de cargas negativas por donador. Por lo que \tilde{n} es:

$$\tilde{n} = \frac{\sum [Ac^-]}{\sum [HAc]} = \frac{[Ac^-]}{[HAc][Ac^-]} \quad (1.2.3a)$$

Despejando acetato de la constante de equilibrio obtenemos la siguiente expresión:

$$[Ac^-] = \frac{K_1 [HAc]}{[H_3O^+]} \quad (1.2.4a)$$

Introduciendo la constante de acidéz en la expresión de \tilde{n} obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\frac{K_1}{[H_3O^+]} [HAc]}{\frac{K_1}{[H_3O^+]} [HAc] + [HAc]} = \frac{K_1 [HAc] / [H_3O^+]}{[HAc]_o} \quad (1.2.5a)$$

Recordando que el denominador es la cantidad inicial del ácido, tenemos:

$$\left(\frac{K_1}{[H_3O^+]} \right) [HAc] + [HAc] = [HAc]_o \quad (1.2.6a)$$

Por lo que

$$[HAc] = \frac{[HAc]_o}{\frac{K_1}{[H^+]} + 1} \quad (1.2.7a)$$

Sustituyendo la ecuación (1.2.7a) en la ecuación (1.2.5a) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\frac{K_1}{[H_3O^+]} \left[\frac{[HAc]_o}{\frac{K_1}{[H^+]} + 1} \right]}{[HAc]_o} \quad (1.2.8a)$$

Con esta expresión ya es posible calcular \tilde{n} a diferentes valores de pH para después. Los resultados se muestran en el anexo 3.

Hasta ahora no se ha mencionado como se construirán las curvas de pH vs V_{ag} , para ello, es necesario definir a \tilde{n} a partir de las variables conocidas, que en este caso son las siguientes: $[NaOH] = 0.0847$ M, $V_o = 25$ mL y $[HAc]_o = 0.1$ M.

La función \tilde{n} se puede escribir como sigue:

$$\tilde{n} = \frac{\sum y n_{[Ac^-]}}{n_{[HAc]_o}} \quad (1.2.9a)$$

Para este caso, la ecuación de electroneutralidad es:

$$\sum n_{Na^+} + \sum n_{H^+} = \sum n_{OH^-} + \sum_y y n_{Ac^-} \quad (1.2.10a)$$

Introduciendo la ecuación (1.2.10a) en la ecuación (1.2.9a) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{Na^+} + \sum n_{H^+}}{n_{[HAc]_o}} = \sum n_{OH^-} \quad (1.2.11a)$$

donde

$$\sum n_{Na^+} = Na_{ag}^+ = V_{ag} [NaOH]$$

$$\sum n_{H^+} = (V_o + V_{ag}) 10^{-pH}$$

$$\sum n_{OH^-} = (V_o + V_{ag}) [OH^-]$$

$$\sum n_{[HAc]_o} = V_o [HAc]_o$$

A su vez, tenemos que $\sum n_{Na^+} =$ Número de moles totales del sodio de la base fuerte o reactivo titulante, $\sum n_{H^+} =$ Número de moles totales de H^+ y $n_{OH^-} =$ Número de moles totales de OH^- . $[NaOH]$ es la concentración inicial del reactivo titulante.

Sustituyendo estos términos en la ecuación (1.2.11a) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{V_{ag} [NaOH] + (V_o + V_{ag})[H^+] - (V_o + V_{ag})[OH^-]}{V_o [HAc]_o} \quad (1.2.12a)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución HAc a valorar

V_{ag} es el volumen agregado de NaOH

La ecuación (1.2.8a) se iguala con la ecuación (1.2.12a), al hacer esto se obtiene una ecuación donde el pH es función del V_{ag} .

$$(V_o + V_{ag})[H^+]^3 + (V_{ag} [NaOH] + (V_o + V_{ag})K_1)[H^+]^2 + (V_{ag} [NaOH]K_1 - (V_o + V_{ag})K_w - K_1V_o[HAc])[H^+] - (V_o + V_{ag})K_wK_1 = 0$$

En el anexo 3 se muestran valores del V_{ag} calculados a partir de valores de pH conocidos. La figura 5 muestra la curva de \tilde{n} vs pH obtenida a partir de datos experimentales. La figura 6 ilustra curvas pH vs V_{ag} obtenidas a partir del método tradicional y del método general propuesto.

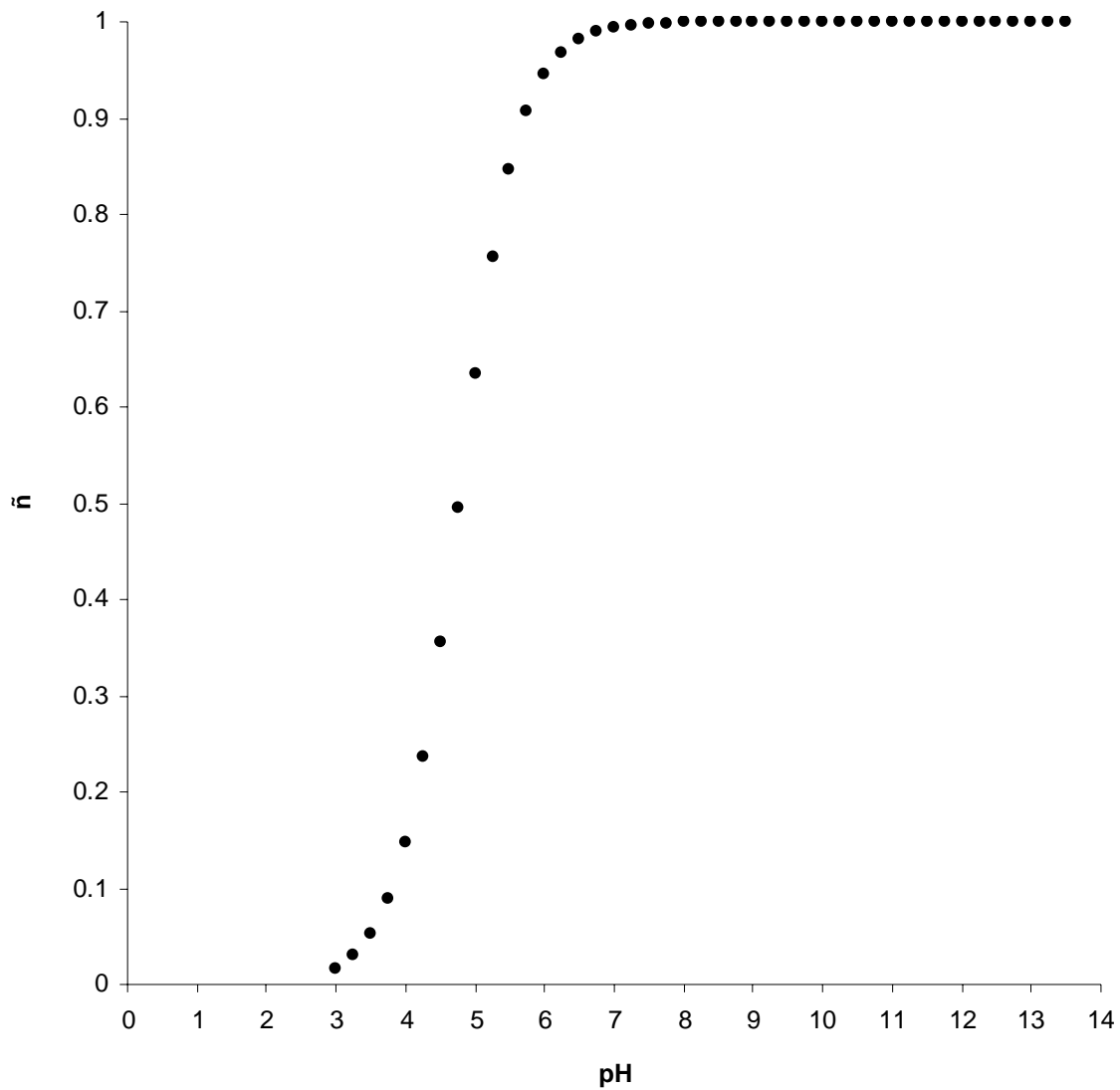


FIGURA 5. Curva de \tilde{n} vs pH para la valoración de 25 mL de $[HAc]=0.1$ M con $[NaOH]=0.0847$ M.

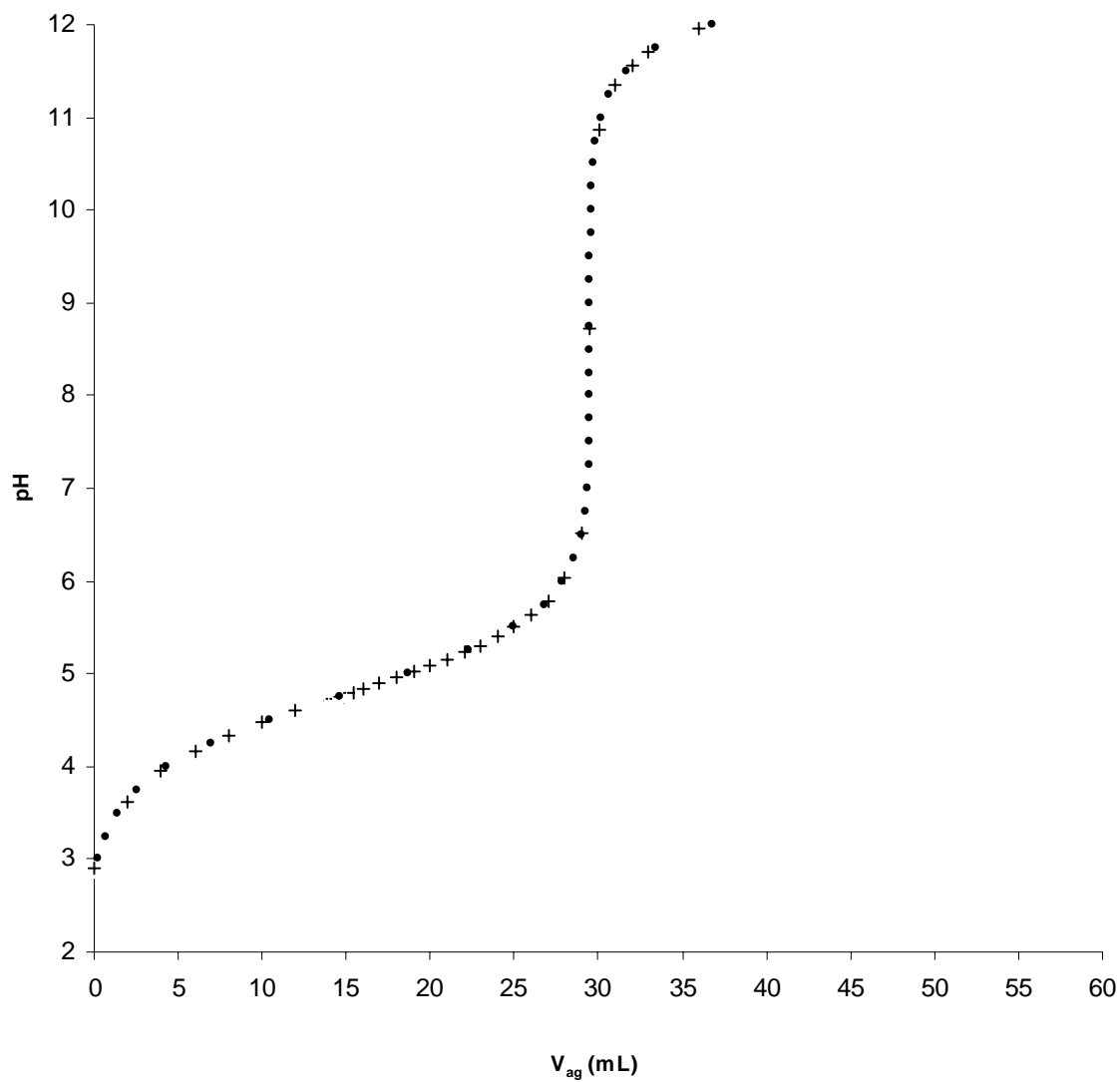


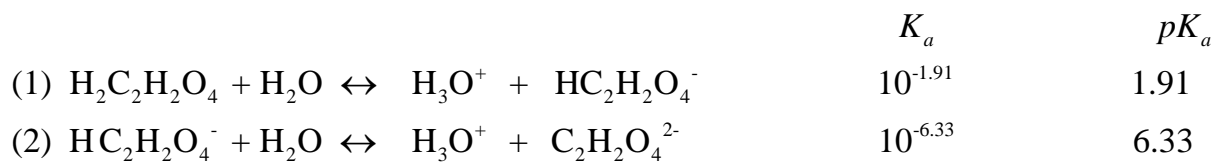
FIGURA 6. Curvas de pH vs V_{ag} para la valoración de 25 mL de $[HAc]=0.1$ M con $[NaOH]=0.0847$ M. + representa los resultados que fueron calculados de acuerdo a la referencia [4], ● representa los resultados que fueron obtenidos a partir de modelo general aquí propuesto.

3.1.4 Valoración de ácidos polipróticos (diprótico) con base débil

Valoración de ácido maléico 0.02 M con una base débil de concentración 0.01 M

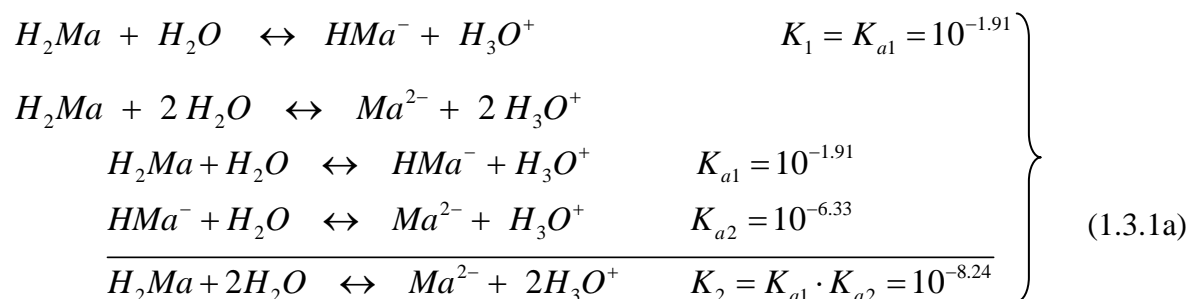
Cuando se valora ácido maléico 0.02 M con una base débil 0.01 M y un $pK_{aB}=10.38$ se desea construir la curva de valoración pH vs V_{ag} , se sigue el procedimiento establecido en el apartado 1.3. En la referencia [4] se tienen los siguientes valores de K_a 's para el ácido maléico: $K_{a1}=10^{-1.91}$ y $K_{a2}=10^{-6.33}$.

Los equilibrios de disociación parcial para estas K_a 's son:



donde $H_2C_2H_2O_4 = \text{Ácido maléico}$. Para simplificar la fórmula de ácido maléico lo denotaremos como H_2Ma .

Los equilibrios de disociación global son:



Las constantes de equilibrio correspondientes a los equilibrios anteriores son:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{[HMa^-][H_3O^+]}{[H_2Ma]} = 10^{-1.91} \\ K_2 &= \frac{[Ma^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2Ma]} = 10^{-8.24} \end{aligned} \right\} \quad (1.3.2a)$$

De acuerdo al modelo propuesto, \tilde{n} se puede escribir como sigue:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y [H_{x-y}Ma^{y-}]}{\sum_y [H_{x-y}Ma^{y-}]} = \frac{[HMa^-] + 2[Ma^{-2}]}{[H_2Ma] + [HMa^-] + [Ma^{-2}]} \quad (1.3.3a)$$

Para cada constante de equilibrio se despeja la especie con carga negativa como sigue:

$$\left. \begin{aligned} [HMa^-] &= \frac{K_1 [H_2Ma]}{[H_3O^+]} \\ [Ma^{2-}] &= \frac{K_2 [H_2Ma]}{[H_3O^+]^2} \end{aligned} \right\} \quad (1.3.4a)$$

Escribiendo, entonces, a \tilde{n} en términos de las constantes queda:

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= \frac{\sum_y y K_y [H_xMa] / [H_3O^+]^y}{\sum_y K_y [H_xMa] / [H_3O^+]^y} \\ &= \frac{K_1 [H_2Ma]/[H_3O^+] + 2K_2[H_2Ma]/[H_3O^+]^2}{[H_2Ma] + K_1 [H_2Ma]/[H_3O^+] + K_2[H_2Ma]/[H_3O^+]^2} \\ \tilde{n} &= \frac{K_1 [H_2Ma]/[H_3O^+] + 2K_2[H_2Ma]/[H_3O^+]^2}{[H_2Ma]_o} \end{aligned} \quad (1.3.5a)$$

Con esta expresión sabemos que

$$[H_2Ma] + K_1 [H_2Ma]/[H_3O^+] + K_2[H_2Ma]/[H_3O^+]^2 = [H_2Ma]_o \quad (1.3.6a)$$

Si despejamos $[H_2Ma]$ obtenemos:

$$[H_2Ma] = \frac{[H_2Ma]_o}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_2}{[H^+]^2}} \quad (1.3.7a)$$

Sustituyendo esta expresión en (1.3.5a) se obtiene la siguiente expresión:

$$\tilde{n} = \frac{\frac{K_1}{[H_3O^+]} \left[\frac{[H_2Ma]_o}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_2}{[H^+]^2}} \right] + \frac{2K_2}{[H_3O^+]^2} \left[\frac{[H_2Ma]_o}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_2}{[H^+]^2}} \right]}{[H_2Ma]_o} \quad (1.3.8a)$$

A partir de esta ecuación es posible calcular \tilde{n} a diferentes valores de pH . Los resultados se muestran en el anexo 4.

Hasta ahora no se ha mencionado como se construirán las curvas de pH vs V_{ag} , para ello, es necesario definir a \tilde{n} a partir de las condiciones experimentales. Para esta valoración, las condiciones experimentales son: $[MB] = 0.01$ M, $V_o = 25$ mL y $[H_2Ma]_o = 0.02$ M. $[MB]$ representa a una base débil cualquiera. M es el catión de la misma base.

De acuerdo a la definición de \tilde{n} , esta función se puede escribir como sigue:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_y y n_{[H_{x-y}Ma^{y-}]}}{n_{[H_2Ma]_o}} \quad (1.3.9a)$$

La ecuación de electroneutralidad es:

$$\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} = \sum n_{OH^-} + \sum_y y n_{[H_{x-y}Ma^{y-}]} + \sum n_{B^-} \quad (1.3.10a)$$

Introduciendo la ecuación (1.3.9a) en la ecuación (1.3.8a) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} - \sum n_{OH^-} - \sum n_{B^-}}{n_{[H_2Ma]_o}} \quad (1.3.11a)$$

donde:

$$\sum n_{M^+} = M_{ag}^+ = V_{ag} [MB]$$

$$\sum n_{H^+} = (V_o + V_{ag}) [H^+]$$

$$\sum n_{OH^-} = (V_o + V_{ag}) [OH^-]$$

$$\sum n_{B^-} = V_{ag} [MB] / (1 + \frac{[H^+]}{K_{aB}})$$

$$n_{[H_2Ma]_o} = V_o [H_2Ma]_o$$

A su vez, tenemos que $\sum n_{M^+}$ = Número de moles totales del catión de la base débil (reactivo titulante), $\sum n_{H^+}$ = Número de moles totales de H^+ , $\sum n_{OH^-}$ = Número de moles totales de OH^- y $\sum n_{B^-}$ = Número de moles totales de B^- (cantidad de base sin reaccionar). $[MB]$ es la concentración inicial del reactivo titulante.

Sustituyendo cada uno de los términos anteriores en la ecuación (1.3.11a), obtenemos la ecuación siguiente:

$$\tilde{n} = \frac{V_{ag} [NaF] + (V_o + V_{ag})[H^+] - (V_o + V_{ag})[OH^-] - \frac{V_{ag} [NaF]_o}{\frac{[H^+]}{K_{aB}} + 1}}{V_o [H_2Ma]_o} \quad (1.3.12a)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución (analito)

V_{ag} es el volumen agregado de la solución (reactivo titulante)

K_{aB} es el K_a correspondiente a la base débil y tiene un valor de $10^{-10.38}$

La ecuación (1.3.8a) se iguala con la ecuación (1.3.12a), al hacer esto se obtiene una ecuación donde el pH es función del V_{ag} . De esta manera ya es posible construir curvas de pH en función del V_{ag} . La ecuación es la siguiente:

$$\begin{aligned} & \left((V_o + V_{ag}) \frac{1}{K_{aB}} \right) [H^+]^5 + \left(V_{ag} [MB] \frac{1}{K_{aB}} + (V_o + V_{ag}) + (V_o + V_{ag}) K_1 \frac{1}{K_{aB}} \right) [H^+]^4 \\ & + \left(V_{ag} [MB] + V_{ag} [MB] K_1 \frac{1}{K_{aB}} + (V_o + V_{ag}) K_1 + (V_o + V_{ag}) K_2 \frac{1}{K_{aB}} - V_{ag} [MB] \right. \\ & \quad \left. - V_o [H_2Ma] K_1 \frac{1}{K_{aB}} \right) [H^+]^3 + \left(V_{ag} [MB] K_1 + V_{ag} [MB] + (V_o + V_{ag}) K_2 - \right. \\ & \quad \left. (V_o + V_{ag}) K_w K_1 \frac{1}{K_{aB}} - V_{ag} [MB] K_1 \right) [H^+]^2 + \left(V_{ag} [MB] K_2 - (V_o + V_{ag}) K_w K_1 - \right. \\ & \quad \left. (V_o + V_{ag}) K_w K_2 \frac{1}{K_{aB}} - V_{ag} [MB] K_2 - V_o [H_2Ma] 2K_2 \right) [H^+] - (V_o + V_{ag}) K_w K_2 = 0 \end{aligned}$$

En el anexo 4 muestran valores de V_{ag} calculados a partir de valores de pH conocidos. La figura 7 muestra la curva de \tilde{n} vs pH obtenida a partir de datos experimentales. La figura 8 ilustra curvas pH vs V_{ag} obtenidas a partir del método general propuesto.

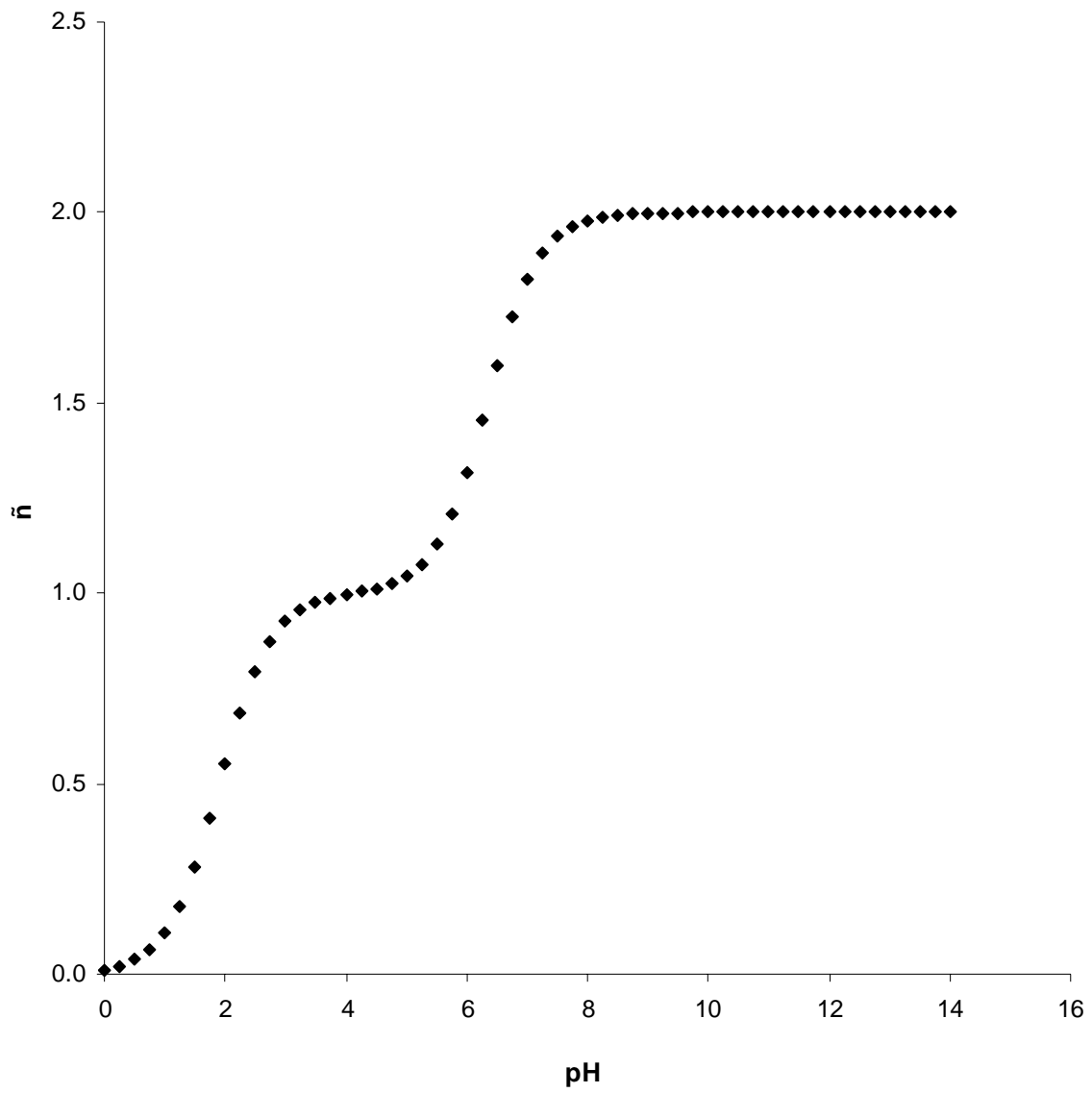


FIGURA 7. Curva de \bar{n} vs pH para la valoración de 25 mL de $[H_2Ma]=0.02$ M con $[MB]=0.01$ M.

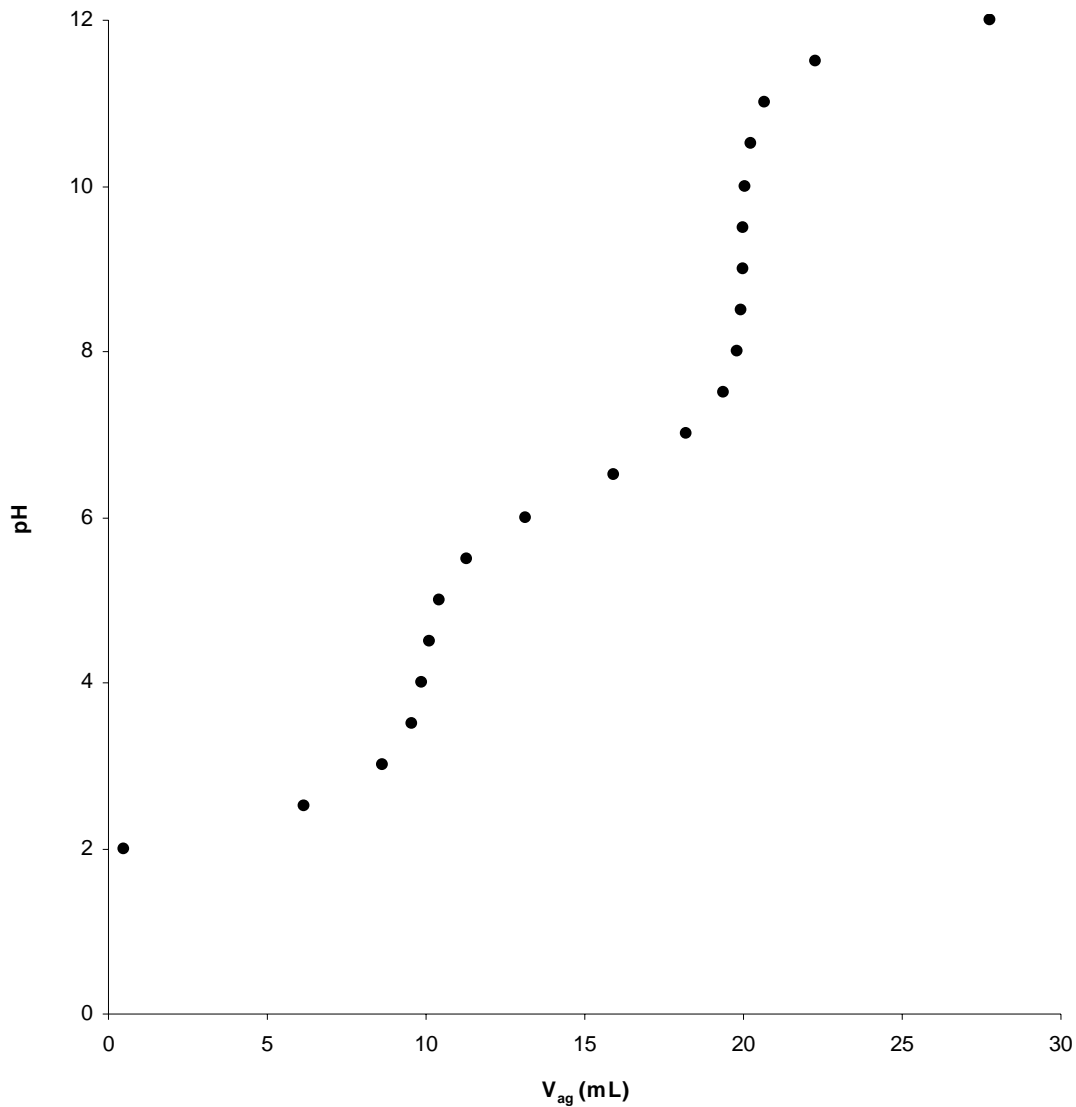


FIGURA 8. Curva de pH vs V_{ag} para la valoración de 25 mL de $[H_2Ma]=0.02$ M con una base débil de concentración 0.01 M y $pK_{aB}=10.38$, obtenida a partir del modelo propuesto. ● representa los resultados que fueron obtenido a partir de modelo general aquí propuesto.

3.1.5 Valoración de ácido monoprótico con base débil

Valoración de ácido acético 0.01 M con base débil 0.01 M

Tomemos como ejemplo la valoración de ácido acético 0.01 M con una base débil de concentración 0.01 M, para construir la curva de pH vs V_{ag} se sigue el mismo procedimiento establecido en el apartado 1.4, esta metodología es la siguiente:

La referencia [2] reporta el siguiente valor de K_a para el ácido acético: $K_a = 10^{-4.76}$.

El equilibrio de disociación correspondiente a esta constante de acidéz es:



Este equilibrio tiene una constante de equilibrio de:

$$K_1 = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[HAc]} = 10^{-4.76} \quad (1.4.2a)$$

De acuerdo al modelo propuesto, \tilde{n} es el número promedio de cargas negativas por ácido acético. Por lo que \tilde{n} es:

$$\tilde{n} = \frac{\sum [Ac^-]}{\sum [HAc]} = \frac{[Ac^-]}{[HAc][Ac^-]} \quad (1.4.3a)$$

Despejando acetato de la constante de equilibrio obtenemos la siguiente expresión:

$$[Ac^-] = \frac{K_1 [HAc]}{[H_3O^+]} \quad (1.4.4a)$$

Introduciendo la constante de acidéz en la expresión de \tilde{n} obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\frac{K_1}{[H_3O^+]} [HAc]}{\frac{K_1}{[H_3O^+]} [HAc] + [HAc]} = \frac{K_1 [HAc] / [H_3O^+]}{[HAc]_o} \quad (1.4.5a)$$

Recordando que el denominador es la cantidad inicial del ácido, tenemos:

$$\left(\frac{K_1}{[H_3O^+]} \right) [HAc] + [HAc] = [HAc]_o \quad (1.4.6a)$$

Por lo que

$$[HAc] = \frac{[HAc]_o}{\frac{K_1}{[H^+]} + 1} \quad (1.4.7a)$$

Si sustituimos la ecuación (1.4.7a) en la ecuación (1.4.5a) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{K_1 \left[\frac{[HAc]_o}{\frac{K_1}{[H^+]} + 1} \right] / [H_3O^+]}{[HAc]_o} \quad (1.4.8a)$$

Con esta expresión ya es posible calcular \tilde{n} a diferentes valores de pH . Los resultados se muestran en el anexo 5.

Hasta ahora no se ha mencionado como se construirán las curvas de pH vs V_{ag} , para ello, es necesario definir a \tilde{n} a partir de las variables conocidas, que en este caso son las siguientes: $[MB] = 0.01$ M, $V_o = 25$ mL y $[HAc]_o = 0.01$ M.

Combinando las ecuaciones (1.4.3a) y (1.4.5a), \tilde{n} toma la siguiente forma:

$$\tilde{n} = \frac{\sum y n_{[Ac^-]}}{n_{[HAc]_o}} \quad (1.4.9a)$$

La ecuación de electroneutralidad es

$$\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} = \sum n_{OH^-} + \sum_y y n_{Ac^-} + \sum n_{B^-} \quad (1.4.10a)$$

Introduciendo la ecuación (1.4.8a) en la ecuación (1.4.7a) obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{M^+} + \sum n_{H^+} - \sum n_{OH^-} - \sum n_{B^-}}{n_{[HAc]_o}} \quad (1.4.11a)$$

donde:

$$\sum n_{M^+} = M_{ag}^+ = V_{ag} [MB]$$

$$\sum n_{H^+} = (V_o + V_{ag}) [H^+]$$

$$\sum n_{OH^-} = (V_o + V_{ag}) [OH^-]$$

$$\sum n_{B^-} = V_{ag} [MB] / \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{aB}}\right)$$

$$n_{[HAc]_o} = V_o [HAc]_o$$

A su vez, tenemos que $\sum n_{M^+}$ = Número de moles totales del catión de la base fuerte (reactivo titulante), $\sum n_{H^+}$ = Número de moles totales de H^+ , $\sum n_{OH^-}$ = Número de

moles totales de OH^- y $\sum n_B =$ Número de moles totales de B^- (cantidad de base sin reaccionar). $[MB]$ es la concentración inicial del reactivo titulante.

Sustituyendo cada uno de los términos anteriores en la ecuación (1.4.11a), obtenemos la ecuación siguiente:

$$\tilde{n} = \frac{V_{ag} [MB] + (V_o + V_{ag}) [H^+] - (V_o + V_{ag}) [OH^-] - \frac{V_{ag} [MB]}{\frac{[H^+]}{K_{aB}} + 1}}{V_o [HAc]_o} \quad (1.4.12a)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución de HAc a valorar

V_{ag} es el volumen agregado de MB

K_{aB} es el K_a correspondiente a la base débil y tiene un valor de $10^{-10.38}$

Para obtener la curva de valoración, la ecuación (1.4.8a) se iguala con la ecuación (1.4.12a), al hacer esto se obtiene la siguiente ecuación en la que el pH es función del V_{ag} .

$$\begin{aligned} & \left((V_o + V_{ag}) \frac{1}{K_{aB}} \right) [H^+]^4 + \left(V_{ag} [MB] \frac{1}{K_{aB}} + (V_o + V_{ag}) \frac{K}{K_{aB}} + (V_o + V_{ag}) \right) [H^+]^3 + \\ & \left(V_{ag} [MB] \frac{K}{K_{aB}} + V_{ag} [MB] + (V_o + V_{ag}) K - V_{ag} [MB] - KV_o [HAc] \frac{1}{K_{aB}} \right) [H^+]^2 + \\ & \left(V_{ag} [MB] K - V_{ag} [MB] K - (V_o + V_{ag}) K_w K \frac{1}{K_{aB}} - (V_o + V_{ag}) \frac{K_w}{K_{aB}} - (V_o + V_{ag}) K_w - KV_o [HAc] \right) [H^+] \\ & - (V_o + V_{ag}) K_w K = 0 \end{aligned}$$

En el anexo 5 se muestran valores de V_{ag} calculados a partir de valores de pH conocidos. La figura 9 ilustra la curva \tilde{n} vs pH obtenida a partir de datos experimentales. La figura 10 ilustra curvas pH vs V_{ag} obtenidas a partir del método tradicional y del método general propuesto.

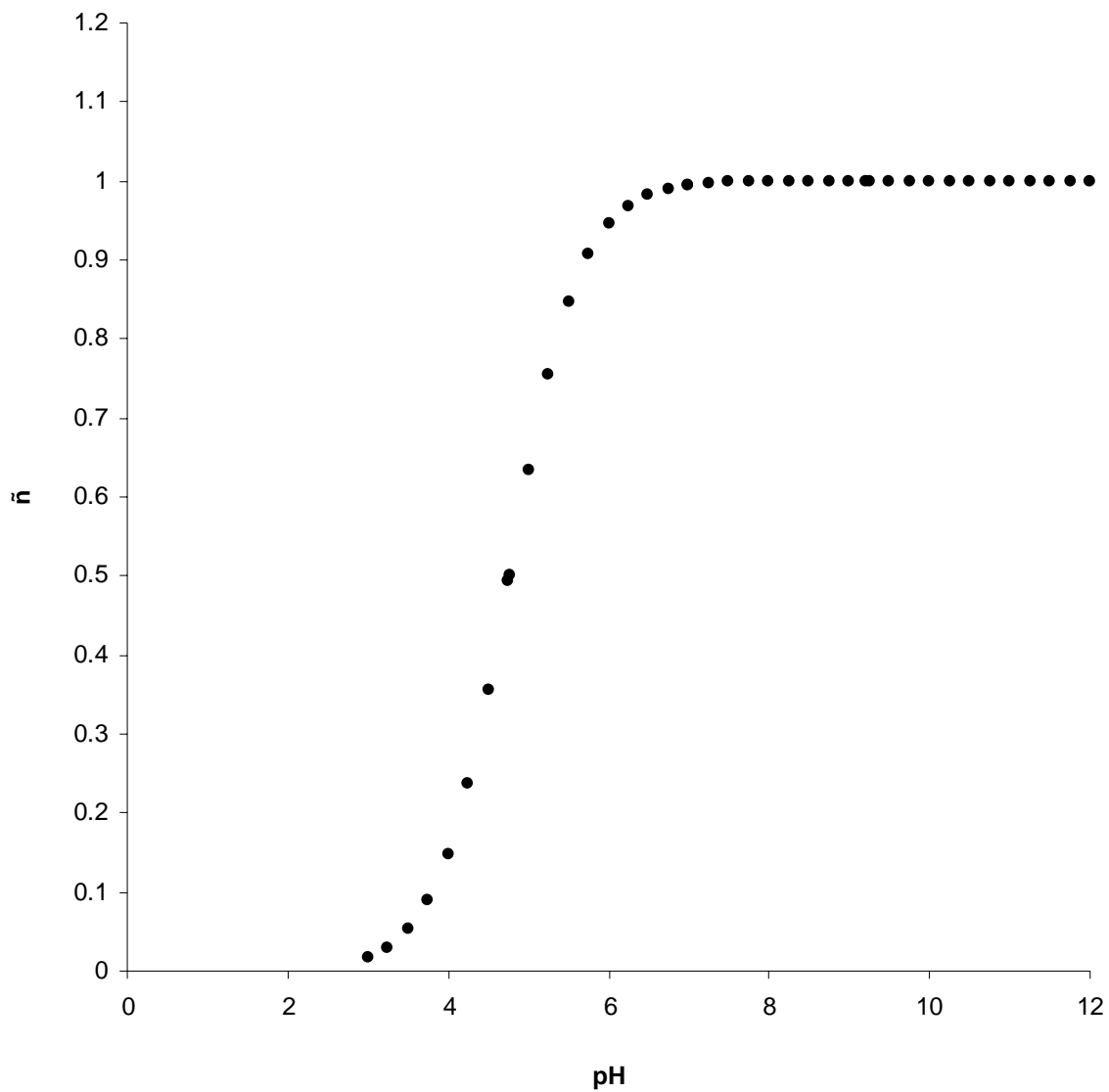


FIGURA 9. Curva de \tilde{n} vs pH para la valoración de 25 mL $[HAc]=0.01$ M con una base débil de concentración 0.01 M.

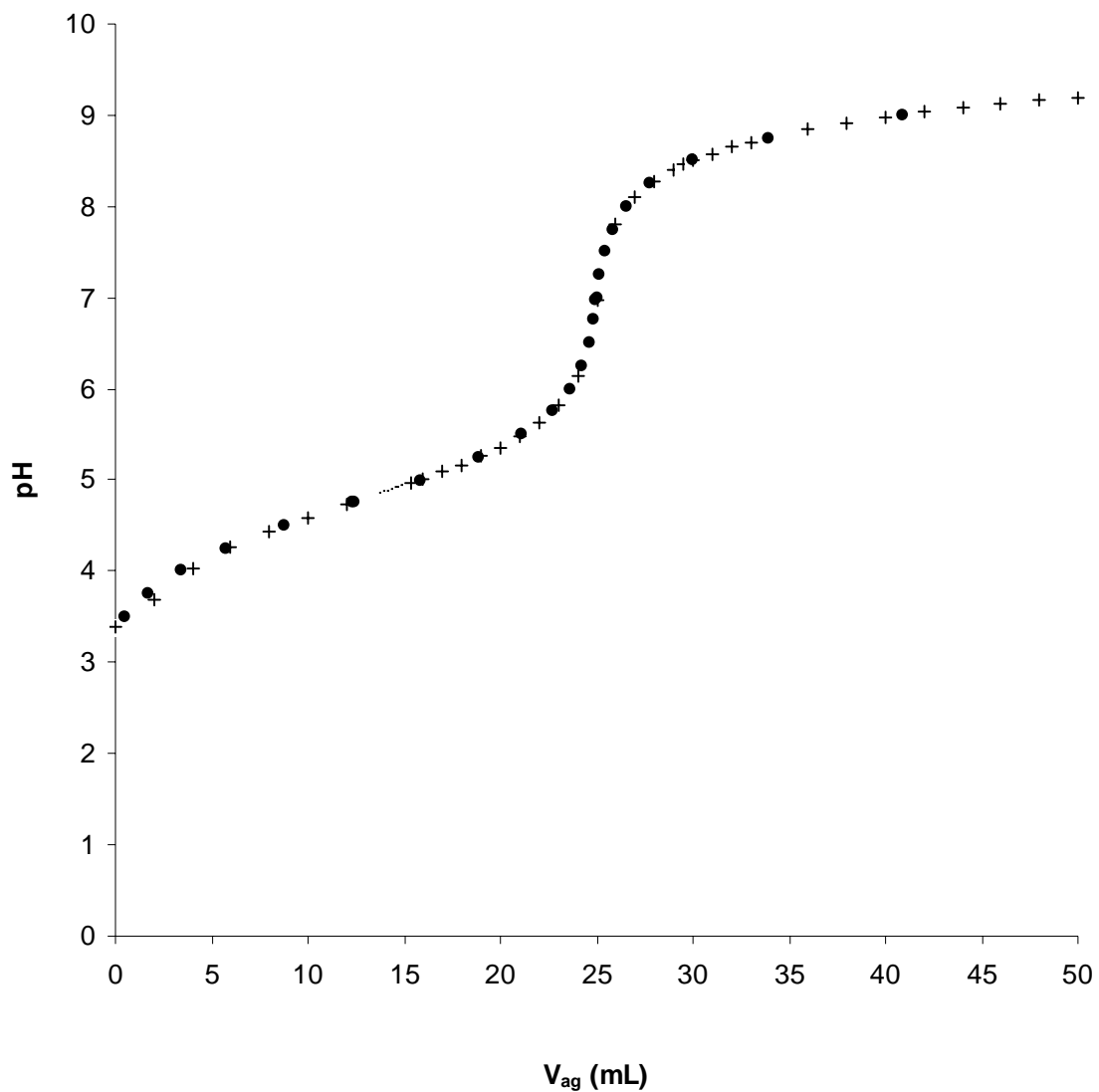


FIGURA 10. Curva de pH vs V_{ag} para la valoración de 25 mL de $[HAc]=0.01$ M con una base débil de concentración 0.01 M y $pK_{aB}=10.38$.+ Estos datos fueron calculados de acuerdo a la referencia [4], ● representa los resultados que fueron obtenido a partir de modelo general aquí propuesto.

3.1.6 Curvas de valoración para diferentes ácidos a varias concentraciones

a) *Ácido cítrico con hidróxido de sodio*

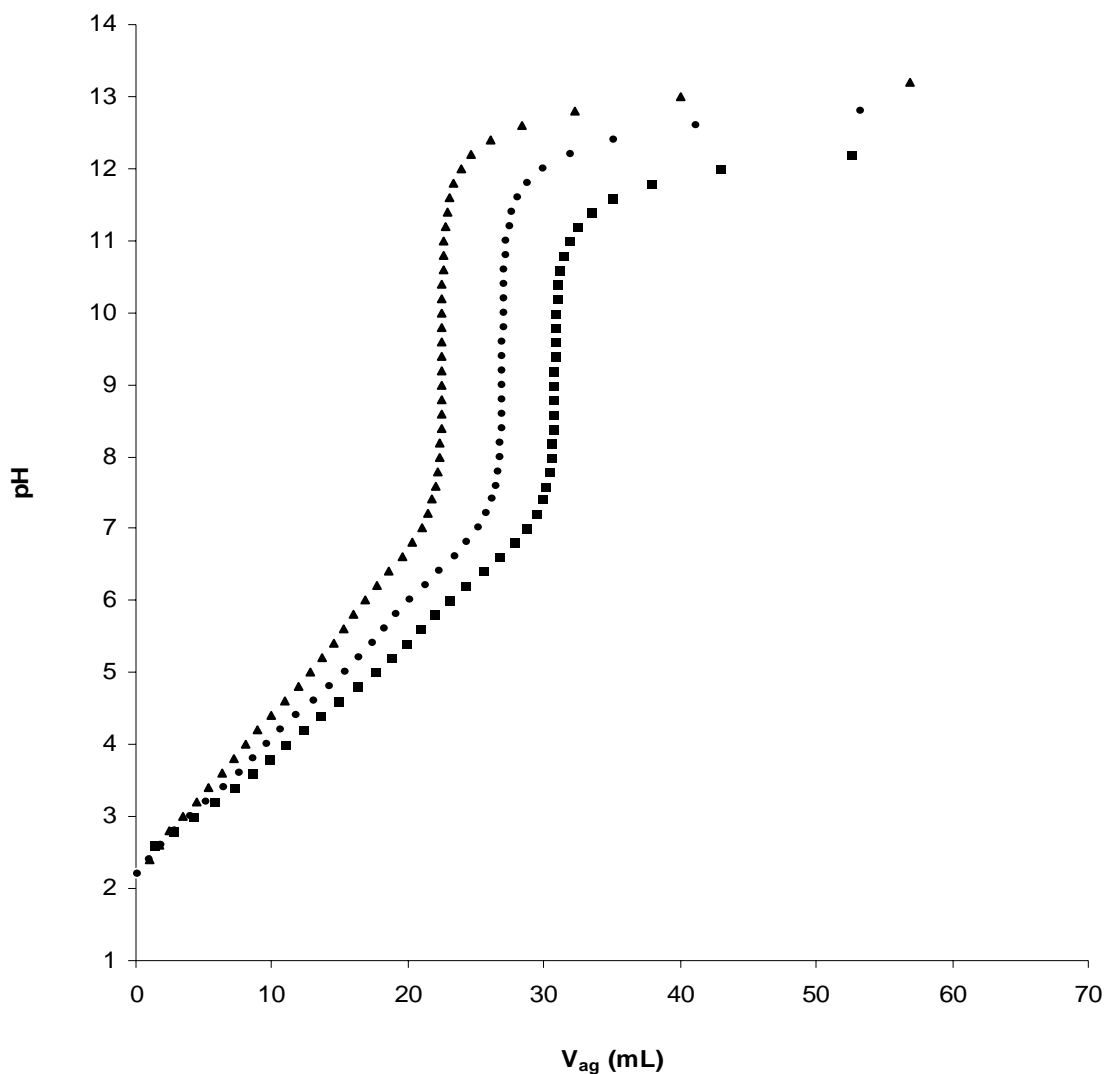


FIGURA 11. Curva teórica de pH vs V_{ag} para la valoración de ácido cítrico con hidróxido de sodio a diferentes concentraciones. ▲ representa los datos obtenidos para la valoración de $[H_3C]=0.1$ M con $[NaOH]=0.4$ M. ● representa los datos obtenidos para la valoración de $[H_3C]=0.06$ M con $[NaOH]=0.2$ M. ■ representa los datos obtenidos para la valoración de $[H_3C]=0.0205$ M con $[NaOH]=0.06$ M.

b) Ácido oxálico con hidróxido de sodio

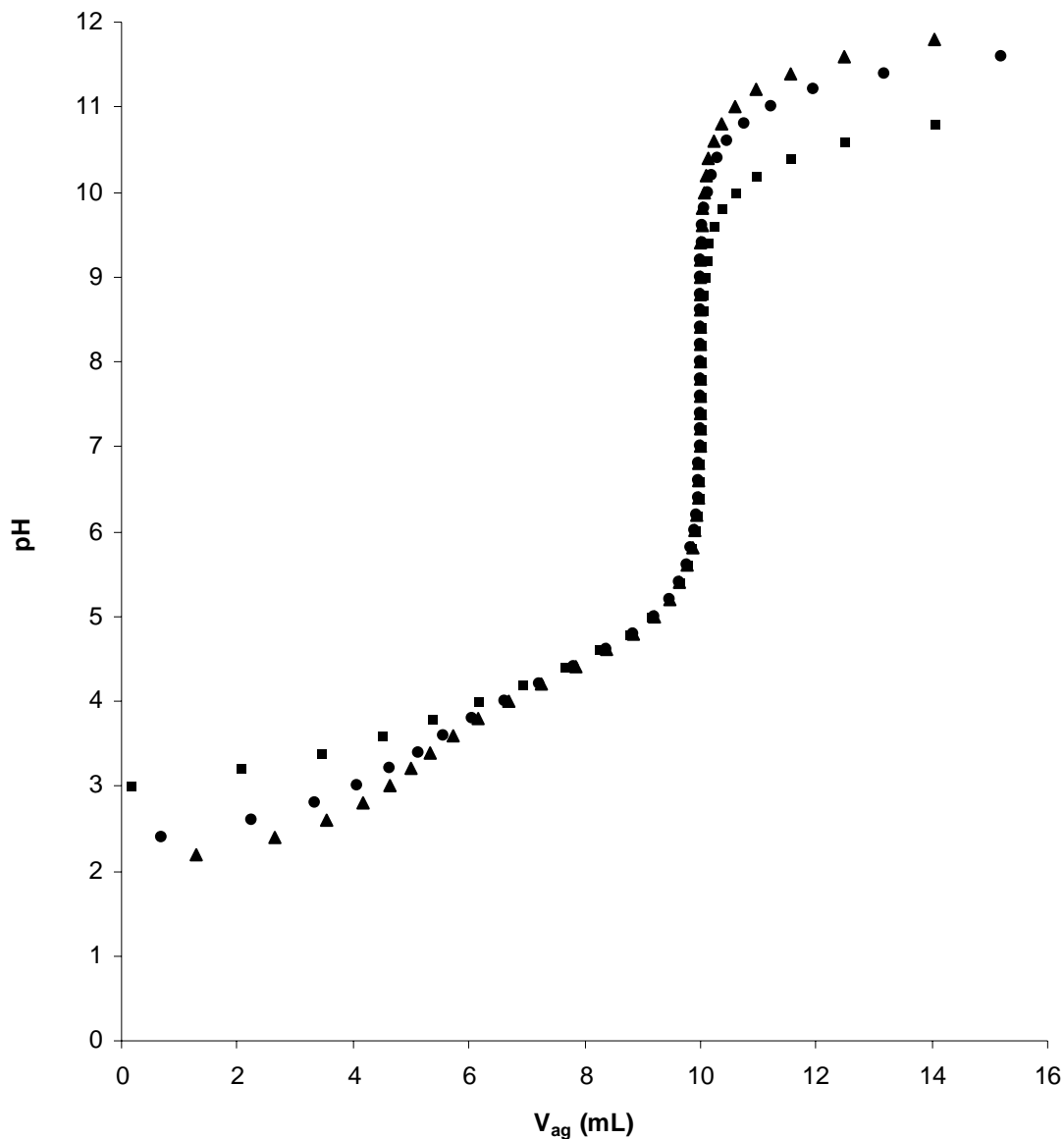


FIGURA 12. Curva teórica de pH vs V_{ag} para la valoración de ácido oxálico con hidróxido de sodio a diferentes concentraciones. ▲ representa los datos obtenidos para la valoración de $[H_2C_2O_4]=0.01$ M con $[NaOH]=0.1$ M. ● representa los datos obtenidos para la valoración de $[H_2C_2O_4]=0.005$ M con $[NaOH]=0.05$ M. ■ representa los datos obtenidos para la valoración de $[H_2C_2O_4]=0.001$ M con $[NaOH]=0.01$ M.

c) *Ácido acético con hidróxido de sodio*

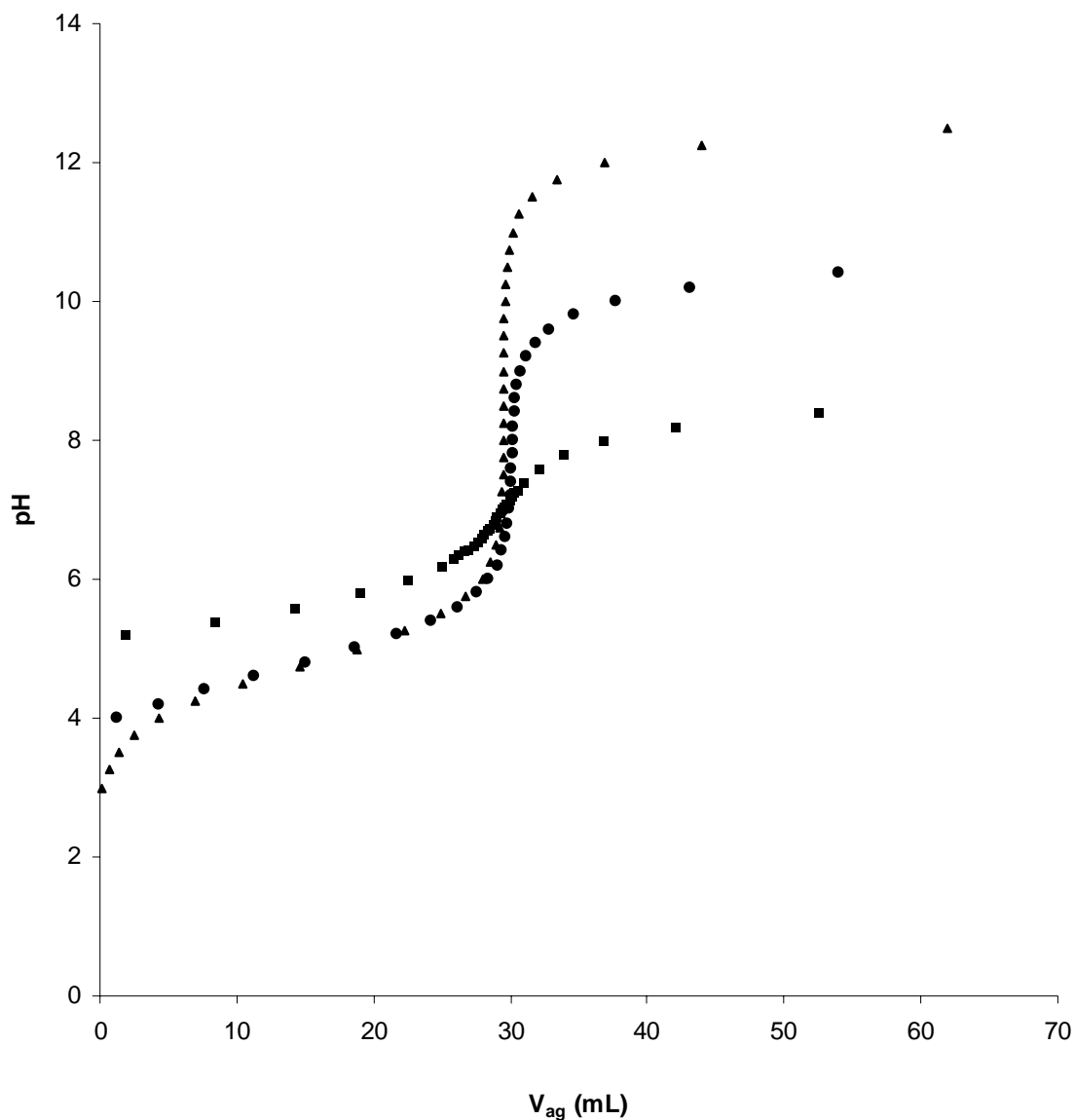


FIGURA 13. Curva teórica de pH vs V_{ag} para la valoración de ácido acético con hidróxido de sodio a diferentes concentraciones. ▲ representa los datos obtenidos para la valoración de $[HAc]=0.1$ M con $[NaOH]=0.0847$ M. ● representa los datos obtenidos para la valoración de $[HAc]=0.001$ M con $[NaOH]=0.00083$ M. ■ representa los datos obtenidos para la valoración de $[HAc]=0.00001$ M con $[NaOH]=0.00000847$ M.

d) *Ácido maléico con base débil*

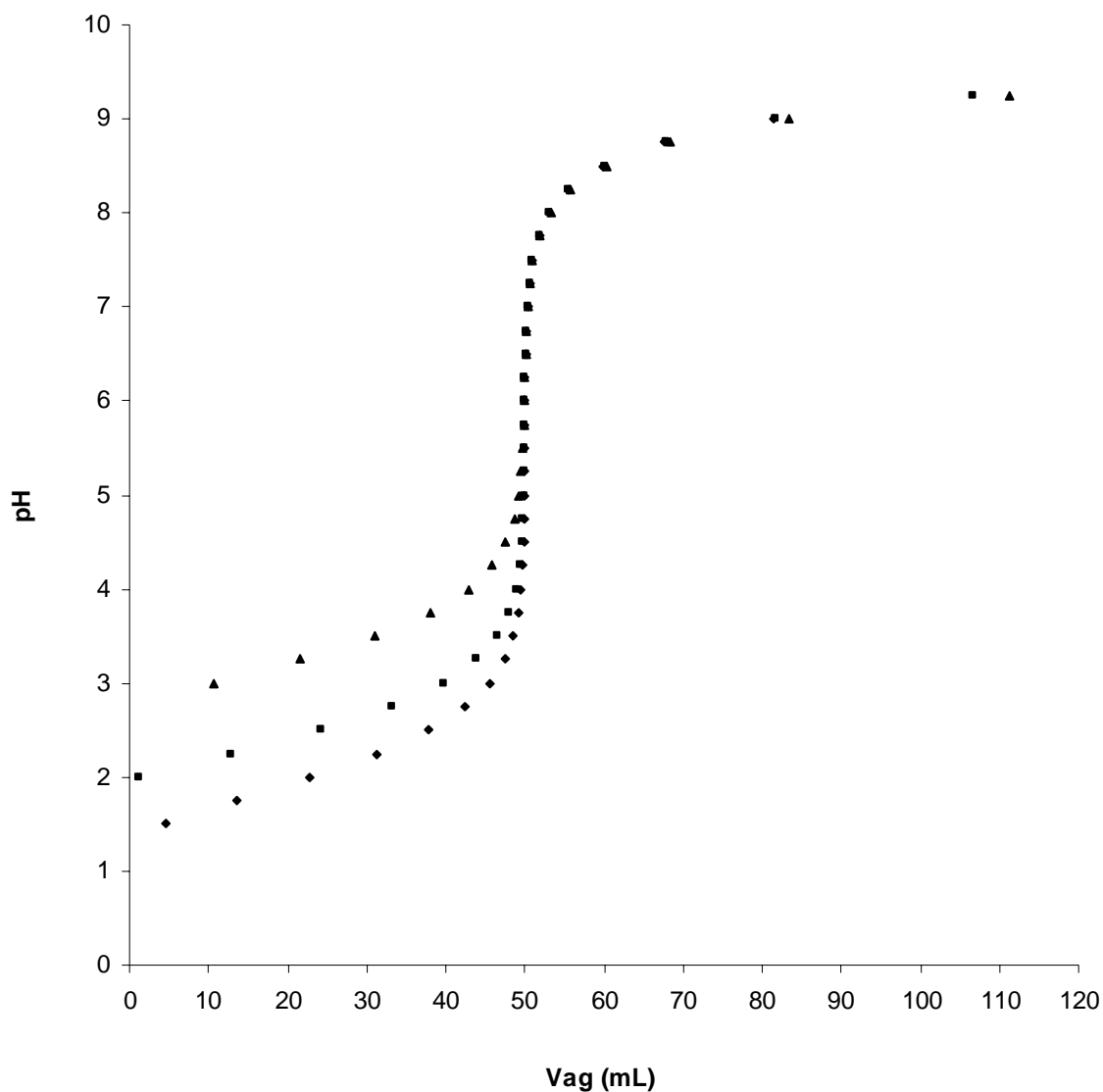


FIGURA 14. Curva teórica de pH vs V_{ag} para la valoración de ácido maléico con una base débil a diferentes concentraciones. \blacktriangle representa los datos obtenidos para la valoración de $[H_2Ma]=0.002$ M con base débil 0.001 M. \blacksquare representa los datos obtenidos para la valoración de $[H_2Ma]=0.02$ M con base débil 0.01 M. \blacklozenge representa los datos obtenidos para la valoración de $[H_2Ma]=0.2$ M con base débil 0.1 M. El $pK_{aB} = 10.38$.

e) *Ácido acético con base débil*

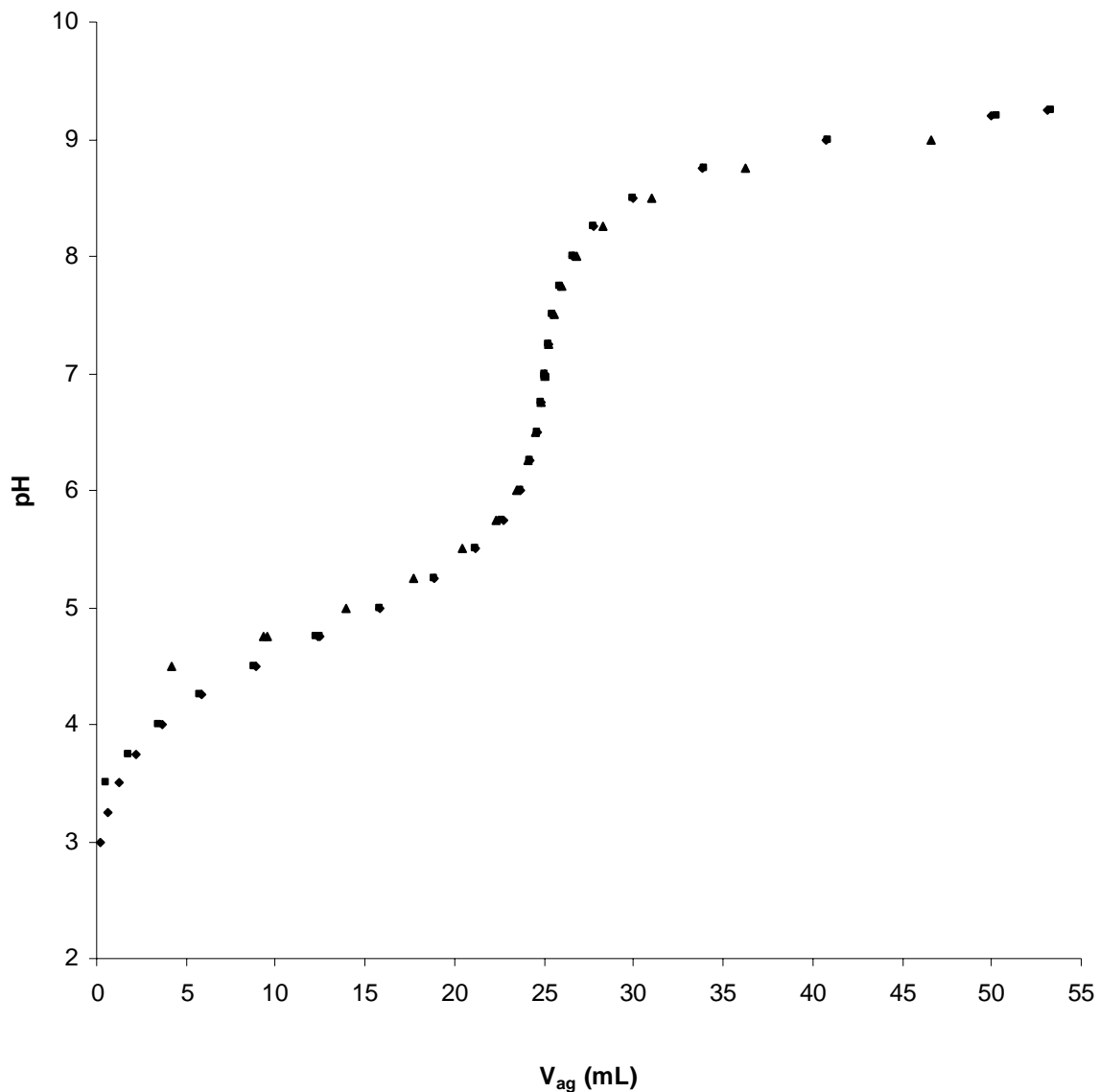


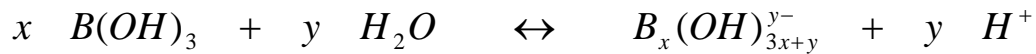
FIGURA 15. Curva teórica de pH vs V_{ag} para la valoración de ácido acético con una base débil a diferentes concentraciones. ▲ representa los datos obtenidos para la valoración de $[HAc]=0.0002$ M con base débil 0.0002 M. ■ representa los datos obtenidos para la valoración de $[HAc]=0.01$ M con base débil 0.01 M. ● representa los datos obtenidos para la valoración de $[HAc]=0.1$ M con base débil 0.1 M. El $pK_{aB} = 10.38$.

3.2 CURVAS DE VALORACIÓN PARA POLINUCLEARES

3.2.1 Valoración de polinucleares con base fuerte

a) *Valoración de tetraborato de sodio con ácido clorhídrico*

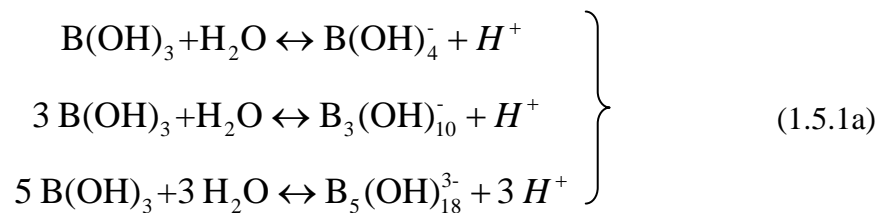
Un caso particular sobre la aplicación del modelo propuesto es cuando se desean construir curvas de pH en función del volumen agregado en la valoración del tetraborato de sodio (bórax) con ácido clorhídrico. Para ello, de acuerdo al modelo general aquí propuesto, primeramente se plantea la reacción general de valoración, que en polinucleares es llamada equilibrio general de hidrólisis; éste es:



Recordando que \tilde{n} es el número promedio de cargas negativas por catión, \tilde{n} presenta la siguiente forma:

$$\tilde{n} = \frac{\sum y [\text{B}_x(\text{OH})_{3x+y}^{y-}]}{\sum x [\text{B}_x(\text{OH})_{3x+y}^{y-}]}$$

Con lo anterior, se definen los siguientes equilibrios de hidrólisis:



Las constantes de de equilibrios correspondientes son:

$$\left. \begin{aligned} K_{11} &= \frac{[B(OH)_4^-] [H^+]}{[B(OH)_3]} = 10^{-8.57} \\ K_{31} &= \frac{[B_3(OH)_{10}^-] [H^+]}{[B(OH)_3]^3} = 10^{-6.3} \\ K_{53} &= \frac{[B_5(OH)_{18}^{3-}] [H^+]^3}{[B(OH)_3]^5} = 10^{-21.82} \end{aligned} \right\} \quad (1.5.2a)$$

De la ecuación anterior se tiene que:

$$\tilde{n} = \frac{[B(OH)_4^-] + [B_3(OH)_{10}^-] + 3[B_5(OH)_{18}^{3-}]}{[B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] + 3[B_3(OH)_{10}^-] + 5[B_5(OH)_{18}^{3-}]} \quad (1.5.3a)$$

Despejando el polinuclear de la constante de acidéz de tal manera que éste dependa de pH se tiene lo siguiente:

$$\left. \begin{aligned} [B(OH)_4^-] &= \frac{K_{11}[B(OH)_3]}{[H^+]} \\ [B_3(OH)_{10}^-] &= \frac{K_{31}[B(OH)_3]^3}{[H^+]} \\ [B_5(OH)_{18}^{3-}] &= \frac{K_{51}[B(OH)_3]^5}{[H^+]^3} \end{aligned} \right\} \quad (1.5.4a)$$

Introduciendo las respectivas constantes de acidéz en la expresión de \tilde{n} y reordenando obtenemos:

$$\tilde{n} = \frac{\frac{3K_{53}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]^5 + \frac{K_{31}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]^3 + \frac{K_{11}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]}{\frac{5K_{53}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]^5 + \frac{3K_{31}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]^3 + \frac{K_{11}}{[H^+]^3}[B(OH)_3] + [B(OH)_3]}$$

$$\tilde{n} = \frac{\frac{3K_{53}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]^5 + \frac{K_{31}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]^3 + \frac{K_{11}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]}{[Na_2B_4O_7]_o} \quad (1.5.5a)$$

Igualando los denominadores de las dos expresiones de \tilde{n} anteriores obtenemos que

$$\frac{5K_{53}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]^5 + \frac{3K_{31}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]^3 + \frac{K_{11}}{[H^+]^3}[B(OH)_3] + [B(OH)_3] = [Na_2B_4O_7]_o \quad (1.5.6a)$$

A partir de la expresión anterior se deduce el siguiente polinomio:

$$\frac{5K_{53}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]^5 + \frac{3K_{31}}{[H^+]^3}[B(OH)_3]^3 + \frac{K_{11}}{[H^+]^3}[B(OH)_3] + [B(OH)_3] - [Na_2B_4O_7]_o = 0 \quad (1.5.7a)$$

Haciendo esto, se encuentra la concentración de $[B(OH)_3]$ para un valor dado de pH; este valor se sustituye en la expresión de \tilde{n} y de esta manera ya es posible calcular valores de \tilde{n} a diferentes valores de pH .

La ecuación de \tilde{n} se puede expresar de la siguiente manera:

$$\tilde{n} = \frac{\sum y B_x(OH)_{3x+y}^{y-}}{\sum Boro} \quad (1.5.8a)$$

Para calcular el valor del volumen agregado, se considera que la solución debe ser eléctricamente neutra, por lo que se tiene la siguiente expresión:

$$\sum n_{\text{Na}^+} + \sum n_{\text{H}^+} = \sum n_{\text{Cl}^-} + \sum n_{\text{OH}^-} + \sum_y y n_{\text{B}_x(\text{OH})_{3x+y}^-} \quad (1.5.9a)$$

Despejando la carga negativa (receptor) de la expresión de electroneutralidad y introducirla en \tilde{n} , tenemos que:

$$\tilde{n} = \frac{\sum n_{\text{Na}^+} + \sum n_{\text{H}^+} - \sum n_{\text{Cl}^-} - \sum n_{\text{OH}^-}}{\sum \text{Boro}} \quad (1.5.10a)$$

donde: $\sum n_{\text{Na}^+}$ es el número de moles totales de sodio

$\sum n_{\text{H}^+}$ es el número de moles totales de H^+

$\sum n_{\text{Cl}^-}$ es el número de moles totales de cloro

$\sum n_{\text{OH}^-}$ es el número de moles totales de OH^-

Cada uno de los términos en \tilde{n} , se calculan de la siguiente manera:

$$\sum n_{\text{Na}^+} = \text{Na}_o^+ + \text{Na}_{\text{ag}}^+$$

$$\text{Na}_o^+ = (2M V_o) + (2 V_o [\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7])$$

$$\text{Na}_{\text{ag}}^+ = 2M V_{\text{ag}}$$

$$\sum n_{\text{H}^+} = (V_o + V_{\text{ag}}) 10^{-\text{pH}}$$

$$\sum n_{\text{Cl}^-} = \text{Cl}_o^- + \text{Cl}_{\text{ag}}^-$$

$$\text{Cl}_o^- = 2M V_o$$

$$\text{Cl}_{\text{ag}}^- = (2M V_{\text{ag}}) + (V_{\text{ag}} [\text{HCl}])$$

$$\sum n_{\text{OH}^-} = (V_o + V_{\text{ag}}) 10^{\text{pH}-13.6}$$

$$\sum \text{Boro} = 4 V_o [\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$$

Sustituyendo estos términos en la expresión de \tilde{n} antes mencionada, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\tilde{n} = \frac{2M V_o + 2V_o[Na_2B_4O_7] + 2M V_{ag} + (V_o + V_{ag})[H^+] - (2M V_o + 2M V_{ag} + V_{ag}[HCl]) - (V_o + V_{ag})10^{pH-13.6}}{4V_o[Na_2B_4O_7]} \quad (1.5.11a)$$

donde:

V_o es el volumen inicial de la solución de $Na_2B_4O_7$

V_{ag} es el volumen agregado de la solución de HCl

13.6 se refiere al pK_w del agua.

A partir de esta ecuación, de acuerdo con el método propuesto, se despeja el V_{ag} y de esta manera ya es posible calcular el volumen agregado del reactivo titulante a diferentes valores de pH.

En el anexo 6 se presentan los resultados experimentales y los teóricos para esta valoración a dos concentraciones diferentes de tetraborato de sodio.

La figura 16 muestra la curva de \tilde{n} vs pH obtenida a partir de datos experimentales. La figura 17 muestra gráficas comparativas de pH vs V_{ag} en la valoración de $Na_2B_4O_7$ con HCl obtenidas a partir de resultados experimentales y de resultados obtenidos a partir del método propuesto.

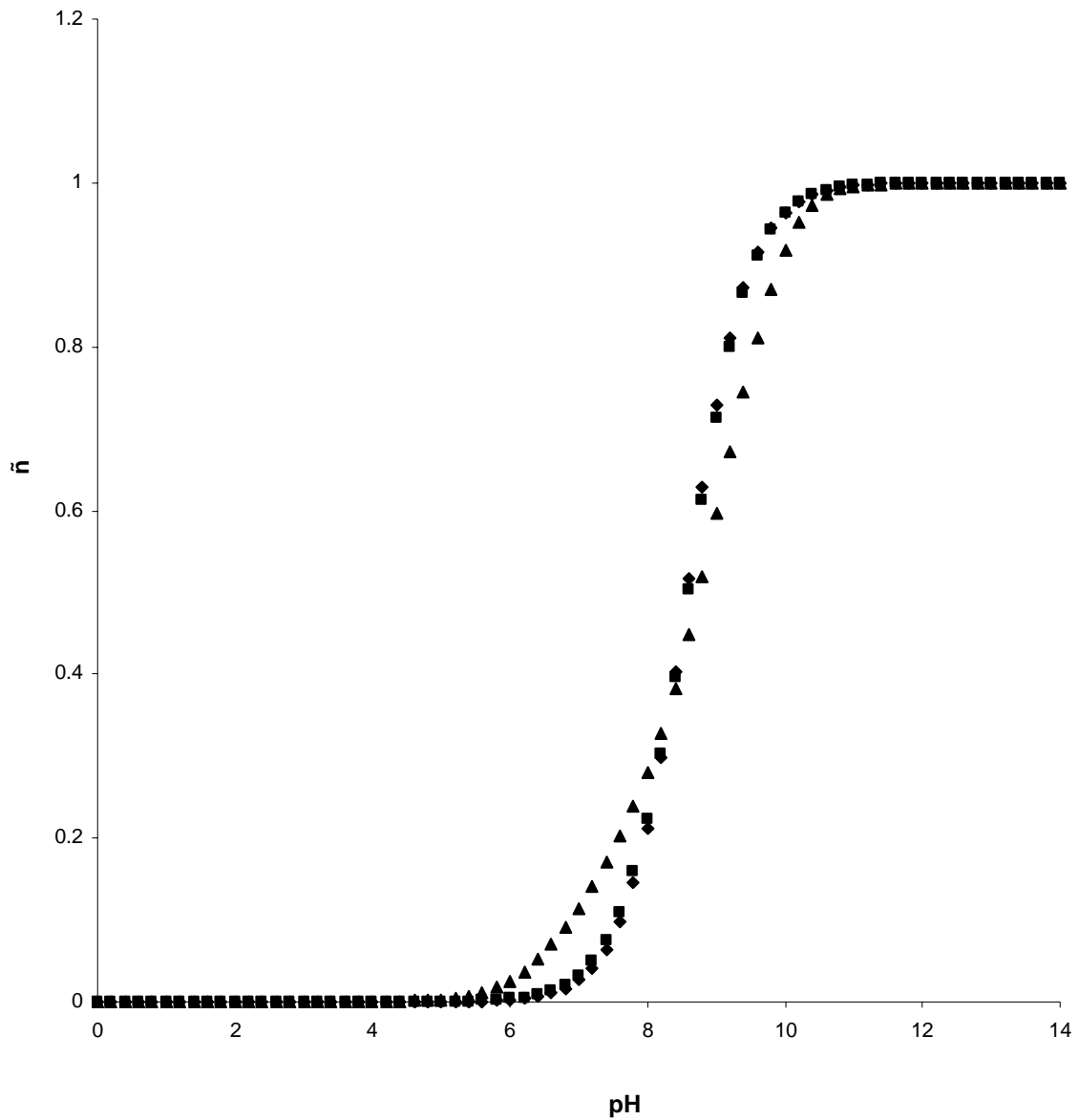


FIGURA 16. Valores simulados del modelo propuesto, para las curvas de \tilde{n} vs pH a diferentes concentraciones de Boro total. ◆ Valoración de [Bórax]=0.001216 M con [NaOH]=0.0213 M. ■ Valoración de [Bórax]=0.009728 M con [NaOH]=0.1704 M. ▲ Valoración de [Bórax]=0.059972 M con [NaOH]=1.0505 M.

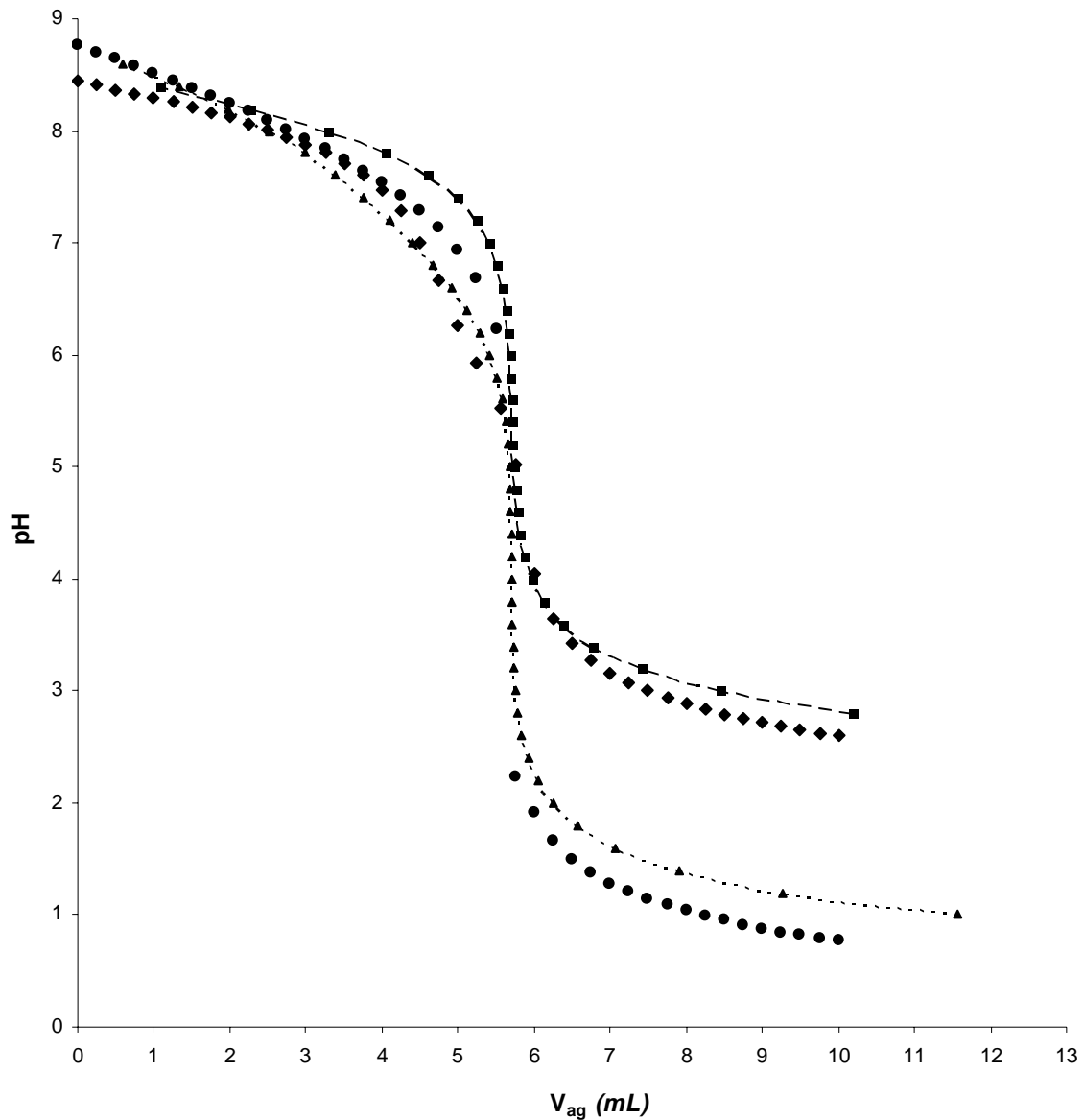


FIGURA 17. Curva de pH vs V_{ag} , para diferentes concentraciones de Boro, obtenidas a partir de datos experimentales y del modelo propuesto. *Datos experimentales:* ■ Valoración de $[B\acute{o}rax]=0.001216$ M con $[NaOH]=0.0213$ M. ▲ Valoración de $[B\acute{o}rax]=0.059972$ M con $[NaOH]=0.9129$ M. *Modelo propuesto:* -■- Valoración de $[B\acute{o}rax]=0.001216$ M con $[NaOH]=0.0213$ M. -▲- Valoración de $[B\acute{o}rax]=0.059972$ M con $[NaOH]=1.0505$ M. Los datos experimentales fueron tomados de la referencia [5].

3.2.2 Curvas de valoración para diferentes concentraciones de bórax

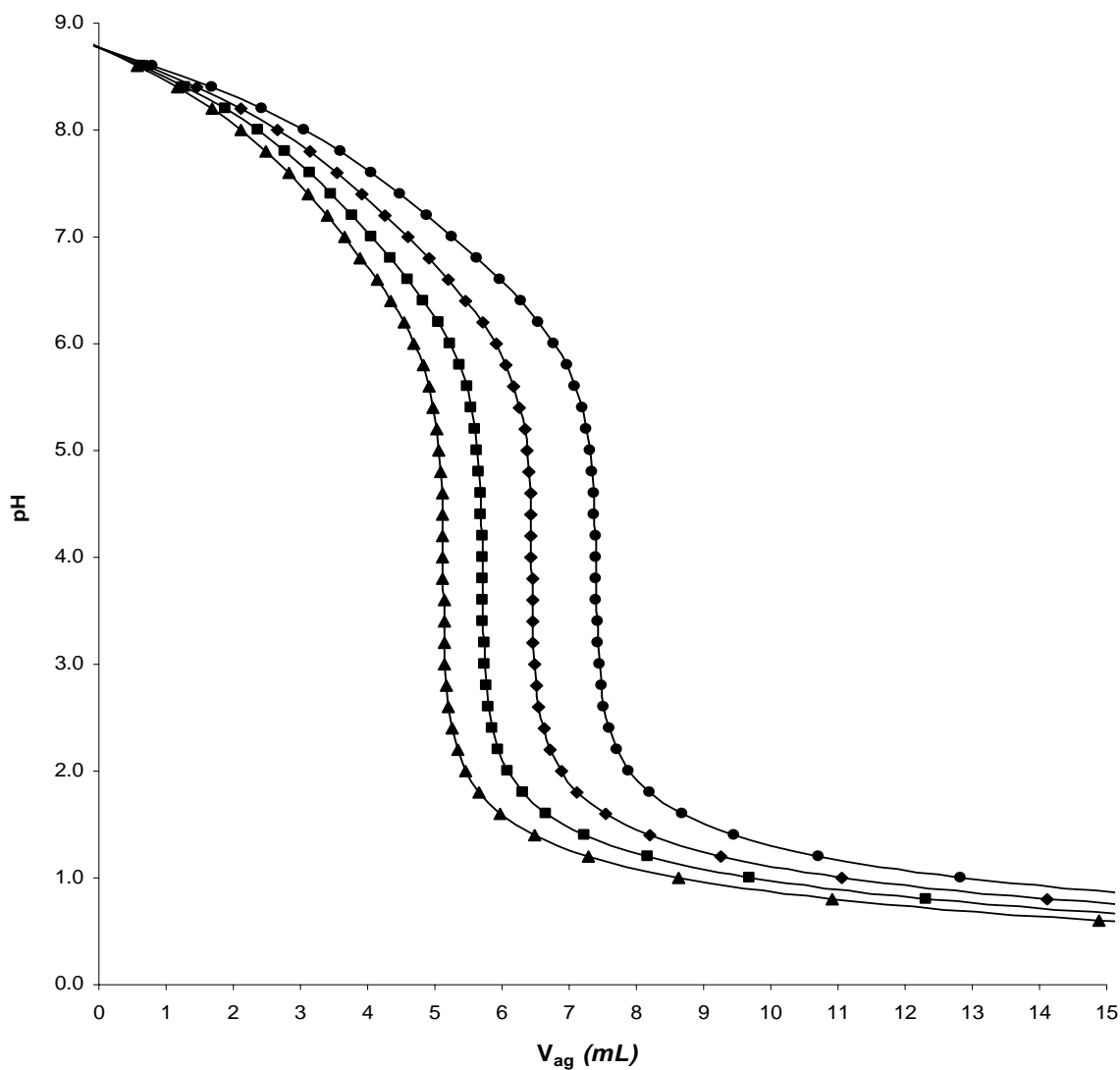


FIGURA 18. Curvas de pH vs V_{ag} para diferentes concentraciones de Boro obtenidas a partir del modelo propuesto. —▲— Valoración de [Bórax]=0.08546 M con [HCl]=1.6678 M, —■— Valoración de [Bórax]=0.08546 M con [HCl]=1.4970 M, —◆— Valoración de [Bórax]=0.08546 M con [HCl]=1.3260 M y —●— Valoración de [Bórax]=0.08546 M con [HCl]=1.1551 M.

La siguiente tabla muestra las ecuaciones de mayor importancia para cada uno de los diferentes sistemas a valorar.

TIPO DE SISTEMA A VALORAR	Ecuación de $[H^+] = f(V_{ag})$
Ácido triprótico + Base fuerte	$(V_o + V_{ag})[H^+]^5 + (V_{ag}[NaOH] + (V_o + V_{ag})K_1)[H^+]^4 +$ $(V_{ag}[NaOH]K_1 + (V_o + V_{ag})K_2 - (V_o + V_{ag})K_w - V_o[H_3C]K_1)[H^+]^3 +$ $(V_{ag}[NaOH]K_2 + (V_o + V_{ag})K_3 - (V_o + V_{ag})K_w K_1 - V_o[H_3C]2K_2)[H^+]^2 +$ $(V_{ag}[NaOH]K_3 - (V_o + V_{ag})K_w K_2 - V_o[H_3C]3K_3)[H^+] -$ $(V_o + V_{ag})K_w K_3 = 0$
Ácido diprótico + Base fuerte	$(V_o + V_{ag})[H^+]^4 + (V_{ag}[NaOH] + (V_o + V_{ag})K_1)[H^+]^3 +$ $(V_{ag}[NaOH]K_1 + (V_o + V_{ag})K_2 - (V_o + V_{ag})K_w - V_o[H_2C_2O_4]K_1)[H^+]^2 +$ $(V_{ag}[NaOH]K_2 - (V_o + V_{ag})K_w K_1 - V_o[H_2C_2O_4]2K_2)[H^+] -$ $(V_o + V_{ag})K_w K_2 = 0$
Ácido monoprótico + Base fuerte	$(V_o + V_{ag})[H^+]^3 + (V_{ag}[NaOH] + (V_o + V_{ag})K_1)[H^+]^2 +$ $(V_{ag}[NaOH]K_1 - (V_o + V_{ag})K_w - K_1V_o[HAac])[H^+] - (V_o + V_{ag})K_w K_1 = 0$

<p>Ácido (diprótico) + Base débil</p>	$\left((V_o + V_{ag}) \frac{1}{K_{aB}} \right) [H^+]^5 + \left(V_{ag} [MB] \frac{1}{K_{aB}} + (V_o + V_{ag}) + (V_o + V_{ag}) K_1 \frac{1}{K_{aB}} \right) [H^+]^4 +$ $\left(V_{ag} [MB] + V_{ag} [MB] K_1 \frac{1}{K_{aB}} + (V_o + V_{ag}) K_1 + (V_o + V_{ag}) K_2 \frac{1}{K_{aB}} - V_{ag} [MB] \right.$ $\left. - V_o [H_2Ma] K_1 \frac{1}{K_{aB}} \right) [H^+]^3 + \left(V_{ag} [MB] K_1 + V_{ag} [MB] + (V_o + V_{ag}) K_2 - \right.$ $\left. (V_o + V_{ag}) K_w K_1 \frac{1}{K_{aB}} - V_{ag} [MB] K_1 \right) [H^+]^2 + \left(V_{ag} [MB] K_2 - (V_o + V_{ag}) K_w K_1 - \right.$ $\left. (V_o + V_{ag}) K_w K_2 \frac{1}{K_{aB}} - V_{ag} [MB] K_2 - V_o [H_2Ma] 2K_2 \right) [H^+] - (V_o + V_{ag}) K_w K_2 = 0$
<p>Ácido monoprótico + Base débil</p>	$\left((V_o + V_{ag}) \frac{1}{K_{aB}} \right) [H^+]^4 + \left(V_{ag} [NaF] \frac{1}{K_{aB}} + (V_o + V_{ag}) \frac{K}{K_{aB}} + (V_o + V_{ag}) \right) [H^+]^3 +$ $\left(V_{ag} [NaF] \frac{K}{K_{aB}} + V_{ag} [NaF] + (V_o + V_{ag}) K - V_{ag} [NaF] - K V_o [HAc] \frac{1}{K_{aB}} \right) [H^+]^2 +$ $\left(V_{ag} [NaF] K - V_{ag} [NaF] K - (V_o + V_{ag}) K_w K \frac{1}{K_{aB}} - (V_o + V_{ag}) \frac{K_w}{K_{aB}} - (V_o + V_{ag}) K_w - K V_o [HAc] \right) [H^+]$ $- (V_o + V_{ag}) K_w K = 0$

4. CONCLUSIONES

Se ha logrado desarrollar un método general que permite elaborar curvas de pH vs V_{ag} para diferentes tipos de valoración estableciendo ecuaciones y una metodología únicas durante toda la valoración. Los diferentes sistemas a valorar pueden ser la valoración de ácidos tripróticos, dipróticos y monopróticos con bases fuertes y débiles.

En este trabajo se han elaborado curvas teóricas de $pH=f(V_{ag})$ para diferentes tipos de analito que se valoran con bases fuertes y débiles empleando el método aquí propuesto, Entre los cuales podemos mencionar: la valoración de ácido acético (ácido monoprótico), ácido oxálico (ácido diprótico), ácido cítrico (ácido triprótico) con hidróxido de sodio (base fuerte) y una base débil.

Las valoraciones de ácido triprótico y de polinucleares no pueden ser resueltas por el método tradicional.

En las curvas de valoración teóricas construidas a partir del método aquí propuesto y del método tradicional, se observa que dichas curvas coinciden y los valores calculados del pH por ambos métodos presentan diferencias insignificantes. Creemos que la

metodología empleada en el método es más práctica que el método tradicional ya que nuestra metodología emplea una sola ecuación.

Al aplicar el método general en la valoración de bórax con hidróxido de sodio se concluye que éste también es válido para el estudio de especies polinucleares permitiendo determinar parámetros termodinámicos con los que se realicen análisis químicos adecuados y a su vez, tener una mejor aproximación de que especies polinucleares se forman. Y que de esta manera se amplíe y facilite su uso en la investigación y en la industria. En la referencia [6] se emplea el método propuesto verificando una vez más que este método es eficaz y preciso.

Cabe mencionar que se han establecido ecuaciones para cada uno de los diferentes tipos de sistemas a valorar debido a que las ecuaciones generales se pueden simplificar a un más y así poder ahorrar aún más el trabajo sobre el estudio de las valoraciones ácido-base.

A grandes rasgos, el método aquí propuesto consta en calcular la función \bar{n} a partir de valores conocidos de pH, posteriormente \bar{n} se redefine en términos de cargas negativas y cargas positivas y a partir de esta se calculan valores de V_{ag} para los valores de pH asignados; al hacer esto, se obtienen una serie de valores de V_{ag} entre los cuales pueden existir valores negativos; estos valores no tienen un valor físico interpretable por lo que solo consideraremos los valores positivos.

Para evitar que el método propuesto arroje datos negativos en el V_{ag} , se recomienda emplear las ecuaciones de $[H^+] = f(V_{ag})$, haciendo esto, es posible proporcionar datos de V_{ag} y calcular valores de $[H^+]$ y posteriormente el correspondiente valor de pH .

ANEXO 1

Valoración de $[H_3C]=0.0205$ M con $[NaOH]=0.06$ M considerando una alícuota de 30 mL

pH	ñ	V_{ag} mL	pH	ñ	V_{ag} mL
2.60	0.2525462	1.279105731	7.80	2.9616591	30.3576244
2.80	0.3520122	2.743217132	8.00	2.9754745	30.49961193
3.00	0.4692943	4.239606868	8.20	2.9843894	30.59158559
3.20	0.5963470	5.736750372	8.40	2.9900954	30.65101322
3.40	0.7238163	7.172473511	8.60	2.9937286	30.68974196
3.60	0.8455095	8.505271209	8.80	2.9960341	30.71573318
3.80	0.9610106	9.745372204	9.00	2.9974942	30.73443672
4.00	1.0748516	10.9489804	9.20	2.9984175	30.74982597
4.20	1.1931906	12.18584172	9.40	2.9990010	30.76519868
4.40	1.3198384	13.49948096	9.60	2.9993694	30.78386718
4.60	1.4534657	14.87923476	9.80	2.9996020	30.80986819
4.80	1.5877612	16.26233311	10.00	2.9997489	30.84884057
5.00	1.7149428	17.5702363	10.20	2.9998415	30.90926681
5.20	1.8303278	18.7557345	10.40	2.9999000	31.00436847
5.40	1.9347448	19.82783044	10.60	2.9999369	31.15512484
5.60	2.0337459	20.84377004	10.80	2.9999602	31.39522137
5.80	2.1348187	21.88052658	11.00	2.9999749	31.77939918
6.00	2.2439889	23.00001144	11.20	2.9999842	32.39807563
6.20	2.3627342	24.21746949	11.40	2.9999900	33.40430436
6.40	2.4864646	25.48591689	11.60	2.9999937	35.06722336
6.60	2.6059998	26.71129837	11.80	2.9999960	37.88915241
6.80	2.7117207	27.79504557	12.00	2.9999975	42.8999691
7.00	2.7975901	28.67529876	12.20	2.9999984	52.55743709
7.20	2.8624582	29.34029072	12.40	2.9999990	74.49772673
7.40	2.9087751	29.81515573	12.60	2.9999994	150.541311
7.60	2.9405168	30.14067123			

ANEXO 2

Valoración de $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]=0.001 \text{ M}$ con $[\text{NaOH}]=0.01 \text{ M}$ considerando una alícuota de 25mL

pH	<u>n</u>	$V_{\text{ag}} \text{ mL}$	pH	<u>n</u>	$V_{\text{ag}} \text{ mL}$
3.0	1.03352390	0.07619	7.6	1.99953248	4.99995
3.2	1.06740065	1.02635	7.8	1.99970497	5.00111
3.4	1.11192605	1.71622	8.0	1.99981383	5.00250
3.6	1.17182609	2.24520	8.2	1.99988252	5.00444
3.8	1.25045476	2.68732	8.4	1.99992587	5.00734
4.0	1.34783598	3.08870	8.6	1.99995323	5.01182
4.2	1.45890749	3.46765	8.8	1.99997049	5.01886
4.4	1.57380588	3.81978	9.0	1.99998138	5.02998
4.6	1.68108254	4.12954	9.2	1.99998825	5.04759
4.8	1.77201487	4.38347	9.4	1.99999259	5.07553
5.0	1.84297052	4.57785	9.6	1.99999532	5.11990
5.2	1.89484044	4.71835	9.8	1.99999705	5.19048
5.4	1.93097569	4.81558	10.0	1.99999814	5.30303
5.6	1.95531259	4.88079	10.2	1.99999883	5.48312
5.8	1.97133231	4.92361	10.4	1.99999926	5.77298
6.0	1.98171888	4.95133	10.6	1.99999953	6.24384
6.2	1.98838720	4.96912	10.8	1.99999970	7.02035
6.4	1.99264134	4.98049	11.0	1.99999981	8.33333
6.6	1.99534438	4.98773	11.2	1.99999988	10.65017
6.8	1.99705746	4.99236	11.4	1.99999993	15.06349
7.0	1.99814137	4.99535	11.6	1.99999995	24.84276
7.2	1.99882648	4.99735	11.8	1.99999997	56.29142
7.4	1.99925924	4.99878			

ANEXO 3

Valoración de [HAc]=0.1 M con [NaOH]=0.0847 M considerando una alícuota de 25 mL

pH	n	Vag mL
3.00	0.01708	0.20657
3.25	0.02998	0.71407
3.50	0.05209	1.43882
3.75	0.08902	2.56974
4.00	0.14805	4.33525
4.25	0.23608	6.94677
4.50	0.35465	10.45452
4.75	0.49424	14.57976
5.00	0.63474	18.72988
5.25	0.75552	22.29671
5.50	0.84605	24.96995
5.75	0.90717	26.77489
6.00	0.94559	27.90927
6.25	0.96865	28.59042
6.50	0.98213	28.98825
6.75	0.98987	29.21689
7.00	0.99428	29.34706
7.25	0.99677	29.42081
7.50	0.99818	29.46251
7.75	0.99898	29.48612
8.00	0.99942	29.49960
8.25	0.99968	29.50753
8.50	0.99982	29.51260
8.75	0.99990	29.51654
9.00	0.99994	29.52068
9.25	0.99997	29.52643
9.50	0.99998	29.53576
9.75	0.99999	29.55185
10.00	0.99999	29.58021
10.25	1.00000	29.63054
10.50	1.00000	29.72018
10.75	1.00000	29.88027
11.00	1.00000	30.16725
11.25	1.00000	30.68504
11.50	1.00000	31.63022
11.75	1.00000	33.39275
12.00	1.00000	36.81392
12.25	1.00000	44.00318
12.50	1.00000	61.99588
12.75	1.00000	137.21181

ANEXO 4

Valoración de $[H_2Ma]=0.02$ M con $[MB]=0.01$ M considerando una alícuota de 25 mL

pH	<u>n</u>	Vag mL
2.00	0.5516607	0.8606007
2.25	0.6863749	7.9058243
2.50	0.7956610	13.7600883
2.75	0.8739680	18.0185581
3.00	0.9252900	20.8300171
3.25	0.9571149	22.5705809
3.50	0.9764095	23.6058913
3.75	0.9883625	24.2072141
4.00	0.9965714	24.5516778
4.25	1.0036615	24.7474268
4.50	1.0119461	24.8581841
4.75	1.0240714	24.9207965
5.00	1.0436767	24.9562935
5.25	1.0760093	24.9767716
5.50	1.1280834	24.9893085
5.75	1.2073546	24.9985670
6.00	1.3176060	25.0082531
6.25	1.4529004	25.0222688
6.50	1.5955038	25.0455635
6.75	1.7236113	25.0857261
7.00	1.8231896	25.1559192
7.25	1.8922337	25.2796602
7.50	1.9363991	25.4988478
7.75	1.9632106	25.8880650
8.00	1.9789733	26.5798751
8.25	1.9880660	27.8101194
8.50	1.9932538	29.9985019
8.75	1.9961951	33.8927047
9.00	1.9978568	40.8275909
9.25	1.9987936	53.1979965
9.50	1.9993213	75.3568506
9.75	1.9996182	115.5000970
10.00	1.9997853	190.6198478

ANEXO 5

Valoración de [HAc]=0.01 M con [MB]=0.01 M considerando una alícuota de 25 mL

pH	\bar{n}	Vag mL
3.50	0.0520914	0.49603
3.75	0.0890240	1.74992
4.00	0.1480517	3.41714
4.25	0.2360753	5.72914
4.50	0.3546475	8.75961
4.75	0.4942438	12.29020
4.76	0.5000000	12.43537
5.00	0.6347433	15.82876
5.25	0.7555189	18.86543
5.50	0.8460451	21.14077
5.75	0.9071699	22.67884
6.00	0.9455871	23.64975
6.25	0.9686549	24.24084
6.50	0.9821282	24.60076
6.75	0.9898707	24.83394
6.98	0.9940105	24.99993
7.00	0.9942785	25.01380
7.25	0.9967745	25.19958
7.50	0.9981836	25.45396
7.75	0.9989778	25.86344
8.00	0.9994249	26.56756
8.25	0.9996765	27.80646
8.50	0.9998181	30.00357
8.75	0.9998977	33.91174
9.00	0.9999425	40.87902
9.20	0.9999637	50.23671
9.25	0.9999676	53.34442
9.50	0.9999818	75.83536
9.75	0.9999898	117.34274
10.00	0.9999942	31.00000
10.25	0.9999968	32.00000
10.50	0.9999982	33.00000
10.75	0.9999990	34.00000
11.00	0.9999994	35.00000
11.25	0.9999997	36.00000
11.50	0.9999998	37.00000
11.75	0.9999999	38.00000
12.00	0.9999999	39.00000
12.25	1.0000000	40.00000
12.50	1.0000000	41.00000
12.75	1.0000000	42.00000
13.00	1.0000000	43.00000
13.25	1.0000000	44.00000
13.50	1.0000000	45.00000

ANEXO 6

Resultados experimentales: Retomados de la referencia [5]

Valoraciones de [Bórax]=0.001216 M con [HCl]=0.0213 M y de [Bórax]=0.059972 M con [HCl]=0.9129 M considerando una alícuota de 50 mL.

V (mL)	pH	\bar{n}	V (mL)	pH	\bar{n}
0	8.445	0.49856	0	8.765	0.49994
0.25	8.415	0.47676	0.25	8.705	0.48092
0.5	8.37	0.45499	0.5	8.645	0.46190
0.75	8.33	0.43319	0.75	8.58	0.44288
1	8.29	0.41139	1	8.515	0.42385
1.25	8.255	0.38957	1.25	8.45	0.40483
1.5	8.21	0.36777	1.5	8.385	0.38581
1.75	8.165	0.34595	1.75	8.315	0.36678
2	8.12	0.32413	2	8.245	0.34776
2.25	8.06	0.30232	2.25	8.17	0.32874
2.5	8.01	0.28049	2.5	8.095	0.30971
2.75	7.94	0.25868	2.75	8.015	0.29068
3	7.87	0.23685	3	7.925	0.27166
3.25	7.8	0.21501	3.25	7.835	0.25263
3.5	7.7	0.19319	3.5	7.74	0.23361
3.75	7.61	0.17135	3.75	7.64	0.21458
4	7.47	0.14951	4	7.535	0.19555
4.25	7.29	0.12768	4.25	7.415	0.17653
4.5	7.01	0.10584	4.5	7.285	0.15750
4.75	6.67	0.08401	4.75	7.13	0.13847
5	6.26	0.06220	5	6.94	0.11945
5.25	5.93	0.04046	5.25	6.685	0.10042
5.55	5.52	0.01461	5.5	6.235	0.08139
5.75	5.015	-0.00138	5.75	2.235	0.08942
6	4.04	-0.00449	6	1.915	0.10012
6.25	3.64	0.00560	6.25	1.655	0.12810
6.5	3.42	0.01904	6.5	1.49	0.15771
6.75	3.28	0.03128	6.75	1.375	0.18577
7	3.16	0.04907	7	1.28	0.21663
7.25	3.075	0.06310	7.25	1.205	0.24591
7.5	3.01	0.07418	7.5	1.14	0.27646
7.75	2.935	0.09703	7.75	1.085	0.30603
8	2.88	0.11373	8	1.04	0.33213
8.25	2.83	0.13171	8.25	0.99	0.36904
8.5	2.79	0.14567	8.5	0.95	0.40030
8.75	2.75	0.16324	8.75	0.91	0.43663
9	2.715	0.17937	9	0.88	0.46345
9.25	2.68	0.19887	9.25	0.845	0.50182
9.5	2.65	0.21568	9.5	0.82	0.52777
9.75	2.62	0.23542	9.75	0.795	0.55658
10	2.6	0.24389	10	0.77	0.58841

Resultados del método propuesto

Valoraciones de [Bórax]=0.001216 M con [HCl]=0.0213 M considerando una alícuota de 50 mL

pH	n	V_{ag}
2.2	0.00000025811	29.15718
2.4	0.00000040908	18.51463
2.6	0.00000064835	13.15694
2.8	0.00000102757	10.18734
3.0	0.00000162859	8.45318
3.2	0.00000258113	7.40950
3.4	0.00000409081	6.76993
3.6	0.00000648346	6.37365
3.8	0.00001027551	6.12643
4.0	0.00001628537	5.97151
4.2	0.00002581004	5.87414
4.4	0.00004090482	5.81277
4.6	0.00006482642	5.77395
4.8	0.00010273454	5.74922
5.0	0.00016280211	5.73322
5.2	0.00025797084	5.72247
5.4	0.00040882067	5.71465
5.6	0.00064777298	5.70807
5.8	0.00102623903	5.70131
6.0	0.00162544573	5.69291
6.2	0.00257356671	5.68108
6.4	0.00407233909	5.66330
6.6	0.00643799917	5.63581
6.8	0.01016309250	5.59288
7.0	0.01600699607	5.52576
7.2	0.02512170458	5.42121
7.4	0.03921047235	5.25969
7.6	0.06067050545	5.01368
7.8	0.09270314916	4.64642
8.0	0.13904582765	4.11496
8.2	0.20320358322	3.37881
8.4	0.28688330427	2.41781
8.6	0.38803508244	1.25434

Valoraciones de [Bórax]=0.059972 M con [HCl]=1.0505 M considerando una alícuota de 50 mL

pH	n	V_{ag}
0.2	4.99770E-08	89.49046
0.4	7.92081E-08	39.70393
0.6	1.25536E-07	23.21577
0.8	1.98962E-07	15.60706
1.0	3.15333E-07	11.56991
1.2	4.99768E-07	9.26873
1.4	7.92077E-07	7.90325
1.6	1.25535E-06	7.07359
1.8	1.98959E-06	6.56223
2.0	3.15325E-06	6.24427
2.2	4.99748E-06	6.04547
2.4	7.92028E-06	5.92073
2.6	1.25523E-05	5.84228
2.8	1.98928E-05	5.79285
3.0	3.15248E-05	5.76162
3.2	4.99564E-05	5.74181
3.4	7.91571E-05	5.72912
3.6	1.25409E-04	5.72079
3.8	1.98644E-04	5.71504
4.0	3.14537E-04	5.71061
4.2	4.97776E-04	5.70656
4.4	7.87096E-04	5.70202
4.6	1.24292E-03	5.69604
4.8	1.95859E-03	5.68738
5.0	3.07637E-03	5.67430
5.2	4.80809E-03	5.65434
5.4	7.45855E-03	5.62395
5.6	1.14435E-02	5.57837
5.8	1.72859E-02	5.51162
6.0	2.55706E-02	5.41699
6.2	3.68378E-02	5.28832
6.4	5.14480E-02	5.12149
6.6	6.94810E-02	4.91559
6.8	9.07382E-02	4.67287
7.0	1.14877E-01	4.39725
7.2	1.41600E-01	4.09212
7.4	1.70851E-01	3.75813
7.6	2.02980E-01	3.39126
7.8	2.38835E-01	2.98185
8.0	2.79790E-01	2.51419
8.2	3.27550E-01	1.96881
8.4	3.83618E-01	1.32852
8.6	4.48374E-01	0.58897

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Harris, Daniel C. 2001. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2ª ed., Editorial Reverté. Barcelona.
- [2] Rubinson, Judith F. Y Kenneth A. Rubinson. 2000. *Química Analítica*. 1ª ed., Editorial Prentice Hall Hispanoamericana. México.
- [3] Ayres, Gilbert H. 1970. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2ª ed., Editorial Harla. México.
- [4] Pérez, Arévalo José F. *Folleto de Valoraciones Químicas*.
- [5] Baltazar, Ayala Ricardo. 1994. *Tesis de Licenciatura*: “Determinación de constantes de acidéz del tetraborato de sodio en solución acuosa por potenciometría empleando métodos computacionales”. FES-Cuautitlán, UNAM.
- [6] Morales, Domínguez Evelia. 1996. *Tesis de Licenciatura*: “Estudio termodinámico de especiación del silicato de sodio en soluciones de ácido clorhídrico”. FES-Cuautitlán, UNAM.
- [7] Baes Charles F. And Mesmer Robert E. 1976. *The hydrolysis of cations*, Editorial Malabar, U.S.A.

- [8] Mesmer R. E, Baes C. F. Y Sweeton, F. H. 1972. *Acidity measurements elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria*. Inorganic Chemistry. 11. (3). Págs. 537-543.
- [9] Ringbom, A. 1979. *Formación de complejos en Química Analítica*. 1ª edición. Editorial alambra. Barcelona, España.
- [10] Gary, Christian D. 1988. *Química Analítica*. 2ª edición. Editorial Limusa.
- [11] Laitinen, Herbert A. *Análisis Químico*.
- [12] Skoog, Douglas A. [et al]. 2001. *Fundamentos de Química Analítica*. 4ª edición. Editorial Reverté.
- [13] Gordus A. *Química Analítica*. Serie Schaum. Editorial Mc Graw Hill. Latinoamericana.