

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

División de Estudios de Posgrado

CURVAS POTENCIOMETRICAS DE TITULACION ACIDO-
BASE

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (Química Analítica)

p r e s e n t a

REBECA SANDOVAL MARQUEZ.

1985.



Javier



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

PRESIDENTEDr.Andoni Garritz Ruíz.
1er VOCALDra.Ma.Antonia Dosal G.
SecretarioM.C.Santiago Capella
SuplenteM.C.Josefina de Gyves
SuplenteDr.Alain Queré Thorent

Asesor del tema: Dr.Alain Queré Thorent.

Lugar donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Analítica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química
Universidad Autónoma de México

A MI ESPOSO' Y A MIS HIJOS, POR SU
CARIÑO, PACIENCIA Y COMPRENSION

A LA MEMORIA DE MI PADRE, A MIS
HERMANOS Y A MI MADRE, POR SU
GRAN EJEMPLO Y FORTALEZA

AL DOCTOR ALAIN QUERE, POR SU SIEMPRE
DISPUESTA AYUDA Y ACERTADA DIRECCION

A LOS ALUMNOS, DE QUIENES
TANTO HE APRENDIDO

RESUMEN.

En este trabajo se propone material didáctico para los aspectos experimentales de los cursos de Química Analítica II, en las licenciaturas de la Facultad de Química de la UNAM. Se analizan aspectos teóricos y experimentales de la titulometría ácido-base, concernientes a las curvas de titulación potenciométricas que relacionan el pH con el volumen o la fracción de titulante agregado. El trabajo consta de manuales del alumno, manuales del maestro, apéndices de los manuales del alumno y apéndices generales.

This paper presents teaching materials used in the practices carried out in the Analytical Chemistry II laboratory courses at the undergraduate level in the Chemistry School of the National University of Mexico. Theoretical and experimental aspects of acid-base titrimetry, concerning to potentiometric titration curves that relate the pH to the volume or fraction of the added titrant are analysed. The paper consists of students' manuals, teachers' manuals, appendices to the students' manuals and general appendices.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

EL TEMA DE ESTA TESIS FUE APROBADA COMO CASO EXCEPCIONAL,
POR EL CONSEJO COORDINADOR DE LA DOCENCIA DE LA DIVISION
DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUIMICA, EN SU
SESION DE FECHA 7 DE JUNIO DE 1978.

I N D I C E

INTRODUCCION	VI
TEMATICA	IX
PRACTICA No 1	
Manual del alumno	1
Apéndice de la práctica	28
Manual del maestro	33
PRACTICA No 2	
Manual del alumno	58
Apéndice de la práctica	81
Manual del maestro	94
PRACTICA No 3	
Manual del alumno	123
Apéndice de la práctica.....	134
Manual del maestro	146
PRACTICA No 4	
Manual del alumno	186
Manual del maestro	199
PRACTICA No 5	
Manual del alumno	249
Apéndice de la práctica.....	263
Manual del maestro	286
PRACTICA No 6	
Manual del alumno	335
Apéndice de la práctica.....	347
Manual del maestro	357



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

APENDICES GENERALES

CALIBRACION DE MATERIAL VOLUMETRICO	411
INDICADORES ACIDO-BASE.	434
LUZ Y COLOR	476
EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS, EN LA TITULOMETRIA ACIDO-BASE	503
LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES..	534
ERROR DE TITULACION	580
CONCLUSIONES..	593

I N T R O D U C C I O N

El principal objetivo de esta tesis es proponer material didáctico útil para el trabajo experimental de los cursos de Química Analítica II, en las licenciaturas de la Facultad de Química de la UNAM y, además, para los alumnos y los profesores que supervisan la práctica. También se pretende favorecer la relación teoría-práctica, al facilitar la comunicación entre los profesores, mediante el conocimiento de los protocolos dirigidos a los alumnos, su resolución en los manuales del maestro y los contenidos teóricos de los apéndices.

En este trabajo se analizarán aspectos teóricos y experimentales de la titulometría ácido-base, concernientes a las curvas de titulación potenciométricas, que relacionan el pH con el volumen o la fracción de titulante agregado.

En la parte teórica se estudiarán, entre otros temas, el equilibrio ácido-base necesario para apoyar la experimentación e interpretar sus resultados, la forma en que funcionan los indicadores coloreados que permiten identificar el punto final de una titulación, el trazo de las curvas logarítmicas de titulación y la localización en ellas del punto final mediante métodos gráficos, el trazo de diagramas logarítmicos de predominancia de especies, y el principio y descripción de los electrodos que permiten la determinación potenciométrica del pH.

Para apoyar a la parte experimental, de acuerdo con los requerimientos del análisis cuantitativo, se incluyen aspectos relacionados con la calibración de material volumétrico de uso común y preparación de soluciones estándar. También, se recurre a los conceptos estadísticos correspondientes a este nivel, necesarios para hacer conciente al estudiante sobre el significado relativo de los datos obtenidos me-



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.

diante la experimentación.

En forma especial , se quiere destacar la importancia de utilizar un lenguaje común, lo que se puede lograr mediante la definición o redefinición de algunos conceptos y la aclaración de ciertos vocablos de uso frecuente.

Los manuales de prácticas están estructurados de acuerdo con el método experimental. En ellos se solicita al alumno que plantee hipótesis cuyo marco de referencia son las leyes del equilibrio químico. Estas hipótesis serán propuestas después de haber realizado la búsqueda de la información pertinente, tanto en los aspectos teóricos como en los de seguridad en la manipulación de las sustancias utilizadas.

A la realización de la práctica y obtención de los resultados experimentales, sucede la contrastación con el modelo correspondiente. En la contrastación, se tratan las semejanzas y diferencias entre los resultados experimentales y el modelo teórico. De esta manera, se asegura que el alumno no resulte un mero observador y registrador de datos, sino que sea capaz de interpretar los resultados experimentales.

Las prácticas seleccionadas aumentan en forma paulatina su complejidad, desde la primera, en la cual se preparan y normalizan disoluciones para su uso posterior, se presenta el vocabulario básico utilizado en titulometría y se solicita la investigación de las características de todas las sustancias utilizadas y el cuidado y las recomendaciones en su manipulación, hasta la última, en la que se aplican los conocimientos anteriores en el análisis, la interpretación y la selección de resultados.

En los apéndices a los manuales del alumno se proporciona una breve información de utilidad inmediata en la práctica correspondiente.

En los manuales del maestro se encuentran respuestas a los protocolos

del alumno, pero con mayor profundidad que la solicitada a los estudian
tes, con el objeto de ayudar a los profesores en su labor docente. Un
ejemplo de ello se tiene en el uso de ecuaciones generales $pH=f(V)$, pa
ra el trazo de curvas de titulación. En estos manuales se incluyen tam
bién los resultados experimentales obtenidos.

Además de los manuales del maestro, se presentan los apéndices genera
les los cuales, al mismo tiempo que brindan un mayor apoyo a las prácti
cas, proporcionan fuentes de información más accesibles y posiblemente,
más económicas.

Todo lo anterior, junto con la presencia constante y efectiva de los
profesores, contribuirá a armonizar el uso del razonamiento lógico con
el desarrollo de habilidades y la adquisición de hábitos, en una activi
dad experimental organizada y metódica.

Al principio de cada manual del alumno, se registran los objetivos espe
cíficos da cada práctica. Además, existen los objetivos generales, co
munes a todas ellas, que son los siguientes: 1) adquisición de habilidad
en la manipulación del equipo utilizado. 2) realización de un trabajo
cuidadoso y ordenado. 3) desarrollo de actitudes positivas frente al tra
bajo experimental. 4) reflexión en el estudio. 5) establecimiento de un
vínculo estrecho entre la teoría y la práctica.

Estos objetivos sólo podrán ser alcanzados con el apoyo, tanto de los
profesores de práctica como de los de teoría.

T E M A T I C A

Práctica No 1. PREPARACION DE DISOLUCIONES

Contenido

Preparación y normalización de disoluciones patrón. Preparación de disoluciones amortiguadoras para la calibración del pHmetro. Uso y selección de indicadores visuales en titulometría ácido-base. Conceptos básicos utilizados en titulometría clásica ácido-base.

MANUAL DEL ALUMNO

APENDICE DE LA PRACTICA

"La reacción de titulación y las condiciones en que debe efectuarse"

"Estequiometría de la reacción de titulación"

"Preparación y uso de la bureta"

MANUAL DEL MAESTRO

Contenido

Normas de seguridad para todas las prácticas. Instrucciones para la preparación de disoluciones. Qué es una disolución amortiguadora. Qué es un patrón primario. Diagramas logarítmicos del ácido carbónico y del ácido ftálico, curvas de titulación y localización con indicadores. Cálculo de la concentración molar de disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido



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.

de sodio. Cálculo de la desviación estándar sobre la concentración, intervalo de confianza. Error de titulación por identificación del punto final con indicadores. Normalización con carbonato de sodio y con ftalato ácido de potasio.

Práctica No 2. TITULACION DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE

Contenido

Trazo de curvas potenciométricas experimentales y teóricas de titulación de ácido fuerte de concentraciones iniciales variables, con base fuerte. Determinación gráfica y numérica de puntos de equivalencia. Localización de punto final con indicadores visuales. Comparación de los resultados de las diferentes formas de localización del punto final. Estandarización del pHmetro. Estudio teórico de la titulación.

MANUAL DEL ALUMNO

APENDICE DE LA PRACTICA

"Cálculo de la curva de titulación de ácido fuerte con base fuerte, con una ecuación general"

"Determinación gráfica del punto de equivalencia en las titulaciones potenciométricas". Método de la bisección. Método de las tangentes. Método de los círculos.

"Método de localización del punto de equivalencia por determinación numérica y gráfica del punto de inflexión de la curva"

MANUAL DEL MAESTRO

Contenido

Actividades que se realizan en la práctica. Localización de puntos de equivalencia, comparación de los métodos. Gráficos de las curvas de titulación de todas las determinaciones. Uso de indicadores. Desviación estándar sobre la concentración de NaOH. Curvas de titulación con dilución y sin dilución. Curvas trazadas con la ecuación general $pH=f(V_B)$. Curvas de titulación considerando la variación de K_w . (*)

APENDICE AL MANUAL DEL MAESTRO

"Algunas consideraciones sobre las formas de las curvas de titulación experimentales"

"Posibilidad de determinación de la constante de intercambio selectivo entre H^+ y Na^+ en un electrodo de vidrio, a partir de los resultados experimentales de la práctica".

Práctica No 3. TITULACION DE UNA MEZCLA DE UN ACIDO FUERTE Y UN ACIDO DEBIL, POR UNA BASE FUERTE

Contenido

Trazo de curva teórica y experimental de titulación potenciométrica de un ácido fuerte y uno débil por una base fuerte. Contrastación de resultados con el modelo del equilibrio químico. Determinación de los puntos de equivalencia, del pK_A y de las concentraciones del ácido fuerte y del ácido débil. Uso de indicadores. Diagramas logarítmicos. Errores cometidos. Ejem-

(*) V_B = volumen de base titulante agregada. K_w =constante de autodisociación del agua.

plo sobre tratamiento de los resultados.

MANUAL DEL ALUMNO

APENDICE DE LA PRACTICA

"Titulación de una mezcla de un ácido fuerte y uno débil por una base fuerte". Estudio teórico cualitativo.

MANUAL DEL MAESTRO

Contenido

Indicadores que pueden usarse. Estudio breve de la titulación, cálculos de la K de reacción. Diagramas logarítmicos. Tablas de variación de las concentraciones. Ecuación general $pH=f(V_B)$. Diagramas de las curvas experimentales. Localización de los puntos de equivalencia. Cálculo de los errores por utilización de indicador para localizar el punto de equivalencia, Determinación del pK_A experimental. Cálculos considerando la fuerza iónica, corrección del pK_A . Desviación estándar sobre la concentración. Diagramas de variación de la cantidad de materia durante la titulación.

Práctica No 4. TITULACION DE UNA DIBASE DEBIL POR UN ACIDO FUERTE

Contenido

Trazo de las curvas teórica y experimental , $pH=f(V_A)$, explicación de las semejanzas y diferencias. Determinación de los pK_A experimentales y las concentraciones de la dibase débil. Breve descripción de la titulación, uso de los indicadores,

cálculo de la K de reacción. Diagramas logarítmicos. Porcentaje titulado y porcentaje transformado. Diagramas alfa (*) igual a una función del pH y alfa porcentaje igual a una función del pH.

MANUAL DEL ALUMNO

MANUAL DEL MAESTRO

Contenido

Diagramas alfa y alfa porcentaje como función del pH. Ecuaciones para el diagrama logarítmico. Porcentaje titulado y porcentaje transformado. Error de titulación por uso de indicadores para la localización del punto final. Determinación de la posibilidad de la titulación. Estudio teórico de la titulación. Ecuación general de la curva. Determinación de puntos de equivalencia experimentales. Tablas de variación de las concentraciones. Cuantitatividad en el punto de equivalencia. Corrección por fuerza iónica. Diagrama de variación de las cantidades de materia a lo largo de la titulación.

Práctica No 5. TITULACION DE UN ACIDO POLIPROTICO Y DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE SUS SALES EN MEZCLAS

Contenido

Trazo de las curvas de titulación potenciométricas experimentales y teóricas $\text{pH} = f(V_B)$, de un ácido H_3A por una base fuerte. Determinación de los puntos de equivalencia experimentales, valores de pK_A , y concentración de un ácido triprótico. Determinación de H_3A , H_2A^- , HA^{2-} y A^{3-} . Posibilidad de titulación de mezclas y determinación de puntos de equivalencia.

(*) $\alpha = C_i / C_{\text{total}}$, C_i = concentración de la especie "i", C_{total} = concentración analítica inicial de la dibase.

MANUAL DEL ALUMNO

APENDICE DE LA PRACTICA

"Titulación de un ácido H_3A , con tres acideces, por medio de una base fuerte"

"Ecuaciones para cálculos en el equilibrio y trazo de diagramas $V_B=f(pH)$ y $\log C_i=f(pH)$, para ácidos dipróticos y tripróticos. V_B = volumen de base fuerte agregada, C_i =concentración de la especie "i", (A^{3-} ; HA^{2-} , H_2A^- o H_3A) al equilibrio.

MANUAL DEL MAESTRO

Contenido

Trazo de la curva de titulación experimental y teórica del ácido fosfórico. Estudio de la predominancia de las especies. Diagramas lineales y logarítmicos. Diagramas $\alpha=f(pH)$. Valores del pK_A del ácido fosfórico a diferentes fuerzas iónicas. Uso de indicadores para localización de puntos de equivalencia. Cálculo de las constantes de reacción, y cuantitatividad. Porcentaje transformado y porcentaje titulado. Cálculo del equivalente químico. Estudio de la coexistencia de especies. Estudio teórico de la titulación. Tabla de variación de las concentraciones. Localización de puntos de equivalencia en mezclas de especies. Cálculo de la concentración y diagrama de variación de las cantidades de materia a lo largo de la titulación.

Práctica No 6. TITULACION POTENCIOMETRICA DE UN ACIDO EN DISOLUCION ACUOSA Y DETERMINACION DEL NUMERO DE HIDROGENOS SUSTITUIBLES

Contenido

Trazo de la curva de titulación experimental de un ácido des-

conocido y su identificación al comparar la forma de la curva con la de ácidos monopróticos, dipróticos y tripróticos. Cálculo de la concentración del ácido de acuerdo al modelo seleccionado. Cálculo de los valores de pK_A . Capacidad reguladora.

MANUAL DEL ALUMNO

APENDICE DE LA PRACTICA

"Transformación de los pK_A de una fuerza iónica a otra".

MANUAL DEL MAESTRO

Contenido

Resolución al protocolo del alumno. Estudio de la predominancia de las especies para el ácido cítrico. Diagramas logarítmicos y diagramas alfa función del pH. Estudio de la capacidad amortiguadora del ácido cítrico y diagramas correspondientes.

APENDICES GENERALES

"CALIBRACION DE MATERIAL VOLUMETRICO"

Contenido

Vocabulario más utilizado en las operaciones de calibración. Material volumétrico de vidrio más común. Limpieza de material volumétrico de vidrio. Calibración de matraz aforado, bureta y pipetas de traslado. Correcciones en la pesada por empuje del aire. Correcciones por diferencia entre la temperatura estándar de calibración y la de utilización del material. Tiempos de drenado de pipetas y buretas.

"INDICADORES ACIDO-BASE"

Contenido

Equilibrios en los indicadores ácido-base. Cambio de color en los indicadores ácido-base. Clasificación de los indicadores más comunes. Indicadores mixtos. Influencia de algunos factores sobre el equilibrio en los indicadores. Influencia de la fuerza iónica. Influencia de la temperatura. Selección de indicador en titulaciones ácido-base. Titulaciones de ácido fuerte con base fuerte. Titulaciones de ácido débil con base fuerte. Error del indicador.

"LUZ Y COLOR"

Contenido

Generalidades sobre la luz ¿Qué es el color? Factores que intervienen en el fenómeno del color. Colores complementarios. Color de los objetos por reflexión, absorción y transmisión de la luz. Ley de Beer. Ley de aditividad de las absorbancias. Color de los indicadores, forma ácida y forma básica. Diagrama logarítmico de un indicador. Absorbancia de un indicador a diferentes pH, punto isobéptico. Color en los indicadores mixtos.

"EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO-BASE"

Contenido

Electrodos y celdas para medir el pH. Electrodo indicadores (Electrodo de hidrógeno. Electrodo de quinhidrona. Electrodo de vidrio) Electrodo de referencia (Electrodo de calomel. Electrodo de plata/cloruro de plata) Establecimiento de una escala

estándar de acidez. Diferencia de potencial en una celda de determinación del pH.

"LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES"

Contenido

Fuentes generales de error en titulometría. Errores que pueden cometerse en una titulación ácido-base. Clasificación de los errores en química analítica. Exactitud y precisión. Medidas de desviación y curva normal. Prueba "t" y su aplicación a los resultados analíticos. Rechazo de un dato discordante.

"ERROR DE TITULACION"

Contenido

Error de titulación en determinaciones de: ácido fuerte con base fuerte, base fuerte con ácido fuerte, ácido débil con base débil y base débil con ácido fuerte.

PRACTICA No 1

PREPARACION DE DISOLUCIONES PARA TITULACIONES ACIDO-BASE

MANUAL DEL ALUMNO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA

APENDICE DE LA PRACTICA "PREPARACION DE DISOLUCIONES PARA TITULACIONES
ACIDO-BASE"



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.

1.0 OBJETIVOS

El alumno:

- 1.1 Preparará las disoluciones que utilizará en las prácticas sobre titulaciones ácido-base.
- 1.2 Efectuará la normalización de las disoluciones patrón.
- 1.3 Explicará, de acuerdo a los principios del equilibrio químico, la selección de los indicadores visuales.
- 1.4 Preparará dos disoluciones amortiguadoras que serán utilizadas en prácticas posteriores.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

Antes de iniciar el trabajo experimental de esta práctica, es necesario familiarizarse con los conceptos utilizados en las determinaciones ácido-base por titulación.

- 2.1 TITULOMETRIA: La titulometría es la parte de la química analítica que estudia todos los fenómenos relacionados con el procedimiento analítico llamado titulación.

Los términos titrimetría, volumetría y titulimetría, se utilizan como sinónimos de titulometría; sin embargo, y a pesar de la recomendación de IUPAC acerca de usar el sufijo -imetría, la tendencia actual es usar titulometría.

- 2.2 ANALISIS TITULOMETRICO: Es una parte del análisis químico en el cual las determinaciones cuantitativas de especies químicas, se realizan por medio del procedimiento analítico llamado titulación.

Aunque es muy común confundir "análisis titulométrico" con titulometría, debe aclararse que el primero es la aplicación de la segunda.

A este análisis se le conoce también como titrimétrico, volumétrico, titulimétrico, titulométrico o isolumétrico, sin embargo es más común llamarle análisis titulométrico.

- 2.3 TITULACION: Se llama titulación, al procedimiento por medio del cual se hace la determinación cuantitativa de una especie en disolución, llamada sustrato mediante la adición sucesiva de cantidades conocidas de una especie, llamada titulante o valorante, capaz de intervenir junto con él en una reacción completa, definida y rápida, con un punto de equivalencia susceptible de ser detectado por medios físicos o físicoquímicos.

Como sinónimos de titulación son utilizados los términos: valoración, titulación volumétrica y determinación volumétrica. El término recomendado por la IUPAC, es el de titulación.

- 2.4 TITULACION ACIDO-BASE: Se llama titulación ácido-base a aquella que involucra:
- transferencia de protones, según el modelo de Brønsted y Lowry
 - donación o aceptación de pares de electrones, de acuerdo al modelo de Lewis.

- 2.5 SUSTRATO: Es la especie en disolución que se determina cuantitativamente en una titulación.

Se le llama también reactivo por titular, titulando, especie por titular y en algunas publicaciones recientes, analito.

- 2.6 CONCENTRACION: La concentración o concentración de cantidad de sustancia, según la IUPAC (1), representada comúnmente por la letra "C", es la cantidad de sustancia contenida en una disolución, dividida por el volumen que ocupa.

Puesto que el volumen es dependiente de la temperatura, la concentración también lo es, de tal manera que en trabajo analítico escrupuloso, es conveniente anotar junto a la concentración la temperatura a la cual se determinó.

En el sistema SI, la unidad de cantidad de sustancia es el mol, y la de concentración, mol/m^3 , la que resulta poco práctica. Por esto, la unidad que se utiliza es el mol/dm^3 o mol/l . Al redefinir el litro, se le consideró igual al decímetro cúbico. (Consultar el Apéndice sobre "CALIBRACION DE MATERIAL VOLUMETRICO", pág. AGCMV/3).

- 2.7 TITULANTE: Especie por medio de la cual se determina cuantitativamente el sustrato en una titulación. Generalmente se encuentra en una disolución cuya concentración es conocida perfectamente, en este caso a la disolución se le llama disolución estándar, disolución patrón o disolución titulante.

El titulante no siempre se encuentra en una disolución patrón. Puede ser un reactivo sólido que se agrega, en cantidades conocidas, al sustrato durante la titulación. También es posible formarlo en el seno de la disolución del sustrato por medio de una reacción química y aún puede ser producido, también en el seno de la disolución del sustrato, por un proceso electroquímico, como es el caso de algunas titulaciones coulombimétricas.

Al titulante también se le conoce como valorante y especie activa o agente activo contenido en la disolución titulante.

- 2.8 PATRON PRIMARIO: Un patrón primario, de acuerdo a la definición de la IUPAC, es "Una sustancia de alta pureza, la cual puede ser utilizada mediante una reacción estequiométrica, para establecer la fuerza reaccionante de un titulante, o puede ser empleada directamente para preparar una disolución titulante de concentración conocida y exacta".(1)

Para una mayor información sobre los requerimientos que debe cumplir un patrón primario, consultar: VOGEL ARTHUR, "Textbook of Quantitative Analysis" Ed Longman London & New York. Inglaterra. 1978. p.235-236.

2.9 DISOLUCION PATRON: Se llama disolución patrón, o disolución estándar, a aquella que contiene una concentración perfectamente conocida del titulante. A esta clase de disolución se le conoce también como disolución titulante.

Las disoluciones patrón pueden ser, según la naturaleza, composición y procedencia del reactivo con el que se preparan, disoluciones patrón primario, secundario y aún terciario.

2.10 NORMALIZACION: Este procedimiento es conocido también como estandarización y consiste en determinar la concentración de una disolución patrón por medio de su titulación con un patrón primario o su disolución. En este caso se dice que la disolución normalizada o estandarizada es un patrón secundario.

Cuando en esta operación se utiliza un patrón secundario en lugar de uno primario, la disolución normalizada es un patrón terciario, lo que además implica que su concentración tendrá una incertidumbre mayor que la de un patrón secundario.

La concentración de un patrón secundario, puede también conocerse mediante un método gravimétrico de exactitud conocida.

2.11 TITULO DE UNA DISOLUCION PATRON: Se llama título de una disolución patrón, a la fuerza reaccionante por cada cm^3 , expresada generalmente en unidades de masa equivalente de sustrato..

2.12 PUNTO DE EQUIVALENCIA: El punto de equivalencia, punto final estequiométrico, punto estequiométrico o punto final teórico de una titulación, es el momento en el cual las moles totales de sustrato y las moles de titulante agregado, guardan la misma relación que los coeficientes estequiométricos de la ecuación química de titulación. En otras palabras, los equivalentes totales de sustrato y los de titulante agregados, de acuerdo a la ecuación química de titulación, son iguales.

2.13 PUNTO FINAL: El punto final de una titulación es el momento en el cual es posible determinar experimentalmente que la reacción de titulación está en el punto final estequiométrico. Este punto tiene pocas probabilidades de coincidir con el punto de equivalencia, ya que depende de los medios experimentales disponibles para detectarlo.

La detección del punto final puede hacerse por medios visuales o instrumentales.

Cuando se detecta por medios visuales, se utiliza un cambio en el sistema en titulación al llegar al punto de equivalencia o a su vecindad. El cambio puede manifestarse por : cambio de color o aparición de precipitado o fluorescencia.

El cambio de color puede ser debido al sustrato, al titulante, a los productos de la reacción o a la presencia de una sustancia agregada intencionalmente. llamada indicador visual.

Cuando el punto final se detecta por medios instrumentales, se aprovecha el cambio brusco de alguna propiedad del sistema en el punto de equivalencia o en su vecindad, el cual puede ser captado por un instrumento y transformado en una señal visible.

Cuanto más cercano sea el punto final al punto de equivalencia, el error de la titulación será menor.

3.0 INDICACIONES GENERALES

3.1 Tiempo para la realización: se ha calculado se requieren dos sesiones de dos horas para el trabajo experimental, si se cuenta con las sustancias, equipo necesario, y se han hecho los cálculos correspondientes.

- 3.2. Forma de trabajo: Las disoluciones de ácido clorhídrico -- (1.0M) e hidróxido de sodio (saturada y 1.0M), serán preparadas por los alumnos que seleccione el profesor, para que to dos los alumnos del grupo pueden con esas disoluciones preparar las diluciones que utilizarán en el resto de las prác ticas sobre titulaciones ácido-base.

El resto de las disoluciones patrón, serán preparadas por dilución. Estas disoluciones, así como las reguladoras, serán preparadas por cada equipo de cuatro alumnos.

- 3.3 Normas de seguridad. Describir por escrito en forma breve - las normas de seguridad que deben ser observadas en la manipulación de las sustancias utilizadas, en la preparación de sus disoluciones y en el uso del equipo. Entregarlas al -- profesor antes de iniciar el trabajo experimental.

- 3.4 Informe de trabajo: Entregar un informe de trabajo en la fecha indicada por el profesor.

En el informe debe incluirse todo lo solicitado en este manual: registro de datos, gráficas, respuestas a las preguntas planteadas, discusión y conclusiones.

4.0 REQUISITOS

- 4.1 Estudiar los fundamentos teóricos, consultar alguno de los libros recomendados en la bibliografía y revisar los documen tos que acompañan a estos manuales, que permitan resolver sa tisfactoriamente las preguntas propuestas.

- 4.2 Antes de iniciar el trabajo experimental, investigar en las fuentes de información, lo solicitado en los siguientes puntos.

- 4.2.1 ¿En qué consiste una titulación, qué manipulaciones se efectúan y con qué equipo?
 - 4.2.2 Características para que un patrón sea primario.
 - 4.2.3 ¿Qué son las soluciones amortiguadoras del pH y cuáles son algunas de sus aplicaciones?
 - 4.2.4 ¿Cuáles son los pK_i y los intervalos de transición de los indicadores utilizados en esta práctica?
- 4.3 Entregar al profesor por escrito , antes de iniciar el trabajo experimental , el estudio correspondiente a la hipótesis de trabajo (ver inciso 6.0).

5.0 PROBLEMA

En esta práctica se trata de preparar con la mayor exactitud posible, las disoluciones que serán utilizadas en las prácticas siguientes. Para ello se deben seguir las instrucciones de la técnica anotada en el inciso 7.0

La aplicación de una cierta técnica implica el conocimiento de sus principios fundamentales, por ello éstos deben ser entendidos previamente. De esta manera las instrucciones de la técnica tendrán una explicación racional y científica.

Además, como parte muy importante del problema que representa la preparación de disoluciones, se encuentran el uso adecuado del equipo y el conocimiento de las propiedades y características de las sustancias.

Es básico también el trabajar en forma cuidadosa, para que los errores disminuyan y los resultados experimentales sean más exactos.

Finalmente deben observarse las normas de seguridad y así evitar consecuencias irreparables.

6.0 HIPOTESIS

Las hipótesis de trabajo se reducirán a la preevaluación aproximada de los volúmenes de disolución de ácido clorhídrico ≈ 0.1 M e hidróxido de sodio ≈ 0.1 M, que se gastarán en las operaciones de normalización, por gramo de carbonato de sodio y de ftalato ácido de potasio respectivamente. Con estos resultados es posible seleccionar las masas de estos patrones primarios con objeto de no consumir gran cantidad de disoluciones.

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1 MATERIAL

Para todo el grupo

Balanza analítica

Balanza granataria

Estufa

Desecador

1 matraz volumétrico de 1000 ml

1 frasco de polietileno de 1000 ml (o de mayor capacidad), con tapón.

3 frascos de polietileno o vidrio de 1000 ml (o de mayor capacidad), con tapón

1 probeta de 50 ml

Recipientes de vidrio pyrex, de suficiente capacidad para hervir el agua necesaria.

Mecheros, los necesarios

Para cada equipo de 4 alumnos

3 matraces erlenmeyer de 250 ml (o vasos de precipitado

de 250 ml).

- 1 pipeta graduada de 10 ml
- 1 propipeta
- 1 bureta de 50 ml
- 1 pinza de bureta
- 1 soporte de bureta
- 1 frascos de polietileno de 1000 ml (o mayor capacidad) con tapón
- 1 frasco de vidrio o polietileno de 1000 ml (o mayor capacidad), con tapón.
- 2 frascos de polietileno de 100 ml (o de mayor capacidad) con tapón.
- 1 matraz aforado de 1000 ml
- 1 embudo
- 1 frasco lavador(pizeta)
- 1 pipeta volumétrica de 25 ml
- 2 vasos de precipitado de 100 ml
- 2 pesafiltros o frascos medicinales de tamaño y forma similar (en caso de usar frascos medicinales son necesarios dos vidrios de reloj pequeños que sirvan como cubierta)
- 2 agitadores de varilla de vidrio

Para cada alumno

- 1 lentes de protección

7.2 SUSTANCIAS

HCl concentrado comercial
NaOH sólido, libre de carbonatos
 Na_2CO_3 (s) R.A., (patrón primario)
 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (s) R.A. (patrón primario)
 Na_2HPO_4 (s) R.A. (patrón primario)
 KH_2PO_4 (s) R.A. (patrón primario)
 H_3PO_4 concentrado comercial
Etiléndiamina

Indicadores:

Indicador mixto I (azul de timol y rojo de cresol)

Indicador mixto II (verde de bromocresol y amarillo de metilo)

Fenolftaleína

Azul de timol

Agua destilada

Agua destilada hervida

7.3 TECNICA

Antes de iniciar la preparación de las disoluciones, cada equipo de alumnos deberá presentar en forma clara y fundamentada los cálculos necesarios para preparar las siguientes:

Disolución	Sustancia	Concentración	Volumen(ml)
1	HCl	1.0 M	1000
2	NaOH	1.0 M	1000
3	HCl	0.1 M	1000
4	NaOH	0.1 M	1000
5	H ₃ PO ₄	5x10 ⁻² M	1000
6	Etiléndiamina	5x10 ⁻² M	1000
7	Amortiguadora pH ≈ 7		100
8	Amortiguadora pH ≈ 4		100

Las disoluciones 1,2,5 y 6 serán preparadas, para todo el grupo, por los alumnos que el profesor seleccione. Las 3, 4,7 y 8 por cada equipo.

Las disoluciones 3 y 4 , serán preparadas por dilución de 1 y de la 2, para cada equipo de 4 alumnos. El sobrante de la 1 y de la 2, se conservará para utilizarse en prácticas posteriores.

La pureza de los reactivos disponibles, necesaria para hacer los cálculos, deberá consultarse en las etiquetas de los recipientes que los contienen.

La disolución amortiguadora de $\text{pH} \approx 7$, se puede preparar con KH_2PO_4 y Na_2HPO_4 , y la de $\text{pH} \approx 4$ con ftalato ácido de potasio. Consultar en la tabla de disoluciones amortiguadoras estándar, que se encuentra en el apéndice, "EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN TITULOMETRIA ACIDO-BASE"

7.3.1 Preparación de la disolución 1, HCl 1.0 M

Con una probeta limpia y enjuagada con agua destilada, se mide el volumen de HCl concentrado necesario. El valor aproximado es de 90 ml , si se trata del ácido comercial común (35 % en peso, densidad 1.18 g/ml y normalidad 11.3). Este volumen se vierte en el matraz volumétrico de 1000 ml, que contenga un poco de agua destilada, el resto del agua se agrega en fracciones y se mezcla bien por repetidas inversiones o agitaciones del matraz. Se completa con agua destilada al aforo.

Al manipular el HCl deben tenerse las precauciones que las normas de seguridad indican :uso de lentes protectores, operaciones en la campana, no aspiración de los vapores que son tóxicos e irritantes, etcétera.

Ya que la disolución preparada será diluida y norma

lizada posteriormente, en lugar de un matraz volumétrico, puede utilizarse la probeta para medir el agua destilada.

La disolución preparada se guarda en uno de los frascos, al que se le debe colocar una etiqueta de identificación en la que se anotará la concentración aproximada, la fecha y el nombre o nombres de los operadores que la prepararon.

7.3.2 Preparación de la disolución 2 , NaOH 1.0 M

Todas las disoluciones y diluciones de NaOH para la titulometría ácido base, deben hacerse con agua destilada recién hervida y fría, libre de CO_2 , por lo tanto el agua una vez hervida debe conservarse tapada y evitar lo más posible su contacto con el aire.

El hidróxido de sodio sólido, no es un reactivo puro, generalmente contiene una cierta cantidad de Na_2CO_3 y H_2O . La presencia de carbonato representa problemas, cuando se utilizan algunos indicadores, por lo que se hace necesario eliminarlo más posible el carbonato antes de preparar las disoluciones para titulometría.

Una de las formas para eliminar el carbonato consiste en preparar una disolución saturada de NaOH (aproximadamente masas iguales de agua y NaOH) con las lentes de sosa previamente enjuagadas con un poco de agua destilada, lo que permite eliminar el carbonato formado en la superficie.

El carbonato de sodio es insoluble en la disolución saturada. Esta propiedad permite su separación de la disolución.

Para preparar la disolución 1.0 M, se toma con una pipeta, utilizando una propipeta para succionar la disolución sobre

nadante, o se filtra através de un filtro de asbesto.

Para preparar un litro de disolución 1.0 M, se requieren aproximadamente, 82 g de reactivo(\approx 55 ml), estos deben pesarse en una balanza granataria.

Debe tenerse cuidado al manipular el hidróxido de sodio, recuérdese que es muy corrosivo.

En un matraz volumétrico de 1000 ml, se colocan 55 ml de la disolución saturada (puede emplearse un embudo). Se adiciona poco a poco agua destilada hervida y fría, agitando hasta llegar a la marca del volumen. Vaciar rápidamente la disolución a un frasco de polietileno. Si esta disolución se deja permanecer en el matraz, como todas las disoluciones de NaOH, tenderá a pegar fuertemente el tapón esmerilado, y solo podrá abrirse si se rompe.

Al igual que para el HCl 1.0 M, no es indispensable utilizar el matraz volumétrico, las mediciones de volumen pueden hacerse con probeta.

Al frasco de almacenamiento se le coloca una etiqueta de identificación similar a las de los otros frascos.

7.3.3 Preparación de las disoluciones 3 y 4, HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M

Estas disoluciones se preparan por dilución de la número 1 y de la 2. Los volúmenes pueden ser medidos con probeta, y las diluciones preparadas en matraz volumétrico de 1000 ml.

Guardar el sobrante de las disoluciones 1 y 2

Guardar la disolución de NaOH 0.1 M en un frasco de polietileno, el usado para el HCl puede ser de vidrio. Poner la etiqueta de identificación de igual forma que en las disoluciones anteriores.

Posteriormente se darán las instrucciones para la normalización.

7.3.4 Preparación de la disolución 5, H_3PO_4 5×10^{-2} M.

Esta disolución se prepara a partir de H_3PO_4 comercial común, cuyas características son : 85 % en peso , densidad 1.69 g/ml y molaridad 13.7. Estas características deben ser corroboradas o corregidas de acuerdo a los reactivos disponibles en el laboratorio.

La masa calculada de la disolución concentrada de H_3PO_4 , se pesa, utilizando una balanza granataria, en un vaso de precipitado limpio.

Una vez pesado el H_3PO_4 , se le agregan 100 ml de agua destilada y se pasan al matraz aforado de 1000 ml , con ayuda de un embudo. El vaso se enjuaga con pequeñas porciones de agua destilada, las cuales se incorporan a la disolución del matraz. Al mismo tiempo se debe agitar para homogeneizar la disolución. A continuación se completa con agua destilada hasta el aforo. La disolución preparada , se guarda en uno de los frascos y como en los casos anteriores se le coloca una etiqueta de identificación.

7.3.5 Preparación de la disolución de etiléndiamina 5×10^{-2} M ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$).

La etiléndiamina es un líquido incoloro con una densidad igual a 0.898 g/ml , que emite vapores por volatilización.

Se recomienda cuidado en su manejo, ya que es corrosiva como el hidróxido de sodio.

Pesar en la balanza analítica, en un vaso de 100 ml, limpio y seco, la cantidad necesaria del reactivo.

Transferir esta cantidad al matraz de 1000 ml, en forma similar al ácido fosfórico, completar al aforo y guardar la disolución en un frasco, teniendo cuidado de colocar la etiqueta de identificación.

7.3.6 Preparación de la disolución amortiguadora de pH \approx 7

El agua destilada utilizada en esta disolución debe ser hervida y fría, libre de CO_2 , ya que el pH puede alterarse por la presencia de este gas.

Los reactivos utilizados son: KH_2PO_4 y Na_2HPO_4 (secado previamente durante dos horas en la estufa entre 110-130°C). Antes de pesar, dejar enfriar en un desecador. Pesar los reactivos en la balanza analítica, en sendos vasos de 100 ml, limpios y secos. Las masas deberán ser las obtenidas en los cálculos.

Disolver los sólidos en sus vasos con pequeños volúmenes de agua, con objeto de no rebasar el contenido del matraz volumétrico de 100 ml. Al pasar las disoluciones al matraz volumétrico puede usarse un embudo. Los vasos de precipitado se enjuagan con pequeños volúmenes de agua destilada hervida, la que se incorpora a la disolución en el matraz aforado. Guardar la disolución en un frasco de polietileno limpio y seco, y colocar la etiqueta de identificación.

Conservar esta disolución tapada, el contacto con el aire la altera (CO_2). Esta disolución se usará en la calibración del pHmetro.

7.3.7 Preparación de la disolución amortiguadora de pH = 4

En esta disolución no es necesario utilizar agua destilada hervida.

El reactivo utilizado es el $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, ftalato ácido de potasio, el cual deberá secarse previamente en la estufa a una temperatura menor de 130°C . Antes de pesar, dejar enfriar en un desecador. Pesar la masa de reactivo en la balanza analítica, en un vaso de precipitado de 100 ml, limpio y seco, transferirla a un matraz aforado de 100 ml, en forma similar a la otra disolución amortiguadora.

Guardar la disolución en un frasco de polietileno y colocarle su etiqueta de identificación.

La duración en buenas condiciones de esta disolución, es de 5 a 6 semanas.

7.3.8 Normalización de la disolución aproximadamente 0.1 M de HCl.

Revisar en los fundamentos teóricos, los conceptos: normalización, disolución patrón y patrón primario.

La disolución de HCl preparada por dilución tiene una concentración aproximada, y será en la operación de normalización en la cual se conozca su concentración real, afectada ciertamente de una incertidumbre, ya que es el resultado de una medición' (Ver en el apéndice' LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES", los conceptos de error e incertidumbre, y los errores que pueden cometerse en una titulación ácido-base, por la disolución patrón).

La técnica seleccionada aquí para la normalización de la disolución de HCl es la que utiliza la reacción de titulación

entre el HCl y el carbonato de sodio, éste debe ser un patrón primario, el carbonato de sodio R.A., tiene 99.95% de pureza, por lo que llena este requisito.

El carbonato de sodio es higroscópico, por lo que debe secarse previamente por una hora en la estufa, entre 260-270°C, cuidando de no pasar de 270°C ya que el reactivo empieza a perder CO₂. Antes de pesar debe permitirse que el reactivo se enfríe en un desecador.

Con la muestra seca y a temperatura ambiente, se pesan tres muestras de aproximadamente 0.2 g, y se colocan en sendos matraces erlenmeyer o en vasos de precipitado de 250 ml. La operación de pesar debe hacerse lo más rápidamente posible y pueden seguirse dos procedimientos: pesar directamente en los matraces o vasos, los cuales deberán estar además de limpios, secos, o hacer la pesada por diferencia.

Esta segunda forma de pesar se hace de la siguiente manera:

- se pesa el carbonato de sodio que se puso a secar, en el recipiente que lo contiene, el cual puede ser un pesafiltro o un frasco de vidrio similar, cubierto con un pequeño vidrio de reloj.
- se anota la lectura de la escala de la balanza.
- se toma el pesafiltro o frasco con unas pinzas adecuadas, de tal manera de no tocar con las manos el recipiente, y se destapa con ayuda de un papel para evitar tocar con las manos directamente el tapón.
- se vacía un poco del carbonato de sodio en uno de los matraces, que corresponda aproximadamente a 0.2 g

- se tapa nuevamente el pesafiltro o el frasco, y se pesa por segunda ocasión. Se anota la lectura de la escala de la balanza (pesada por diferencia).
- se vuelve a repetir la operación para las dos muestras restantes.

El peso de las muestras no necesita ser exactamente igual a 0.2 g , puede ser aproximado , pero eso sí conocido hasta 0.1 mg.

Cada vez que se haga una pesada, repetir dos veces la lectura, con objeto de hacer un promedio y tener una mejor apreciación. Para hacer estas dos lecturas, se quita el disparo de la balanza y se vuelve a disparar.

Para cada muestra pesada se sugiere se hagan los registros de datos como se muestra en la sección 8.0

Una vez pesadas las muestras , se les agrega de 50 a 60 ml de agua destilada para disolver el carbonato, dos o tres gotas del indicador mixto I, constituido por rojo de cresol y azul de timol, y se anota el cambio de color observado.

Se toma una de las muestras y se titula con el HCl que se va a normalizar, y que estará en la bureta (ver apéndice de esta práctica). Agregar el titulante hasta observar el cambio de color, anotarlo, y registrar el volumen observado. Este cambio corresponde a un primer punto de equivalencia. Agregar a la misma muestra dos o tres gotas del indicador mixto II, registrar el color y continuar agregando titulante hasta observar un nuevo cambio de color, registrarlo y anotar el volumen de titulante.

Registrar los datos de acuerdo a lo indicado en la sección 8.0

Repetir las mismas operaciones para las muestras restantes.

7.3.9 Normalización de la disolución aproximadamente 0.1 M de NaOH

La disolución de NaOH, preparada por dilución, tiene una concentración aproximada y como en el caso de la del ácido clorhídrico, debe ser normalizada.

La técnica seleccionada aquí es la que utiliza como patrón primario al ftalato ácido de potasio, y como indicadores al azul de timol o a la fenolftaleína.

El ftalato ácido de potasio es poco higroscópico, sin embargo, la parte que se va a utilizar para tomar las muestras, debe conservarse en el desecador, o secarse en una estufa a 120°C y dejar enfriar en un desecador antes de pesar.

Se pesan tres muestras de aproximadamente 0.6-0.8 g, con una precisión de 0.1 mg. Las operaciones de pesada y su registro pueden hacerse en forma similar a las descritas para el carbonato de sodio.

A las muestras ya pesadas, se les agrega de 50 a 60 ml de agua HERVIDA, puede calentarse un poco para ayudar a la disolución, se agregan 2 a 3 gotas del indicador, azul de timol o fenolftaleína, y se titula con la solución de NaOH que deberá estar en la bureta.

Los volúmenes, cambios de color, y otros datos, se anotarán como se sugiere en la sección 8.0

7.3.10 Comparación de las disoluciones normalizadas de NaOH y HCl 0.1 M

Esta comparación se realiza con objeto de contrastar los re-

sultados obtenidos con los patrones primarios, carbonato de sodio y ftalato ácido de potasio.

Una de las formas de proceder, es medir con la bureta , dos muestras de 25 ml de la disolución de ácido clorhídrico; agregarles un poco de agua destilada HERVIDA (25 a 30 ml) y titular con la disolución de hidróxido de sodio , en presencia de algún indicador visual , como fenolftaleína o azul de timol. Esta operación requiere hacer las dos normalizaciones a la vez, por lo tanto se necesitan dos buretas, pero a cambio de ello las operaciones de normalización son más rápidas. Naturalmente que las muestras de HCl también pueden ser medidas con una pipeta volumétrica.

Recuérdese que la disolución de sosa debe tener el menor contacto posible con el aire.

Registrar los datos de acuerdo a la sección 8.0

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

El registro de los resultados experimentales , así como observaciones adicionales y cálculos, deberán ser hechos en el cuaderno o libreta de laboratorio que se seleccione para ello. Un registro de esta naturaleza, en el que se especifique fecha, actividades, planes de trabajo y reflexiones, es muy importante desde el punto de vista formativo para el futuro profesionista o investigador.

En esta práctica deberán anotarse en el cuaderno , en forma ordenada y clara, todos los resultados de las operaciones de pesar, medir volúmenes, cambio de los indicadores, etcétera, para que cualquier persona que lo revise pueda comprenderlo sin dificultad.

Se sugiere se utilicen los registros como los que aquí se incluyen.

PESADA DIRECTA EN LOS MATRACES

No de la muestra	1	2	3
	Lecturas en gramos	Lecturas en gramos	Lecturas en gramos
Peso del matraz vacio	1a _____ 2a _____ Promedio _____	1a _____ 2a _____ Promedio _____	1a _____ 2a _____ Promedio _____
Peso del matraz con muestra	1a _____ 2a _____ Promedio _____	1a _____ 2a _____ Promedio _____	1a _____ 2a _____ Promedio _____
Peso de la muestra	_____	_____	_____
Moles de carbonato	_____	_____	_____

Masa molar del carbonato de sodio, $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105.99 \text{ g mol}^{-1}$

PESADA POR DIFERENCIA

1a Pesada	2a Pesada	3a Pesada	4a Pesada
Lecturas en gramos 1a _____ 2a _____ Prom ₁ _____	Lecturas en gramos 1a _____ 2a _____ Prom ₂ _____	Lecturas en gramos 1a _____ 2a _____ Prom ₃ _____	Lecturas en gramos 1a _____ 2a _____ Prom ₄ _____
Peso de la muestra	MUESTRA 1 Prom ₁ - Prom ₂ _____	MUESTRA 2 Prom ₂ - Prom ₃ _____	MUESTRA 3 Prom ₃ - Prom ₄ _____

Las pesadas aquí consideradas, son "pesadas independientes". En cada una de ellas debe ajustarse el cero de la balanza, volver a colocar el objeto a pesar, utilizar las pesas patrón correspondientes, y leer nuevamente el vernier. Todo esto se recomienda se realice, sobre todo para alumnos principiantes, ya que es una forma de corregir las equivocaciones.

REGISTRO DE LOS VOLUMENES

MUESTRA	1	2	3
Peso de la muestra(g)			
Volumen de HCl(ml) 1er P. de equiv.			
Volumen de HCl(ml) 2o P. de equiv.			
Molaridad calculada con el 1er P. de equiv.			
Molaridad calculada con el 2o P. de equiv.			
Molaridad promedio 1er P. de equivalencia _____			
Molaridad promedio 2o P. de equivalencia _____			

Anotar todos los cálculos necesarios para obtener los resultados solicitados.

DESVIACION ESTANDAR SOBRE LA MOLARIDAD

(Consultar el apéndice sobre " LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES")

$$S_{1er P.eq.} = \text{-----} \quad S_{2oP.eq.} = \text{-----}$$

Intervalo de confianza sobre la molaridad

$$1er P.eq. = \text{-----} \quad 2o P. eq. = \text{-----}$$

Molaridad expresada con su intervalo de confianza:

1er P. de eq. = _____

2o P. de eq. = _____

Hacer lo mismo para la disolución de NaOH , y además calcular el porcentaje en peso de HCl y de NaOH en las disoluciones normalizadas.

REGISTRO DE LOS INDICADORES

Indicador	pKi	Intervalo de transición	Color ácido	Color básico	Color en punto final
Azul de timol					
Rojo de cresol					
Indicador mixto I					
Verde de bromocresol					
Amarillo de metilo					
Indicador mixto II					
Fenolftaleína					

No olvidar , una vez obtenidos los resultados de las concentraciones colocar en los frascos de almacenamiento las etiquetas de identificación, con la fecha, molaridad con intervalo de confianza, composición en % en peso, nombre de los operadores y temperatura.

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

El alumno discutirá y registrará por escrito el por qué sus resultados están o no de acuerdo con las hipótesis.

10.0 CUESTIONARIO

- 10.1 Escribir las ecuaciones químicas correspondientes a cada titulación.
- 10.2 Hacer los cálculos del pH teórico en cada punto de equivalencia. Tómese en cuenta el volumen en cada punto de equivalencia (volumen original en que se disolvió la muestra, más el volumen de titulante agregado)
- 10.3 Especificar cuáles son las especies existentes en cada punto de equivalencia.
- 10.4 Calcular el pH teórico de las disoluciones de HCl y NaOH normalizadas.
- 10.5 Contrastar los resultados de las normalizaciones con los resultados del procedimiento de comparación efectuado en 7.3.10. Registrarlo por escrito.
- 10.6Cuál es la forma en que funcionan los indicadores mixtos, (Consultar apéndices sobre "INDICADORES ACIDO BASE" y "LUZ Y COLOR") , y cuáles son sus ventajas.

11.0 BIBLIOGRAFIA

- (1) IUPAC .Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules 1977. Pergamon Press U.S.A. 1978
- (2) QUERE ALAIN. Manual de Prácticas de Química Analítica II. Facultad de Química. UNAM. 1982.
- (3) SHUGAR AND SHUGAR. "Chemical Technicians' Ready Reference Handbook" McGraw-Hill Book Co .U.S.A., 1981
- (4) VOGEL ARTHUR., "Textbook of Quantitative Analysis", Revised by J. Basset et Al. Ed. Longman London and New York. Inglaterra. 1978
- (5) APENDICES

"INDICADORES ACIDO BASE"

"LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES"

"EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO BASE"

"LUZ Y COLOR"

APENDICE DE LA PRACTICA "PREPARACION DE DISOLUCIONES PARA TITULACIONES ACIDO-BASE"

LA REACCION DE TITULACION Y LAS CONDICIONES EN QUE DEBE EFECTUARSE.

1. La reacción debe poder ser representada por una ecuación química única y específica.
2. La reacción entre el sustrato por determinar y el titulante, debe ser rápida.
3. La sustancia por determinar debe reaccionar estequiométricamente con el titulante y la cuantitatividad de la reacción debe ser grande.
4. No deben ocurrir reacciones sucesivas o laterales. (*)
5. No debe haber en la solución que contiene al sustrato, otras especies que reaccionen con el titulante, es decir la reacción de titulación debe ser selectiva.
6. Debe existir un método para determinar el punto final.
7. Debe haber un cambio detectable y brusco de alguna propiedad física o físicoquímica en el punto de equivalencia.
8. Debe disponerse de una disolución patrón confiable, de concentración conocida y adecuada a las necesidades de las muestras por determinar.
9. Debe disponerse de material volumétrico correctamente calibrado.
10. El sustrato y el titulante deben ser estables en las condiciones en que se efectúa la titulación.

ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION DE TITULACION.

Si un sustrato "S", de concentración C_s y cantidad de materia $n[S]_0$ desconocidas, contenido en un volumen $V_s(l)$, reacciona con un titulante "T", de concentración conocida C_t , del cual se consume un volumen $V_t(l)$ hasta el punto de equivalencia, y si la reacción de titu

(*) En algunos casos pueden ocurrir, siempre y cuando no modifiquen la relación estequiométrica de la reacción de titulación.

lación corresponde a la siguiente ecuación, se tiene el balance de materia:

	sS	+	tT	⇌	pP
moles iniciales de sustrato	$C_s V_s$				
moles adicionales hasta el punto de equivalencia			$C_t V_t$		

C_s (mol/l) , desconocida

$n[S]_0$ (moles), desconocida

V_s (l), puede ser conocido por haberse medido inicialmente, aunque esto no es necesario; por ejemplo, cuando la muestra es una sustancia sólida y se disuelve en un volumen aproximado de disolvente.

M_s (g), si la muestra es sólida, éste es el peso de la muestra, el cual es conocido por pesada.

C_t (mol/l), conocida por ser patrón primario, o por normalización.

V_t (l), conocido, por ser el volumen agregado de titulante, medido con la bureta.

PM_s , peso molecular de la muestra.

$C_s V_s$ = moles iniciales. Este valor es desconocido.

$C_t V_t$ = moles de T necesarias para llegar al punto de equivalencia. Este valor es conocido por cálculo.

Con estos valores y las proporciones estequiométricas de la ecuación

química, puede escribirse:

$$C_s V_s = C_t V_t \text{ (s/t) = moles de "S" en la muestra}$$

Si V_s fuera conocido, es posible calcular C_s :

$$C_s = \frac{C_t V_t}{V_s} \text{ (s/t) = moles de "S" /litro}$$

Para muestras sólidas, no es necesario conocer V_s , pero si se conoce M_s , pueden calcularse las moles de "S" por gramo de muestra:

$$\frac{C_t V_t}{M_s} \text{ (s/t) = moles de "S"/gramo de muestra}$$

Y si se conoce el peso molecular de "S", se pueden calcular los gramos de "S" por gramo de muestra o el tanto por ciento.

$$\frac{PM_s C_t V_t}{M_s} \text{ (s/t) = gramos de "S"/gramo de muestra}$$

$$\frac{PM_s C_t V_t}{M_s} \text{ (s/t) x 100 = \% en peso de "S" en la muestra}$$

PREPARACION Y USO DE LA BURETA.

La bureta, lo mismo que cualquier material volumétrico, debe estar bien calibrada y limpia (Ver apéndice sobre "CALIBRACION DE MATERIAL VOLUMETRICO DE VIDRIO").

Para colocar las disoluciones en la bureta limpia, se extráe un volumen de la disolución del frasco de almacenamiento, previamente agitada para

homogeneizarla, y se coloca en un vaso de precipitado limpio y seco. En caso de no estar seco, se le enjuaga con pequeños volúmenes de disolución.

Con ayuda de un embudo, se adicionan a la bureta , pequeños volúmenes de disolución , con los cuales se enjuaga. La disolución de enjuague se desecha, haciéndola pasar por la llave de la bureta, con objeto de enjuagarla también. Esta operación se realiza para que la disolución titulante no sufra diluciones.

Una vez enjuagada la bureta, se llena hasta más arriba de su marca superior y se coloca por medio de las pinzas en el soporte. La llave se abre en forma rápida y por pocos segundos, en varias ocasiones, con objeto de expulsar el aire atrapado en el conducto de la llave. A continuación, se ajusta el menisco inferior en la marca cero de la escala, con la mayor exactitud posible, evitando el error de paralaje. Se recomienda se consulte el apéndice sobre calibración antes mencionado, en lo que concierne a la bureta y sus especificaciones en cuanto a tiempos de drene y lectura.

La bureta para ser correctamente usada, debe estar cerca del recipiente en donde se encuentra el sustrato, para evitar salpicaduras. (Consultar el apéndice , "LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES", Errores que pueden cometerse en una titulación ácido-base).

La llave de la bureta debe manipularse con la mano izquierda y el recipiente con el sustrato se sostiene y agita con la mano derecha (*). En caso de usar un vaso de precipitado en lugar de un matraz erlenmeyer, la agitación se realiza por medio de una varilla de vidrio tomada con la mano derecha. La agitación también puede realizarse con un agitador magnético y una barra magnética dentro de la disolución.

(*). En general estas instrucciones se encuentran en las fuentes de información, pero no significan que no existan otras formas de manipulación del equipo.

Al inicio , el titulante se adiciona en volúmenes de 1 ml o más, y cuando se está cerca del punto final (lo que se puede apreciar porque al caer una gota de titulante el cambio local del color tarda más tiempo en desaparecer o la lectura del pHmetro así lo indica), el titulante se agrega gota a gota sin dejar de agitar.

Por lo que respecta a la lectura de la escala, consultar en el documento sobre "LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES", Incertidumbre por la lectura de la escala de los instrumentos.

Cuando se terminan las operaciones de titulación, el titulante que quedó en la bureta y en el vaso en que se tienen restos de disolución patrón, debe DESECHARSE. Consultar en el apéndice antes mencionado lo relativo a errores en las titulaciones.

PRACTICA No 1

PREPARACION DE DISOLUCIONES PARA TITULACIONES ACIDO-BASE

MANUAL DEL MAESTRO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA

1.0 OBJETIVOS

Los objetivos considerados en el manual del alumno, no comprenden ni adquisición de hábitos, ni habilidades, ni actitudes, ya que en la introducción general a estas prácticas se especifican los que se pretende alcancen a lo largo del trabajo experimental

En esta práctica, los alumnos iniciarán formalmente la manipulación de equipo volumétrico, por lo que aprenderán a utilizarlo y limpiarlo en forma adecuada.

No obstante que el objetivo 1.2, acerca de la normalización, se presenta en forma tan escueta, se intenta que el alumno no solamente informe el valor de la concentración, sino que ésta se dé con un intervalo de confianza. Con esto el alumno se percatará o reforzará su conocimiento acerca de que los resultados experimentales no son absolutos, sino que están afectados de una incertidumbre.

De acuerdo al contenido de la práctica, ésta puede servir como base a otra, sobre determinación de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, o mezclas compatibles de ellos, sin que sea necesario aumentar los fundamentos teóricos y las informaciones de los apéndices, por lo tanto como complemento podrían proponérsele al alumno las alternativas que representan las determinaciones mencionadas.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

En esta parte se trató de proporcionarle al alumno, el conjunto de conceptos utilizados en titulometría, que no resultan muy claros en una gran parte de la literatura analítica. Se tomaron principalmente los conceptos aceptados por la IUPAC, pero adecuados de tal forma de hacerlos más claros.

En el apéndice de esta práctica y en los apéndices generales que se incluyen en este trabajo, se encuentra información complementaria.

3.0 INDICACIONES GENERALES

- 3.1 Tiempo para la realización: El cálculo del tiempo depende de la capacidad de organización tanto del profesor como de los alumnos.

En la primera reunión, antes de iniciar el trabajo experimental, los manuales correspondientes, y la información complementaria, deben ser entregados al alumno, junto con indicaciones de leer y preparar todo lo necesario para la primera práctica, esto es:

- estudiar el apoyo teórico necesario
 - tener el material requerido listo para usarse
 - realizar los cálculos solicitados
 - hervir el agua para la preparación de las disoluciones (esto consume tiempo).
- etcétera.

Realmente esto corresponde a organizar el trabajo. De esta manera en la primera sesión para realizar la práctica, se pueden preparar las disoluciones, y en la segunda hacer la normalización.

- 3.2 Forma de trabajo: En este punto se propone una forma de proceder, pero el profesor puede seleccionar otra mejor, si dispone de ella. Se propone que las disoluciones de etiléndiamina y ácido fosfórico, sean preparadas para todo el grupo y así evitar el hacer muchas pesadas en la balanza analítica. En el caso del ácido fosfórico, usar balanza gravimétrica.

3.3 Normas de seguridad

En la preparación de las disoluciones de esta práctica deben observarse las reglas de seguridad relacionadas con la manipulación de las sustancias y del equipo, principalmente el de vidrio. El no obedecer las reglas puede conducir a accidentes originados por contacto, ingestión o inhalación de especies químicas agresivas, o por una manipulación descuidada del equipo de vidrio, que al romperse cause daños físicos en él o los observadores.

Con objeto de prevenir accidentes, los laboratorios deben estar planeados con un buen sistema de seguridad general, que como mínimo tenga salidas de emergencia, regaderas de seguridad, extracción eficiente de gases y extinguidores de fuego. Además, el alumno debe tener entre su equipo de laboratorio, bata, lentes de seguridad y guantes protectores de hule.

El uso adecuado del equipo de seguridad debe complementarse con la observancia de ciertas acciones, entre las que se pueden mencionar como más importantes:

- no utilizar equipo de laboratorio como recipiente para beber o ingerir alimentos.
- lavarse las manos periódicamente, sobre todo antes de ingerir alimentos.
- no fumar en el laboratorio, ya que pueden provocarse incendios o aspirar polvo químico vaporizado por el calor de la combustión.
- no ingerir alimentos en el laboratorio, ya que pueden contaminarse con reactivos, los cuales en mayor o menor grado son tóxicos.

- no trabajar sólo en el laboratorio, ya que si suceden accidentes no habrá persona que auxilie.
- tener cuidado al manipular material de vidrio; y en el caso de hacer cortes en él utilizar los anteojos de seguridad y, en caso necesario, guantes de lona.
- manipular con cuidado los ácidos, ya que es frecuente encontrarlos en la superficie exterior de los recipientes en que se guardan, a causa de escurrimiento provocado por descuido.
- nunca oler una sustancia directamente, puede resultar muy peligroso. En caso necesario atraer hacia la nariz los vapores, con pequeños movimientos de la mano.
- en caso de sustancias que desprendan vapores, manipularlas -- siempre bajo una campana de extracción y nunca dejar destapados los recipientes que las contienen.

ATENCIÓN. En el caso de que suceda un accidente, se deben realizar las acciones de emergencia recomendadas, para lo cual se sugiere que en el laboratorio exista un manual de primeros auxilios.

no debe olvidarse que las decisiones importantes solamente pueden ser tomadas por los servicios médicos.

Las sustancias utilizadas en esta práctica, son: ácido clorhídrico, ácido fosfórico, hidróxido de sodio, fosfato monobásico y dibásico de sodio, ftalato ácido de potasio, etiléndiamina, carbonato de sodio e indicadores ácido-base. En lo que concierne a estos últimos, son ácidos y bases muy débiles con poca

acción tóxica que, además se utilizan en poca cantidad y baja concentración, por lo que no se mencionarán en forma específica. Sin embargo, se recomienda que no tengan contacto con la piel pues algunos tienen propiedades carcinogénicas.

ACIDO CLORHIDRICO. Se trata de un ácido corrosivo que en forma concentrada desprende vapores, por lo que su manipulación debe hacerse bajo una campana de extracción. Cuando el contacto con vapores es prolongado, debe usarse mascarilla de protección.

Contacto externo. Si el contacto es con la piel, ésta debe lavarse en forma abundante con agua corriente.

Si cae sobre la ropa, dependerá de la cantidad de ácido el quitar la ropa contaminada, usar las regaderas de emergencia, lavar localmente o utilizar agentes neutralizantes adecuados, como NaHCO_3 (sobre la ropa, NUNCA en la piel). No debe ponerse sobre la piel, ni antes ni después del lavado, sustancias aceitosas, pastas neutralizantes o pomadas, a menos que los servicios médicos lo indiquen.

Inhalación. Cuando accidentalmente se inhalan vapores en pequeña cantidad, se recomienda retirarse del lugar contaminado y respirar aire fresco. Si la inhalación es de importancia, debe recurrirse a los servicios médicos.

Ingestión. Puesto que la ingestión en el laboratorio solamente podría deberse a un descuido por el uso inadecuado del equipo, se sugiere utilizar una propipeta para absorber el ácido en las pipetas.

En caso de ingerirse:

- no debe inducirse el vómito
- no debe ingerirse NaHCO_3 o Na_2CO_3

- puede darse a tomar gel de hidróxido de aluminio o leche de magnesia en grandes cantidades, y continuar con leche o clara de huevo batida con agua.

Contacto con los ojos. En esta situación, los dos ojos deberán irrigarse abundantemente con agua, de preferencia tibia. Debe estar seguro que el agua penetre y lave las superficies bajo los párpados. El lavado debe prolongarse durante 15 minutos y recurrir a los servicios médicos en cuanto sea posible.

ACIDO FOSFORICO. El ácido fosfórico es una sustancia corrosiva como todos los ácidos. Sus soluciones concentradas irritan la piel, mucosas y membranas.

Contacto externo, ingestión y contacto con los ojos, consultarlo en lo anotado para ácido clorhídrico.

HIDROXIDO DE SODIO. Esta sustancia es caústica, en contacto con los tejidos (piel, mucosas, etc.) los corroe y puede dejar cicatrices perennes con encogimiento de la piel. Al ingerirse puede llegar a producir vómito, postración y colapso.

Si se inhala en polvo o niebla concentrada puede causar daño en el tracto respiratorio.

i Cuidado !, muchos artículos para limpieza de hornos utilizadas en el hogar contienen NaOH tanto los que se usan como niebla (spray), como los que se aplican en forma de solución.

Contacto externo. Si el contacto es con la piel, debe lavarse en forma abundante con agua corriente durante 15 minutos aproximadamente. Quitar la ropa contaminada incluyendo zapatos, relojes y adornos de joyería. No poner sobre la piel aceites u otros productos a menos que lo indiquen los servicios médicos.

Ingestión. Como la ingestión en el laboratorio puede suceder al tomar muestras con pipeta, se recomienda el uso de la propipeta.

En el caso de ingestión:

- no debe inducirse el vómito
- hacer ingerir grandes cantidades de ácido acético diluido al 1%, que corresponde a vinagre diluido 1:4, o ácido cítrico al 1% o jugo de limón. Proseguir con leche o clara de huevo batida con agua.
- no debe intentarse hacer evacuación del estómago.

Contacto con los ojos. Consultar lo anotado para ácido clorhídrico.

FOSFATOS DE SODIO. (NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4). No existe información sobre alta toxicidad.

La forma anhidra del Na_2HPO_4 , provoca irritación en piel y mucosas, si se ingiere tiene acción purgante.

Por lo que respecta al NaH_2PO_4 , no se le considera tóxico. Sin embargo en caso de una ingestión importante de estas sustancias, se recomienda beber mucha agua o leche siendo preferible la primera a la segunda.

FTALATO ACIDO DE POTASIO. No existe información sobre alta toxicidad. En caso de ingestión, se recomienda beber mucha agua o leche, siendo preferible la primera a la segunda.

ETILENDIAMINA. Es una sustancia de naturaleza caústica, por lo que provoca lesiones similares al hidróxido de sodio. Emite vapores irritantes a temperatura ambiente, por lo que debe evitarse su inhalación.

En caso de accidentarse con esta sustancia, consultar lo referente a hidróxido de sodio.

CARBONATO DE SODIO. Se trata de una sustancia con propiedades caústicas menos severas que las del hidróxido de sodio. Consultar lo referente a hidróxido de sodio en cuanto a precauciones en su manipulación. Con objeto de percatarse acerca de su acción sobre la piel, recuérdese que es uno de los principales constituyentes de los detergentes.

MATERIAL DE VIDRIO. En caso de daños físicos, cortadas, heridas o trozos de vidrio incrustados, consultar el manual de primeros auxilios y recurrir lo más pronto posible a los servicios médicos.

En el caso de un accidente ocular **¡NO TOCAR LOS OJOS!** , **¡NO INTENTAR REMOVER EL TROZO O TROZOS DE VIDRIO!**. Cubrir el ojo y recurrir inmediatamente a los servicios médicos.

ATENCION. Nunca intentar cortar tubo de vidrio o varilla, o armar equipo con ellos, sin tener puestos los **ANTEOJOS DE SEGURIDAD**. Esta misma precaución debe observarse al manipular sustancias que causen daños oculares al caer sobre los ojos.

- 3.4 Informe de trabajo: Corresponde al profesor señalar las fechas de entrega del informe, así como la presentación y la forma de evaluarlo. Sin embargo, en la Introducción General se dan algunos lineamientos en cuanto a ésto.

4.0 REQUISITOS

- 4.1 El profesor puede dar alguna otra fuente de información no incluida en estos manuales.
- 4.2 Sería conveniente que el profesor en la primera reunión, señalara que la información solicitada en este inciso, sea

entregada en la primera sesión de trabajo experimental.

4.2.1 La información de este punto se encuentra en los fundamentos teóricos y en el apéndice de esta práctica.

4.2.2 Puede investigarse en el libro de Vogel, mencionado en la bibliografía, las características que debe tener un patrón primario, que son:

- 1) Debe poder disponerse de él fácilmente, ser susceptible de purificar, secar (preferiblemente de 110-120°C), y poderse preservar en estado puro. Esto último no es posible para sustancias higroscópicas, por lo cual antes de usarlas es necesario secarlas en la estufa, a veces puede ser suficiente conservar fracciones de ellas en el desecador.
- 2) La sustancia no debe alterarse durante la operación de pesada, ya sea por absorción de humedad, por oxidación o por algún otro tipo de descomposición. Los estándares o patrones primarios, deben mantener su composición sin alterar durante su almacenamiento.
- 3) La cantidad total de impurezas no debe exceder del 0.01% al 0.02% , y debe haber procedimientos por medio de los cuales puedan determinarse.
- 4) Debe poseer un equivalente de alta masa, de tal manera que los errores de pesada puedan ser despreciables. La precisión en una pesada ordinaria es de 0.1-0.2 mg , para tener una exactitud de una parte en 1000 , es necesario emplear muestras que pesen al menos 0.2 g

- 5) La sustancia debe ser fácilmente soluble bajo las condiciones de la experimentación.
- 6) La reacción en que intervenga el patrón primario debe ser estequiométrica y prácticamente instantánea. El error de la titulación en que intervenga debe ser despreciable o fácil de determinar.

4.2.3 ¿Qué son las soluciones amortiguadoras y cuáles son algunas de sus aplicaciones?

Definición:

Una solución AMORTIGUADORA ácido-base, es aquella que posee la propiedad de resistir a los cambios en la concentración del ion hidrógeno, cuando se le adicionan pequeñas cantidades de ácido o de álcali.

Las soluciones amortiguadoras son también llamadas "soluciones reguladoras", "buffer" o "tampón".

Aplicaciones:

Las soluciones amortiguadoras en química analítica, se utilizan para:

- asegurar el progreso adecuado de una reacción, al eliminar H_3O^+ ó OH^- como productos de reacción a medida que se forman,
- controlar el pH durante los procesos de precipitación,
- separación selectiva de especies,

- estandarización de pHmetros.

Además de lo anterior, las soluciones amortiguadoras tienen importancia en los procesos vitales.

4.2.4 Los pK_i y los intervalos de transición se anotarán en el inciso 8.0; sin embargo, el alumno los tiene que presentar ya que es un requisito para que esté conciente de los fenómenos que ocurren.

5.0 PROBLEMA

Ver el manual del alumno.

6.0 HIPOTESIS

Es difícil plantear hipótesis en un tipo de trabajo experimental como el de esta práctica, sin embargo, para conservar el formato, se plantearán hipótesis como en el manual del alumno se anota, acerca de los volúmenes de disoluciones de HCl y NaOH 0.1 M gastados en las normalizaciones.

De acuerdo a la reacción entre HCl y Na_2CO_3 hasta el segundo punto de equivalencia:

	$2 \text{ HCl} + \text{ Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{ H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{ NaCl}$
masa inicial/g	1.0
cant.materia/mol	9.436×10^{-3}
cant.materia/mol hasta el 2o P. de equivalencia	$2 \times 9.436 \times 10^{-3}$

$$V_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}} = 2 \times 9.436 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

MMP-I/12

Si supuestamente , la concentración del HCl fuera 0.1 M, entonces:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{2 \times 9.436 \times 10^{-3}}{0.1} = 1.887 \times 10^{-1} \text{ l}$$

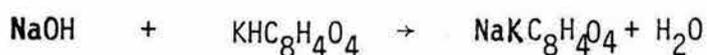
$$V_{\text{HCl}} = 188.7 \text{ ml}$$

Gastar 188.7 ml en normalizaciones usando 1.0 g de carbonato de sodio, significa que en cinco determinaciones de esta naturaleza se terminaría el litro preparado. Por esta razón, se utiliza en lugar de 1.0 g , 0.1 g, con los que se gastaría un volumen aproximado de 19 ml , lo cual ya es razonable.

Por lo tanto la hipótesis sería:

"Para llegar al segundo punto de equivalencia, se gastarán aproximadamente 19 ml de disolución de HCl \approx 0.1 M, para cada muestra de 0.1 g de carbonato de sodio".

En cuanto a la disolución de hidróxido de sodio, la reacción de titulación es:



masa inicial/g

1.0

cantidad de materia/mol

4.899×10^{-3}

cant.materia/mol

hasta el P.de 4.899×10^{-3}

equivalencia

$$V_{\text{NaOH}} M_{\text{NaOH}} = 4.899 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Si supuestamente la concentración del hidróxido de sodio fuera 0.1 M, entonces:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{4.899 \times 10^{-3}}{0.1} = 4.899 \times 10^{-2} \text{ l}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 48.99 \text{ ml}$$

También gastar 48.99 ml, por determinación en la normalización, usando 1.0 g de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, significa consumir mucha disolución, sin embargo, con objeto de que el error sobre el volumen sea menor, se recomienda usar esta masa de patrón primario. Por lo tanto la hipótesis sería:

"Se gastarán \approx 50 ml de disolución de $\text{NaOH} \approx 0.1 \text{ M}$ para cada muestra de 1.0 g de carbonato de sodio puro".

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Consultar el manual del alumno.

Hacer la aclaración a los alumnos que los frascos deben estar perfectamente limpios y tener cierre hermético.

También hacer énfasis en las precauciones que deben tenerse en las manipulaciones de sustancias.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Es útil para el profesor contar con los diagramas logarítmicos de predominancia de especies, para el ácido carbónico y el ácido ftálico. cuyos pK_A son:

$$\text{Acido carbónico : } \text{pK}_A^1 = 10.33 \text{ , } \text{pK}_A^2 = 6.37$$

$$\text{Acido ftálico: } \text{pK}_A^1 = 5.41 \text{ , } \text{pK}_A^2 = 2.95$$

Además de los diagramas logarítmicos es conveniente disponer de

las curvas de titulación de carbonato de sodio y ftalato ácido de potasio, con objeto de localizar en ellas los intervalos de transición de los indicadores, los puntos de equivalencia y otros puntos importantes.

Para calcular la concentración de carbonato de sodio y ftalato ácido de potasio, se supondrá que el volumen de las muestras es de 50 ml y que no se toma en cuenta la dilución al agregar el titulante. De esta manera se tiene:

$$\frac{0.1 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g/mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{1}{0.050 \text{ l}} = 0.0189 \text{ M} \approx 0.02 \text{ M}$$

$$\frac{0.3 \text{ g KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}{204.14 \text{ g/mol KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \times \frac{1}{0.050 \text{ l}} = 0.0294 \text{ M} \approx 0.03 \text{ M}$$

Los diagramas logarítmicos y las curvas de titulación, se trazarán para estas concentraciones.

Las curvas de titulación se trazarán con las ecuaciones generales siguientes:

Para carbonato de sodio 0.02 M:

$$x = \frac{10^{-\text{pH}} + 0.04 - 10^{\text{pH}-14} - \frac{0.02 + (0.04)10^{\text{pH} - \text{pK}_A^1}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_A^1} + 10^{\text{pK}_A^2 - \text{pH}}}}{0.02}$$

$$\text{pK}_A^1 = 10.33 \quad \text{y} \quad \text{pK}_A^2 = 6.37$$

Para ftalato ácido de potasio:

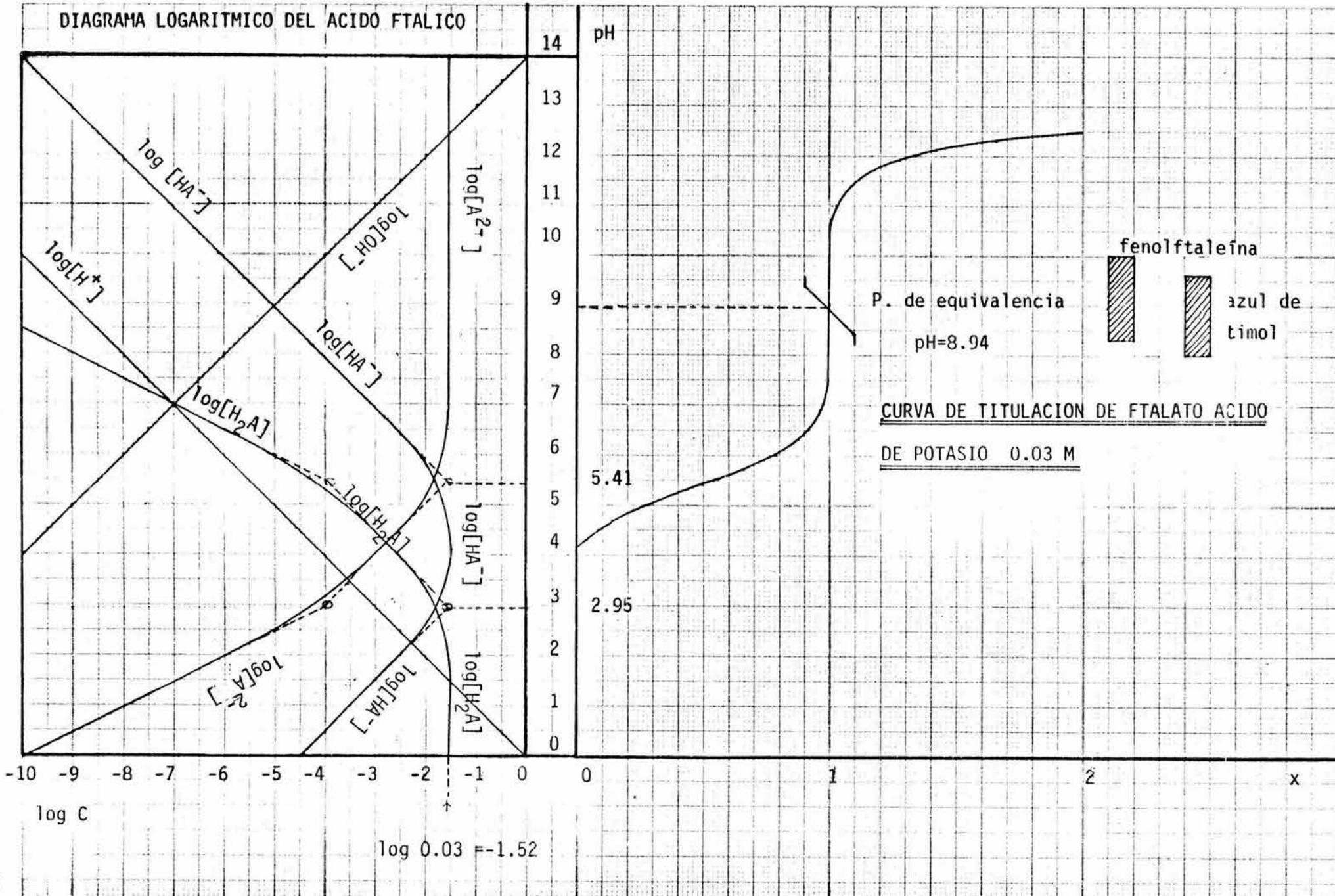
$$x = \frac{-10^{-\text{pH}} - 0.03 + 10^{\text{pH}-14} + \frac{0.03 + (0.06)10^{\text{pH} - \text{pK}_A^1}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_A^1} + 10^{\text{pK}_A^2 - \text{pH}}}}{0.03}$$

11/11/2023

FALTA
PAGINA

48

DIAGRAMA LOGARITMICO DEL ACIDO FTALICO



MMP-1/17

49

$$pK_A^1 = 5.41 \quad \text{y} \quad pK_A^2 = 2.95$$

En los diagramas anexos se incluye junto a las curvas de titulación, los intervalos de transición de los indicadores y los diagramas logarítmicos de predominancia de las especies de los ácidos ftálico y carbónico.

Es fácil en esta forma localizar para cada pH, las concentraciones al equilibrio de las diferentes especies.

También es posible, con las ecuaciones generales, obtener los valores del error de titulación Δr o $\Delta r\%$, el cual se calculará para el valor medio del intervalo de transición. Se sugiere se consulte el apéndice sobre error de titulación.

Para ftalato de potasio:

fenolftaleína (pH=9.15)

$$\Delta r = x-1 = 1.0003-1 = 0.000289$$

$$\Delta r\% = 0.0289 \%$$

azul de timol (pH=8.7)

$$\Delta r = x-1 = 0.9997-1 = -0.000346$$

$$\Delta r\% = -0.0346 \%$$

Conclusión: Con los dos indicadores se tiene un error prácticamente igual, sólo que uno por exceso y otro por defecto. Es lo mismo utilizar uno que otro.

Para carbonato de sodio:

Primer punto de equivalencia.

azul de timol(pH=8.7) $\Delta r = 0.9815 - 1 = -0.0185$ $\Delta r\% = -1.85\%$

Rojo de cresol(pH=8.0) $\Delta r = 1.0182 - 1 = +0.0182$ $\Delta r\% = +1.82\%$

IND.MIXTO I(pH=8.3) $\Delta r = 1.0023 - 1 = +0.0023$ $\Delta r\% = +0.23\%$

Conclusión: El indicador mixto I , además de facilitar la detección del punto final por el cambio de color, el error es menor al $pH_{trans} = 8.3$

Segundo punto de equivalencia.

verde de bromocresol(pH=4.6) $\Delta r = 1.9846 - 2 = -0.0154$ $\Delta r\% = -1.54\%$

amarillo de metilo (pH= 3.45) $\Delta r = 2.0165 - 2 = +0.0165$ $\Delta r\% = +1.65\%$

IND.MIXTO II(pH=4.0) $\Delta r = 2.0008 - 2 = +0.0008$ $\Delta r\% = +0.08\%$

Conclusión: Igual que para el indicador mixto I

En el punto 8.0 , se pide al alumno presente sus resultados tabulados y calcule la desviación estándar, por lo que se anexa un ejemplo para indicar el procedimiento.

REGISTRO DE LOS VOLUMENES

MUESTRA	1	2	3
Peso de la muestra /g	0.2370	0.1876	0.2646
Volumen de HCl /ml 1er P. de equiv.	21.75	17.45	24.25
Volumen de HCl /ml 2o P. de equiv.	43.4	34.8	48.40
Conc./mol l ⁻¹ para el 1er P. de equiv.	0.1028	0.1014	0.1029
Conc./mol l ⁻¹ para el 2o P. de equiv.	0.1031	0.1017	0.1032
Conc./mol l ⁻¹ promedio 1er P. de equivalencia			0.1024
Conc./mol l ⁻¹ promedio 2o P. de equivalencia			0.1027

Anotar todos los cálculos necesarios para obtener los resultados solicitados.

DESVIACION ESTANDAR SOBRE LA CONCENTRACION

(Consultar el apéndice sobre " LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES")

$$S_{1er P.eq.} = \frac{8.4 \times 10^{-4}}{\sqrt{2}} \quad S_{2o P.eq.} = \frac{8.4 \times 10^{-4}}{\sqrt{2}}$$

Intervalo de confianza sobre la concentración

$$1er P.eq. = \frac{0.0021}{\sqrt{2}} \quad 2o P. eq. = \frac{0.0021}{\sqrt{2}}$$

Concentración expresada con su intervalo de confianza:

1er P. de eq. = $0.1024^{\pm} 0.0021$ M 2o P. de eq. = $0.1027^{\pm} 0.0021$

Hacer lo mismo para la disolución de NaOH , y además calcular el porcentaje en peso de HCl y de NaOH en las disoluciones normalizadas.

REGISTRO DE LOS INDICADORES

Indicador	pK _i	Intervalo de transición	Color ácido	Color básico	Color en punto final
Azul de timol	8.9	8-9.6	amarillo	azul	verde
Rojo de cresol	8.2	7.2-8.8	amarillo	rojo	naranja
Indicador mixto I		pH _{trans} = 8.3	amarillo	violeta	gris
Verde de bromocresol	4.7	3.8-5.4	amarillo	azul	verde
Amarillo de metilo	3.3	2.9-4.0	rojo	amarillo	naranja
Indicador mixto II		pH _{trans} = 4.0 ó 4.1	verde amarillento	azul	gris
Fenolftaleína	9.6	8.3-10.0	inoloro	rojo	rosado

No olvidar , una vez obtenidos los resultados de las concentraciones, colocar en los frascos de almacenamiento las etiquetas de identificación, con la fecha, molaridad con intervalo de confianza, composición en % en peso, nombre de los operadores y temperatura.

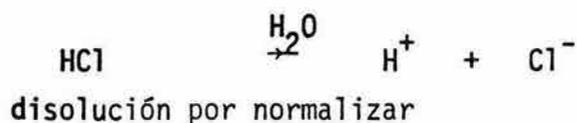
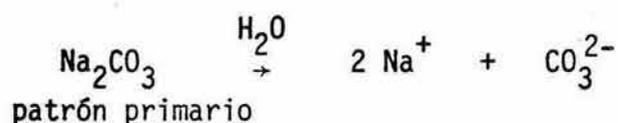
9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

El alumno hará la contrastación correspondiente.

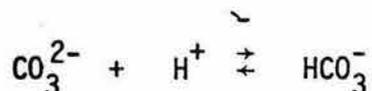
10.0 CUESTIONARIO

10.1 Las ecuaciones de las titulaciones son las siguientes:

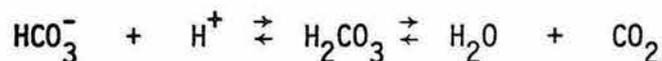
Normalización con carbonato de sodio.



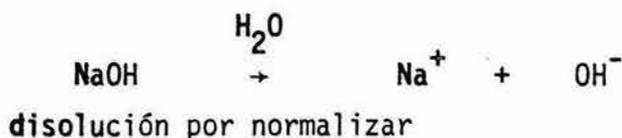
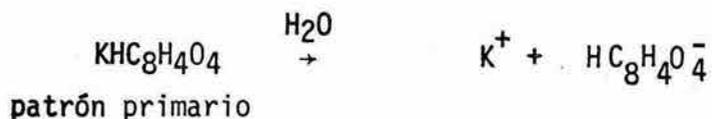
Reacción de titulación hasta el primer punto de equivalencia



Reacción de titulación hasta el segundo punto de equivalencia



Normalización con ftalato ácido de potasio.



Reacción de titulación.



- 10.2 La respuesta a esta pregunta se encuentra en 8.0, tomando en cuenta la ecuación general de las curvas, y los pH están anotados sobre el gráfico. Con las ecuaciones aproximadas, de las cuales dispone el alumno, los valores serían:

Normalización de HCl con Na_2CO_3 .

Primer punto de equivalencia.

En este punto la disolución equivale a una de NaHCO_3 y NaCl . Según acuerdos anteriores, se consideró que el Na_2CO_3 original era 0.02 M, y no se tomó en cuenta la dilución, de este modo en el primer punto de equivalencia, se tiene NaHCO_3 0.02 M y NaCl 0.02 M

El NaCl no tiene actividad ácido-base y el NaHCO_3 se disocia en Na^+ y HCO_3^- . El Na^+ no tiene actividad ácido base, ya que es un ácido sumamente débil, y el HCO_3^- es un anfótero. El pH de la disolución de HCO_3^- , se calcula:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_A^1 + \text{pK}_A^2}{2} = \frac{10.33 + 6.37}{2}$$

$$\text{pH} = 8.35$$

Segundo punto de equivalencia.

En el segundo punto de equivalencia, la disolución equivale a NaCl 0.04 M y H_2CO_3 0.02 M, por lo que el pH se calcula como el de una disolución de ácido débil de $\text{pK}_A^2 = 6.37$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_A^2 - \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(6.37) - \frac{1}{2} \log 0.02 = 4.03$$

Normalización de NaOH con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

En el punto de equivalencia, la disolución corresponde a una de $\text{NaKC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, de molaridad 0.03. El Na^+ y el K^+ no tienen actividad ácido base, por lo tanto la que impone el pH es la base ftalato, y el pH se calcula:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_A^1 + \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(5.41) + \frac{1}{2} \log 0.03$$

$$\text{pH} = 8.94$$

- 10.3 Las especies predominantes existentes en los puntos de equivalencia son de acuerdo a las reacciones que suceden (10.1) :

Normalización de HCl con Na_2CO_3

Primer P. de equivalencia: Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , H^+ , OH^-

Segundo P. de equivalencia: Na^+ , H_2CO_3 , Cl^- , H^+ , OH^-

Naturalmente que de H^+ y de OH^- no se puede decir que sus concentraciones sean mayores que las otras especies, pero por costumbre se anotan ya que son indispensables para los cálculos de pH:

Normalización de NaOH con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

Na^+ , K^+ , $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, H^+ , OH^-

- 10.4 El pH teórico de las disoluciones preparadas, se calcula con las ecuaciones aproximadas:

$$\text{HCl} \quad , \quad \text{pH} = - \log C_{\text{HCl}}$$

C_{HCl} = molaridad obtenida en la normalización

$$\text{NaOH} \quad , \quad \text{pH} = 14 + \log C_{\text{NaOH}}$$

C_{NaOH} = molaridad obtenida en la normalización

- 10.5 Corresponde al alumno analizar el por qué coinciden o no las concentraciones obtenidas con la normalización y con la comparación.

En general la diferencia será originada por errores que pueden analizarse en función de lo anotado en el apéndice sobre " LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES"

- 10.6 Para saber como funcionan los indicadores mixtos, consultar los apéndices recomendados en el manual del alumno.

11.0 BIBLIOGRAFIA

Consultar la bibliografía recomendada al alumno , y si se desea una información más amplia, la recomendada en los apéndices.

PRACTICA No 2

TITULACION DE ACIDO FUERTE POR BASE FUERTE

MANUAL DEL ALUMNO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA

APENDICES DE LA PRACTICA No 2

"DETERMINACION GRAFICA DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA EN LAS TITULACIONES POTENCIOMETRICAS ACIDO BASE"

"CALCULO DE LA CURVA DE TITULACION DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE, CON UNA ECUACION GENERAL"

"METODO DE LOCALIZACION DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA POR DETERMINACION NUMERICA Y GRAFICA DEL PUNTO DE INFLEXION DE LA CURVA DE TITULACION"



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

1.0 OBJETIVOS

El alumno:

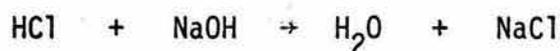
- 1.1 Trazará las curvas potenciométricas experimentales de las titulaciones de ácido fuerte de concentraciones iniciales variables, con base fuerte.
- 1.2 Determinará el punto de equivalencia de las curvas de titulación por métodos gráficos y por cálculos numéricos.
- 1.3 Realizará las mismas titulaciones propuestas en 1.1 , utilizando indicadores visuales para determinar el punto final.
- 1.4 Comparará y discutirá por escrito los resultados obtenidos en 1.1 y en 1.3 .

Nota: Deberá tenerse en cuenta, además de los objetivos específicos de cada una de las prácticas, los objetivos generales de todas ellas, anotados al principio de estos manuales.

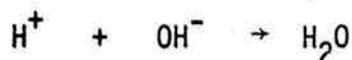
2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

Cuando se efectúa una titulación de un ácido fuerte, por ejemplo el ácido clorhídrico , con una base fuerte como el hidróxido de sodio , la reacción de titulación se representa por:

Ecuación molecular:



Ecuación iónica:



Al principio de la titulación se tiene el sustrato HCl , que por ser un ácido fuerte en agua, se disocia totalmente:

	HCl	+	H ⁺	+	Cl ⁻
Concentración analítica inicial	C _A				
Al disociarse, forma			C _A		C _A

Recuérdese que la concentración analítica corresponde propiamente a la llamada "formalidad", o sea la concentración expresada en moles de "fórmula". En el caso de ácido clorhídrico, su fórmula HCl , representa la relación estequiométrica de sus componentes , pero las especies de este compuesto cuando se encuentra en disolución acuosa son principalmente los iones solvatados H⁺ y Cl⁻. Por lo tanto cuando se dice que una disolución de ácido clorhídrico tiene una concentración analítica 1.0 F ó 1.0 M , significa que el contenido estequiométrico en ella es el que corresponde a 1.0 mol de la fórmula HCl.

En el agua , el ion H⁺ procede de la disociación del agua , en la cual , cuando se encuentra pura , se cumple la relación:

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} = 1.0 \quad \text{y} \quad [H^+] = [OH^-] \approx 10^{-7} M$$

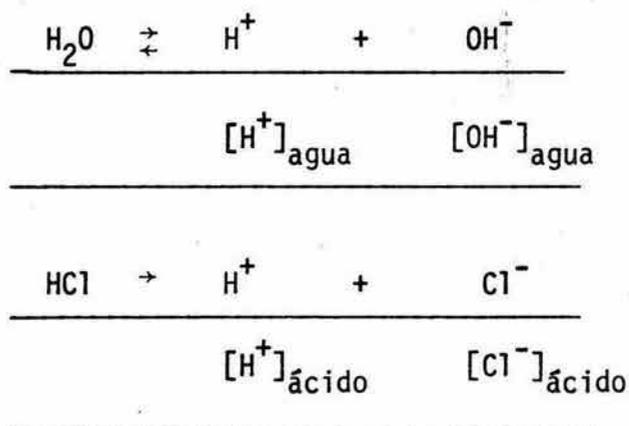
este valor depende de la temperatura, pero para las condiciones comunes de laboratorio, 20 - 25°C , puede considerarse que es 10⁻⁷M

	H ₂ O	⇌	H ⁺	+	OH ⁻
agua pura , actividad constante			≈ 10 ⁻⁷ M		≈ 10 ⁻⁷ M

Cuando el agua forma parte de una disolución acuosa de un ácido, la relación en ella es:

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} > 1.0$$

Si se consideran las ecuaciones de disociación del agua y la de un ácido fuerte como el ácido clorhídrico:



tomando en cuenta lo anterior es posible anotar:

$[H^+]_{\text{agua}} = [OH^-]_{\text{agua}}$, ya que cada molécula de agua al disociarse, forma un ion H^+ por cada ion OH^-

$$[H^+]_{\text{agua}} + [H^+]_{\text{ácido}} = [H^+]_{\text{total}}$$

$$\text{y } pH = -\log [H^+]_{\text{total}}$$

Cabe preguntarse, cuándo el $[H^+]_{\text{agua}}$ es un factor importante en el valor del pH. Para contestar lo anterior, se analizarán algunos casos:

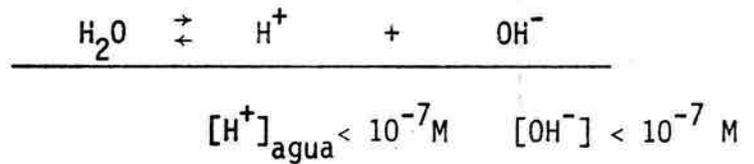
1) Disolución 1.0 M de HCl.

En esta disolución:

$$[\text{H}^+]_{\text{ácido}} = 1.0 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ácido}} = 1.0 \text{ M}$$

Al disociarse totalmente el ácido clorhídrico, el H^+ producido hará disminuir la disociación del agua, por el principio de desplazamiento del equilibrio químico, y de esta manera:



Entonces:

$$[\text{H}^+]_{\text{agua}} \ll [\text{H}^+]_{\text{ácido}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{ácido}} + [\text{H}^+]_{\text{agua}} = [\text{H}^+]_{\text{total}} \approx [\text{H}^+]_{\text{ácido}}$$

$$\text{y } \text{pH} \approx -\log [\text{H}^+]_{\text{ácido}}$$

$$\text{pH} \approx -\log 1.0$$

$$\text{pH} \approx 0$$

Si $[\text{H}^+]_{\text{total}} \approx 1.0$, en consecuencia, $[\text{OH}^-]_{\text{agua}} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]_{\text{total}}} = 10^{-14} \text{ M}$

Además como $[\text{OH}^-]_{\text{agua}} = [\text{H}^+]_{\text{agua}} = 10^{-14} \text{ M}$, lo que corrobora que:

$$[\text{H}^+]_{\text{agua}} \ll [\text{H}^+]_{\text{ácido}}$$

y el error cometido al despreciar el $[\text{H}^+]_{\text{agua}}$, frente al $[\text{H}^+]_{\text{total}}$, es de:

$$\frac{[H^+]_{\text{agua}}}{[H^+]_{\text{total}}} \times 100 = \frac{10^{-14+2}}{1.0} = 10^{-12}\%$$

y el error sobre el pH es menor de $10^{-12}\%$. Se calculará para otro ejemplo posterior, ya que aquí no resulta significativo.

2) Disolución 10^{-6} M de HCl.

En esta disolución:

$$[H^+]_{\text{ácido}} = 10^{-6} \text{ M}$$

$$[Cl^-]_{\text{ácido}} = 10^{-6} \text{ M}$$

Como en el caso anterior también el $[H^+]_{\text{agua}} < 10^{-7} \text{ M}$. Tomando en cuenta las expresiones que relacionan todas las especies en disolución, es posible encontrar una ecuación por medio de la cual se pueda calcular el $[H^+]_{\text{total}}$.

$$[H^+]_{\text{agua}} + [H^+]_{\text{ácido}} = [H^+]_{\text{total}}$$

$$[H^+]_{\text{total}} + [OH^-]_{\text{agua}} = [Cl^-]_{\text{ácido}}$$

$$[Cl^-]_{\text{ácido}} = [H^+]_{\text{ácido}}$$

$$K_w = [H^+]_{\text{total}} [OH^-]_{\text{agua}} = 10^{-14}$$

$$[OH^-]_{\text{agua}} = [H^+]_{\text{agua}}$$

Con estas expresiones se encuentra la ecuación siguiente:

$$[H^+]_{\text{total}}^2 - 10^{-6} [H^+]_{\text{total}} - K_w = 0$$

$$\text{y } [H^+]_{\text{total}} = 1.0099 \times 10^{-6} \text{ M} = 10^{-5.9957} \text{ M}$$

puede decirse que como aproximación ,

$$[H^+]_{total} = 10^{-6} \text{ M}$$

con este valor, $[OH^-]_{agua} = 10^{-8} \text{ M} = [H^+]_{agua}$, y el error cometido al despreciar el $[H^+]_{agua}$ frente al $[H^+]_{total}$, es de:

$$\frac{[H^+]_{agua}}{[H^+]_{total}} \times 100 = \frac{10^{-8}}{10^{-6}} \times 100 = 1.0 \%$$

y el error sobre el pH se calcula:

$$\frac{pH_{aproximado} - pH_{real}}{pH_{real}} \times 100 = \frac{6.0 - 5.9957}{5.9957} \times 100$$

$$\text{Error sobre el pH} = 0.1717 \% \approx 0.1\%$$

3) Disolución $10^{-6.5} \text{ M}$ de HCl.

En esta disolución:

$$[H^+]_{ácido} = 10^{-6.5} \text{ M}$$

$$[Cl^-]_{ácido} = 10^{-6.5} \text{ M}$$

Si este ejemplo se trata igual que el anterior , se obtiene:

$$[H^+]_{total} = 3.4520 \times 10^{-7} \text{ M} = 10^{-6.4619} \text{ M}$$

$$[H^+]_{total} \approx 10^{-6.5} \text{ M}$$

y $[OH^-]_{agua} = [H^+]_{agua} = 10^{-7.5} \text{ M}$, y el error cometido al despreciar $[H^+]_{agua}$ frente al $[H^+]_{total}$, es de:

$$\frac{[H^+]_{\text{agua}}}{[H^+]_{\text{total}}} \times 100 = 10\%$$

y el error sobre el pH es :

$$\frac{6.5 - 6.4619}{6.4619} \times 100 = 0.5896 \% \cong 0.6 \%$$

Conclusión: El considerar $\text{pH} \cong -\log C_A$, donde C_A es la concentración analítica de un ácido fuerte, implica un error, que es de:

C_A (M)	Error % sobre el pH	Error % sobre la concentración
1.0	$< 10^{-12}$	10^{-12}
10^{-6}	0.1	1.0
$10^{-6.5}$	0.6	10.0
$< 10^{-6.5}$	> 0.6	> 10.0

Como es posible observar, el considerar aún que una disolución $10^{-6.5}$ M tiene un $\text{pH} = -\log 10^{-6.5}$, a pesar de que el error sobre la concentración de H^+ es de 10 %, el del pH es de 0.6 %, o sea que $6.5 - 6.4619 \cong 0.04$ unidades de pH, que en mediciones con pHmetro, está dentro del error mismo de la medición.

En el curso de la titulación, la fracción de HCl que reacciona, se representa por $x C_A$, y la que no reacciona por $(1-x) C_A$, para toda "x", mayor o igual a cero y menor que 1. Puesto que el HCl que permanece sin reaccionar es igual al H^+ , se tiene:

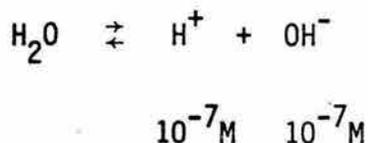
$$[H^+] \cong C_A (1 - x)$$

$$\text{y el pH} \cong -\log C_A (1 - x)$$

Nótese que $x = 1$ en el punto de equivalencia, ya que la relación estequiométrica es uno a uno.

En el punto de equivalencia y sus cercanías, donde la concentración del ácido fuerte se hace menor que $10^{-6.5}$ M, el pH no debe calcularse con esta expresión, ya que el H^+ procedente del agua deja de ser despreciable.

En el punto de equivalencia de ácido fuerte con base fuerte, es el agua la que determina el pH, y puesto que:

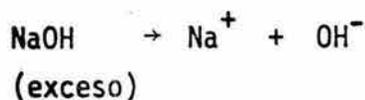


$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

$$\text{pH} = 7$$

La disolución en este punto equivale a una que tenga NaCl en concentración analítica C_A , si no se toma en cuenta la dilución, o menor de C_A , en caso de considerarla.

Después del punto de equivalencia se incrementa el OH^- , por el exceso de NaOH agregado, y entonces el pH es el de una disolución de base fuerte:



como en el caso del ácido fuerte, en el cual para concentraciones mayores o iguales que $10^{-6.5}M$ el H^+ del agua resultaba despreciable, para bases fuertes de concentraciones mayores o iguales que $10^{-6.5}M$, el OH^- del agua resulta también despreciable. En estas condiciones, el pH después del punto de equivalencia, cuando el OH^- de la base cumple con este requisito, se calcula en la forma siguiente:

$$pH = 14 + pOH^-$$

$$pH = 14 + \log C_A (x - 1)$$

$x - 1$, representa la fracción de NaOH sobrante después de neutralizar todo el ácido.

Con las ecuaciones anteriores, es posible construir las curvas de titulación teóricas $pH = f(x)$.

Debe hacerse la aclaración que en todos estos cálculos no se ha tomado en cuenta la dilución provocada por el volumen de titulante agregado, es decir se considera que este volumen es despreciable frente al del sustrato; sin embargo, nótese que ésta no es la situación de una titulación real, salvo en el caso en el que el reactivo titulante se genere mediante una reacción electroquímica (*) o sea un sólido de volumen despreciable.

A continuación se agrupan en una tabla las expresiones para el cálculo del pH durante una titulación de ácido fuerte con base fuerte:

(Ver la siguiente página)

(*) Por ejemplo en la reacción de reducción electroquímica del agua:

$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$, se libera un OH^- por cada electrón intercambiado. Pertenecen a este tipo de titulaciones las llamadas culombimétricas.

x	Expresión del pH \approx	Especies predominantes
0	$-\log C_A$	H^+ , Cl^-
$0 \leq x < 1$	$-\log C_A (1 - x)$	H^+ , Cl^- , Na^+
Punto de equivalencia $x = 1$	pH = 7	Na^+ , Cl^-
$x > 1$	$14 + \log C_A(x - 1)$	Na^+ , Cl^- , OH^-

Consúltese el apéndice a esta práctica, para cálculos del pH con una ecuación general, válida para cualquier pH, ya que las expresiones anteriores como ya se dijo, no son aceptables en la vecindad del punto de equivalencia.

3.0 INDICACIONES GENERALES.

3.1 Tiempo para la realización. Se ha calculado que se requiere de dos sesiones de dos horas cada una para el trabajo experimental, si se cuenta con las sustancias y el equipo necesario en condiciones de usarse, se han hecho los cálculos correspondientes y el trabajo se organiza como se indica en el inciso siguiente.

3.2 Forma de trabajo. El trabajo experimental se distribuirá en un equipo de 4 alumnos. Dos alumnos harán 3 determinaciones pH métricas y las mismas con indicadores visuales., la I, II y III. Para los otros dos, ver más adelante.

I 20 ml de $HCl \approx 1.0M$, con $NaOH \approx 1.0M$ (sobrantes de la práctica anterior).

- II 100 ml de HCl \cong 0.1M ,de la normalizada. con NaOH \cong 1.0M (sobrante de la práctica anterior).
- III 20 ml de HCl \cong 0.01M, con NaOH \cong 0.01M (preparadas por dilución de las normalizadas).
- Dos alumnos harán 2 determinaciones pHmétricas y las mismas con indicadores visuales.
- IV 20 ml de HCl \cong 0.1M, con NaOH \cong 0.1M (normalizadas en la practica anterior).
- V 100 ml de HCl \cong 0.01M (preparada por dilución de la normalizada), con NaOH \cong 0.1M (de la normalizada).

Es muy IMPORTANTE que al mismo tiempo de hacer las determinaciones pHmétricas, se tracen en papel milimetrado las curvas, para así darse inmediata cuenta si se han cometido errores.

Los cálculos teóricos, curvas teóricas e hipótesis, serán presentadas también por el equipo.

- 3.3 Normas de seguridad: Consultar las investigadas para la Práctica No. 1.
- 3.4 Informe de trabajo. A reserva de corroborar con el profesor, el informe puede ser presentado por el equipo de alumnos, en la fecha indicada por el profesor.
- 3.5 Es muy importante que los alumnos lean el PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, con anterioridad a la sesión de práctica, de tal manera que puedan hacer su plan de trabajo, considerando todas las posibilidades que le permitan ahorrar tiempo y no efectuar operaciones inútiles o repetidas.

Se sugiere que el alumno dé la importancia requerida a las actividades de apoyo a las prácticas, efectuadas en las clases de teoría y en las de problemas.

4.0 REQUISITOS.

4.1 Estudiar los fundamentos teóricos, consultar alguno de los libros recomendados en la bibliografía y revisar los documentos que acompañan a estos manuales, que permitan resolver satisfactoriamente los requisitos de la práctica.

4.2 Investigar en las fuentes de información, y entregar por escrito al profesor, antes de iniciar el trabajo experimental:

4.2.1. Descripción breve de los métodos gráficos de localización de los puntos finales de las titulaciones.

4.2.2. Descripción breve del método de localización del punto final de una titulación, por cálculos numéricos.

4.3 Entregar al profesor, por escrito, antes de iniciar el trabajo experimental, el estudio correspondiente a la hipótesis de trabajo, ver inciso 6.0.

4.4 Entregar por escrito y en forma breve:

- Qué es un pH metro y para qué se utiliza.
- Cuáles son los electrodos utilizados y en qué forma funcionan.

5.0 PROBLEMA.

El problema en esta práctica consiste en la determinación potenciométrica del pH, durante las titulaciones de ácido fuerte con base fuerte, para diferentes concentraciones analíticas iniciales de ambos.

Una vez trazadas las curvas de titulación correspondientes, se debe determinar en ellas el punto final por métodos gráficos y/o por cálculos numéricos.

Pero el problema no termina allí, deben a continuación compararse las curvas teórica y experimental, para probar la validez de la hipótesis cuyo marco de referencia son los principios del equilibrio químico.

Se proseguirá con la comparación de las curvas de titulación en las cuales los efectos de dilución se hacen más patentes, como son aquellas en que la concentración del ácido y la base son iguales, con aquellas en que el efecto de dilución es menor, o sea cuando el titulante es 10 veces más concentrado que el sustrato.

Es también importante percatarse de la magnitud del ΔpH (salto de pH) en cada titulación; éste se considera como el pH final, para $V_B = 2 V_{\text{eq}}$, menos el pH inicial de la titulación para $V_B = 0$.

También deberán compararse los volúmenes usados hasta el punto final en las titulaciones potenciométricas y en las que se utilizan indicadores visuales.

Finalmente, la manipulación por primera vez del pH metro y de los electrodos significa, para el alumno, aprender su funcionamiento por medio de información verbal del profesor y de la consulta de los manuales correspondientes. No debe olvidarse que este equipo es de alto precio y que debe mantenerse en buen estado para generaciones futuras.

6.0 HIPOTESIS.

Utilizando como marco de referencia el modelo teórico del equilibrio químico, proponer hipótesis sobre la variación de las concentraciones de las especies químicas, específicamente el ión H^+ , en las titulaciones de ácido fuerte con base fuerte.

6.1 Se sugieren para el planteamiento de las hipótesis, las siguientes actividades. En un mismo gráfico:

- Trazar la curva teórica de titulación $\text{pH} = f(x)$, de ácido clorhídrico aproximadamente 0.1M, sin tomar en cuenta la dilución. Usar la concentración obtenida por normalización en la práctica No. 1.

- Trazar por medio de la ecuación general, la curva teórica de titulación, $\text{pH} = f(V_B)$, de 20 ml de disolución de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio, ambos a las concentraciones aproximadamente 0.1M, obtenidas por normalización en la práctica No. 1.

- Trazar la curva experimental de titulación $\text{pH} = f(V_B)$, de 20 ml de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio, ambos a las concentraciones aproximadamente 0.1M, obtenidas por normalización en la práctica No. 1.

Seleccionar diferentes escalas para las abscisas, de tal manera que los puntos de equivalencia se encuentren en posiciones cercanas.

7.0. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

7.1 MATERIAL.

Por equipo.

7 hojas de papel milimetrado.

1 pHmetro.

1 electrodo de vidrio.

1 electrodo de Ag/AgCl o de calomel.

1 agitador magnético (*).

1 barra magnética (*).

2 buretas de 50 ml.

1 matraz aforado de 100 ml.

2 pinzas de bureta.

(*) En caso de no tenerlas, usar un agitador de varilla de vidrio.

- 3 soportes de bureta.
- 1 embudo.
- 1 pipeta volumétrica de 10 ml.
- 1 propipeta.
- 3 vasos de precipitado de 250 ml o 3 matraces erlenmeyer de 250 ml.
- 3 vasos de precipitado de 100 ml.
- 1 pizeta.

7.2. SUSTANCIAS.

Disoluciones patrón de HCl y NaOH ($\cong 0.1M$) normalizadas en la práctica anterior.

Disoluciones de HCl y NaOH 1.0M sin normalizar, sobrantes de la práctica anterior.

Disoluciones amortiguadoras estándar, preparadas en la práctica anterior, (pH = 7 y pH = 4).

Indicadores: Fenolftaleína.

7.3. TECNICA.

7.3.1. Estandarización del pHmetro.

Antes de hacer uso del pHmetro y electrodos, deben leerse cuidadosamente las instrucciones de su manipulación en los manuales de los instrumentos, disponibles en el laboratorio.

La estandarización del pHmetro, dependerá del tipo de aparato disponible. Los hay que solamente necesitan de una única disolución amortiguadora, los hay que requieren de dos. Cualquiera que sea el caso, la disolución o disoluciones amortiguadoras se colocan en vasos de precipitado que deberán estar perfectamente limpios.

Los electrodos se colocan dentro del vaso que contiene la disolución amortiguadora, previamente enjuagados en un poco de agua destilada y a continuación con un poco de la disolución amortiguadora correspondiente y se ajusta el pHmetro de acuerdo a las instrucciones del aparato.

Esta operación debe realizarse antes de utilizar el pHmetro, y entre las determinaciones, con objeto de trabajar siempre en condiciones controladas.

7.3.2. Titulaciones de:

I HCl 1.0M con NaOH 1.0M.

III HCl 0.1M con NaOH 0.1M.

IV HCl 0.01M con NaOH 0.01M.

Una vez estandarizado el pHmetro, se colocan en un vaso de precipitado de 100 ml, 20 ml del ácido.

La bureta se llena con la disolución del hidróxido de sodio correspondiente, teniendo los cuidados anotados en el apéndice de la práctica No. 1.

Colocar dentro de la disolución de HCl, una barra magnética y poner el vaso sobre el agitador magnético. En caso de no disponer de este equipo, usar una varilla de vidrio para agitar.

A continuación colocar los electrodos dentro de la disolución de HCl, sostenidos con un soporte adecuado y a una altura tal que no vayan a ser golpeados o dañados. Tener mucho cuidado con ellos, sobre todo con el de vidrio ya que es muy frágil, puede romperse y su

precio es muy elevado.

Acercar la bureta lo más cerca posible de la disolución de HCl. Encender el pHmetro, que deberá estar estandarizado y con la corrección de temperatura correspondiente, consultar manual.

Encender el agitador magnético, a una velocidad que no provoque pérdidas por expulsiones, y anotar la lectura inicial del pHmetro.

Empezar a agregar volúmenes de titulante, ΔV_B de 1.0 ml; después de cada adición, esperar de 15 a 20 segundos y registrar el valor del pH leído. Al principio de la titulación la variación del pH es muy pequeña.

Cuando el ΔpH , ocasionado por un ΔV_B de 2.0 ml, es de 0.2 unidades de pH, disminuir el volumen de las adiciones a 1.0 ml. En el momento en que a adiciones de 1.0 ml, corresponde un ΔpH de 0.3 unidades, disminuir nuevamente los volúmenes de titulante a menos de 1.0 ml.

Observar la curva de titulación teórica trazada previamente, y observar a qué V_B corresponde un cambio brusco de pH, se recomienda entonces que las adiciones disminuyan y entonces sean de 0.1 ml en 0.1 ml o de gota en gota. Esto sucede en la vecindad del punto de equivalencia, debe tenerse entonces mucho cuidado, pues una distracción o descuido, pueden provocar que se pierdan lecturas en esta zona, lo que puede ser la causa de tener que repetir la titulación. Las lecturas en esta zona llegan a ser difíciles, ya que la aguja no permanece inmóvil y las lecturas son inciertas. Lo anterior es ocasionado porque el equilibrio de potencial en el electrodo de vidrio, se alcanza más lentamente. Se recomienda en esta zona, no perder demasiado tiempo

esperando que la aguja se estabilice.

Después del punto de equivalencia, y una vez pasada la parte de variación brusca del pH, se pueden aumentar los volúmenes de titulante en forma similar a como se hizo la disminución, ya que como es patente, las curvas son prácticamente simétricas.

Interrumpir la adición de titulante, cuando el V_B agregado sea igual a dos veces el volumen equivalente.

Terminar la titulación de acuerdo a los instructivos de los aparatos. Limpiar y guardar el equipo utilizado.

7.3.3. Titulaciones de:

II HCl \cong 0.1M con NaOH \cong 1.0M.

V HCl \cong 0.01M con NaOH \cong 0.1M.

Colocar 100 ml de la disolución de ácido en un vaso de 250 ml, llenar la bureta con la disolución de NaOH correspondiente, y proceder de manera similar a la anotada en 7.3.2.

Para mayor seguridad, realizar una estandarización de control antes de cada titulación.

La disolución amortiguadora estándar extraída para estandarizar debe DESECHARSE, no se regrese al frasco de almacenamiento.

7.3.4. Titulaciones con indicadores visuales:

Se procede en forma similar a la descrita en los incisos anteriores, pero en lugar de electrodos y pHmetro

se utiliza fenoftaleína como indicador.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

El registro de los resultados experimentales, así como las observaciones adicionales y cálculos, deberán efectuarse en el cuaderno o libreta de laboratorio que el alumno designe para ello.

Los valores de los pH durante las titulaciones se anotarán en forma tabulada, y las gráficas correspondientes a las curvas experimentales $\text{pH} = f(V_B)$, donde V_B = volumen de hidróxido de sodio agregado, se harán al mismo tiempo que la determinación experimental.

Las curvas deberán ser trazadas como corresponde a alumnos de este nivel, es decir curvas continuas bien trazadas, las que no necesariamente deben tocar todos los puntos experimentales, ya que debe recordarse, que cada resultado procedente de una medición, está afectado de incertidumbre, lo cual da margen a que la curva pase a cierta distancia del punto.

Se recomienda al alumno, trace lo mejor posible las curvas teóricas y sobre ellas, en una mica trace el contorno, lo recorte con tijeras y quite las asperezas con una lija fina. La curva así lograda, funciona mejor que cualquier curvímetro o bolera. Este procedimiento puede servir también para el trazo de los diagramas logarítmicos.

8.1. Trazar uno al lado del otro, en el mismo gráfico, la curva de titulación y el diagrama logarítmico, $\log [H^+] = f(\text{pH})$ y $\log [OH^-] = f(\text{pH})$. Con este trazo, es posible saber las concentraciones de H^+ y OH^- en cualquier momento de la titulación. Esto es posible si se selecciona una escala adecuada.

8.2. Localizar el punto de equivalencia de la titulación, utilizando cualquiera de los métodos gráficos (Consultar el apéndice a esta práctica).

- 8.3. Seleccionar una de las curvas experimentales y determinar el punto final por cálculos numéricos, de acuerdo al método anotado en el apéndice de esta práctica.
- 8.4. Anotar en forma tabulada los valores de los volúmenes en los puntos de equivalencia y los valores de los pH correspondientes, tanto para las determinaciones pHmétricas, como en las que se emplean métodos visuales. En estos últimos, anotar el intervalo de transición.

TITULACION No.	METODO GRAFICO		METODO VISUAL	
	VOLUMEN FINAL	pH EN EL P. DE EQUIVALENCIA.	VOLUMEN FINAL	INTERVALO DE TRANSICION DEL INDICADOR.
I				
II				
III				
IV				
etc,...				

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS.

El alumno comparará las curvas experimentales con las teóricas solicitadas en 6.0. Establecerá las semejanzas y las diferencias y las razones de ellas.

10.0 CUESTIONARIO.

- 10.1. ¿Cuáles son los posibles errores cometidos? Consultar el apéndice sobre " LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES".
- 10.2. Explicar en qué consiste el error alcalino en el electrodo de vidrio. (Consultar el apéndice sobre " EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO-BASE".
- 10.3. Explicar qué es lo que mide el pHmetro en una determinación potenciométrica del pH. (Consultar el apéndice anotado en 10.2.
- 10.4. Calcular el error de titulación que se comete al utilizar fenolftaleína como indicador. (Consultar los apéndices sobre " INDICADORES ACIDO-BASE " y " ERROR DE TITULACION ".
- 10.5. Calcular los saltos de pH en las titulaciones pHmétricas efectuadas.
- 10.6. ¿En qué forma afectaría a la estandarización, el que se colocara la disolución amortiguadora en un vaso que no estuviera seco?.

11.0 BIBLIOGRAFIA.

DICK, G.J., Química Analítica. Ed. El Manual Moderno, S.A. México, 1979.

WALTON, F.H., Principios y Métodos de Análisis Químico. Ed. Reverté Mexicana, S.A. México, 1970.

QUERE, ALAIN., Manual de Prácticas para Química Analítica II., Facultad de Química UNAM. México, 1982.

APENDICES.

"LOS ERRORES EXPERIMENTALES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES."

"EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO-BASE."

NOTA: Si se desea profundizar, consúltese la bibliografía de los apéndices.

APENDICE DE LA PRACTICA No. 2." CALCULO DE LA CURVA DE TITULACION DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE, CON UNA ECUACION GENERAL."

CURVA SIN CONSIDERAR LA DILUCION. $\text{pH} = f(x)$.

En una titulación de un ácido fuerte con una base fuerte se tienen ecuaciones, que relacionan las especies existentes al equilibrio, entre las que se encuentran balances de materia, constantes de equilibrio y la relación de electroneutralidad:

C_A = concentración analítica inicial del ácido fuerte HCl.

x = fracción de titulante agregado, NaOH.

$$[\text{Na}^+] = xC_A$$

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

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

Si en esta última expresión se sustituyen las equivalencias de sus términos, encontradas mediante las otras ecuaciones, con objeto de encontrar una expresión en $[\text{H}^+]$ y x , se tiene:

$$[\text{H}^+] + xC_A = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + C_A$$

y si se deja a x como variable independiente, se tiene:

$$x = \frac{K_w}{C_A[\text{H}^+]} + 1 - \frac{[\text{H}^+]}{C_A}$$

o de otra forma:

$$x = \frac{10^{-\text{p}K_w}}{C_A 10^{-\text{pH}}} + 1 - \frac{10^{-\text{pH}}}{C_A}$$

$$x = \frac{10^{(pH - pK_w)}}{C_A 10^{-pH}} + 1 - \frac{10^{-pH}}{C_A}$$

$$x = 10^{(pH - pK_w - \log C_A)} + 1 - 10^{(-pH - \log C_A)}$$

Si se asignan valores al pH, para una C_A determinada, es posible calcular valores de x , y en esta forma obtener la curva teórica de titulación $pH = f(x)$.

CURVA EN LA QUE SE TOMA EN CUENTA LA DILUCION Y LA CONCENTRACION DEL TITULANTE. $pH = f(V_B)$.

Si se considera el número de moles iniciales y las adicionadas por el titulante, se tiene:

	HCl + NaOH → H ₂ O + NaCl
Cantidad de materia	$C_A V_A$
Cantidad de materia	$C_B V_B$

C_A = concentración analítica inicial del HCl.

V_A = volumen de la disolución inicial de sustrato (HCl).

C_B = concentración analítica del titulante.

V_B = volumen de titulante agregado (variable).

$V_A + V_B$ = volumen del sistema en titulación después de agregar V_B , de titulante.

Con estos valores, se puede afirmar que:

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

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

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

Sustituyendo en esta igualdad las equivalencias encontradas mediante las otras ecuaciones, para obtener una expresión en $[\text{H}^+]$ y V_B , se tiene:

$$\frac{C_B V_B}{V_A + V_B} + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

y finalmente:

$$V_B = \frac{V_A [10^{(\text{pH}-\text{pK}_w)} - 10^{-\text{pH}}] + V_A C_A}{C_B - [10^{(\text{pH}-\text{pK}_w)} - 10^{-\text{pH}}]}$$

Si se dan valores al pH, puesto que V_A , C_A , C_B y pK_w , son conocidos, se puede obtener el valor de V_B , y con estos valores es posible trazar la curva de titulación $\text{pH} = f(V_B)$.

(Ver la siguiente página)

DETERMINACION GRAFICA DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA EN LAS TITULACIONES POTENCIOMETRICAS.

Son tres los métodos gráficos más conocidos para localizar directamente, en las curvas de titulación, los puntos de equivalencia. Antes de empezar a describirlos cabe hacer la aclaración que en las reacciones en las cuales la relación estequiométrica es uno a uno, como es el caso de las titulaciones ácido-base, el punto de equivalencia coincide con el punto de inflexión de la curva de titulación.

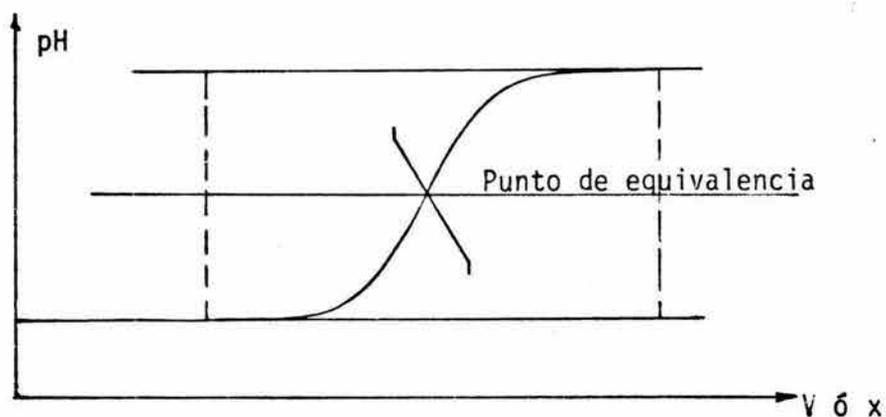
METODO DE LA BISECCION:

En este método el punto localizado es el punto de inflexión o de equivalencia para las titulaciones ácido-base.

Consiste en trazar tangentes a la curva antes y después de la zona donde se localizará el punto de equivalencia. Estas tangentes son paralelas y coincidentes con las partes rectas de las curvas, alejadas del punto de equivalencia.

A continuación se trazan entre ellas dos rectas perpendiculares, en las cuales se señalan sus puntos medios.

Por estos puntos se hace pasar una recta que corte a la curva de titulación. El punto de intersección es el punto de equivalencia.



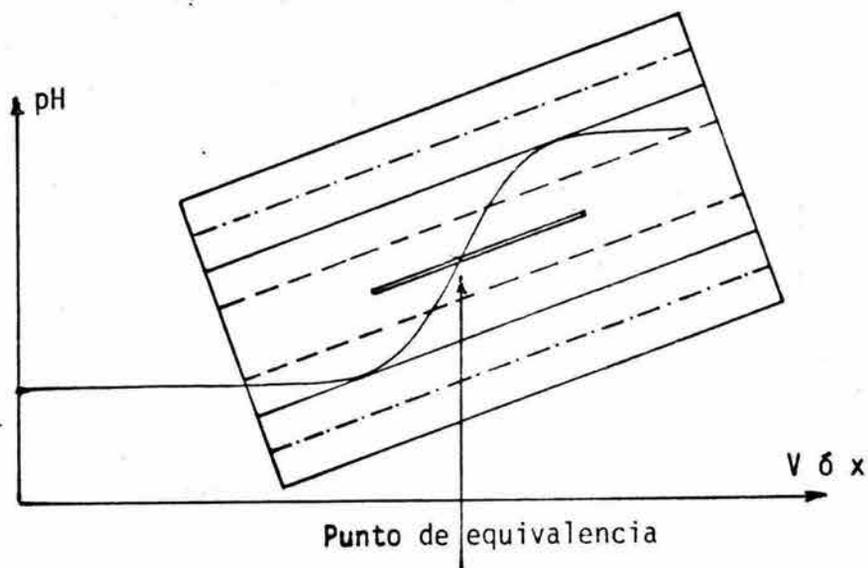
METODO DE LAS TANGENTES

El método anterior, es realmente una variación de éste.

Este método consiste en trazar 2 tangentes paralelas a la curva de titulación una antes y otra después del punto de equivalencia, no necesitan ser coincidentes con la primera y última parte de la curva. A continuación se procede igual que en el método anterior, o sea, localizar el punto medio entre las tangentes, hacer pasar por él una paralela y cortar con ella la curva de titulación, el punto de intersección es el punto de equivalencia.

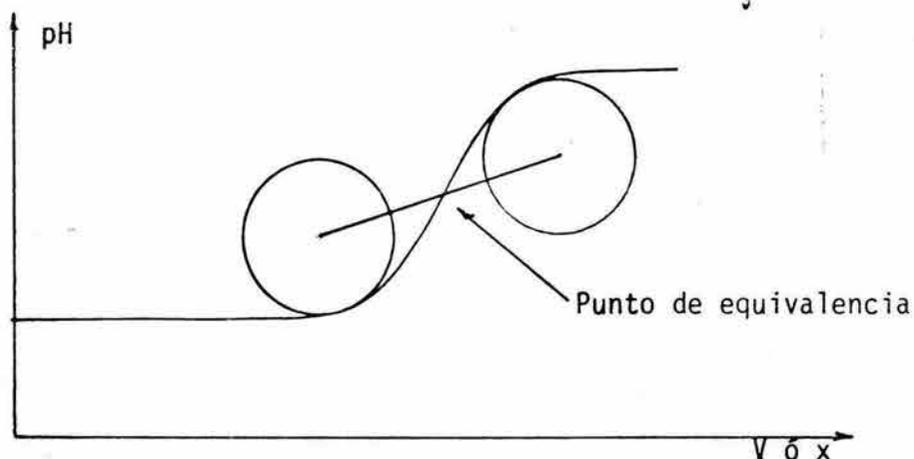
Este método puede hacerse más rápido si se dispone de una mica con una ranura recta central, por la que pueda pasar la punta del lápiz, en forma paralela y equidistante a la ranura, deben haber líneas apareadas por el color.

La mica se desliza o gira sobre la curva de titulación, de tal forma de colocar tangencialmente a ella, dos de las líneas apareadas de color. Por la ranura se pasa la punta del lápiz y se marca la intersección sobre la curva de titulación.



METODO DE LOS CIRCULOS

Este método consiste en el ajuste de círculos como se indica en el esquema , a partes de la curva de titulación , antes y después del punto de equivalencia.



Se deben seleccionar los círculos que mejor ajusten y se pueden seguir dos procedimientos:

- 1) Trazar los círculos sobre las curvas , ajustando la curvatura lo mejor posible. A continuación se traza una línea que una los centros de los círculos, el punto de intersección de esta recta con la curva de titulación es el punto de equivalencia.
- 2) Trazar círculos, sobre un acetato , utilizando para ello plantillas de círculos o un compás. Los centros de los círculos se perforan con una aguja gruesa que deje una perforación que permita el paso de una puntilla de lápiz.

La plantilla se coloca sobre la curva de titulación ajustando la curvatura del círculo más apropiado, y se marca con un lápiz el centro del círculo sobre el diagrama de la curva.

Hacer lo mismo en la otra parte de la curva. A continuación se unen con una línea recta los centros, y su intersección con la curva de titulación, es el punto de equivalencia.

Este método, no sólo es aplicable a las curvas de titulación simétricas como las ácido-base, sino también a las que no lo son, como las redox, en que la relación no es mol a mol.

En este método el punto localizado es el punto de equivalencia, que puede o no ser el de inflexión.

METODO DE LOCALIZACION DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA POR DETERMINACION NUMERICA Y GRAFICA DEL PUNTO DE INFLEXION DE LA CURVA.

Se recordará, de lo anteriormente anotado en éste apéndice, que las ecuaciones generales de las curvas de titulación de ácido fuerte con base fuerte, son:

Sin considerar la dilución:

$$x = \frac{K_w}{C_A [H^+]} + 1 - \frac{[H^+]}{C_A}$$

x = fracción de titulante agregado.

C_A = concentración analítica inicial del ácido.

Considerando la dilución:

$$V_B = \frac{V_A \left[\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right] + V_A C_A}{C_B - \left[\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right]}$$

V_B = volumen de titulante agregado.

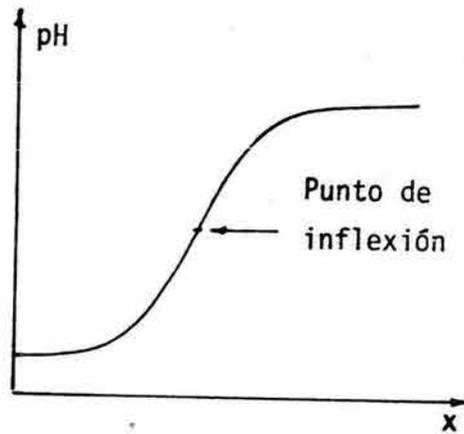
C_B = concentración del titulante.

Estas ecuaciones también pueden anotarse:

$$x = \frac{10^{(pH - pK_w)}}{C_A} + 1 - \frac{10^{-pH}}{C_A}$$

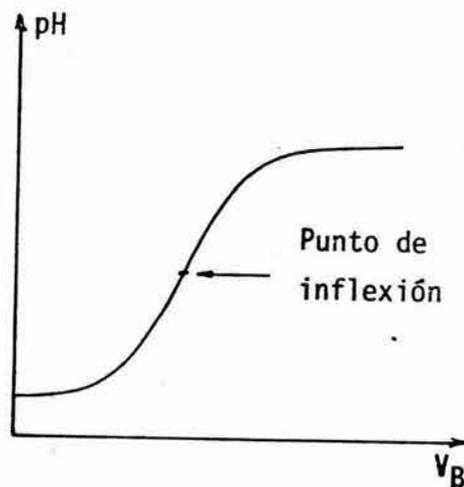
$$V_B = \frac{V_A [10^{(pH - pK_w)} - 10^{-pH}] + V_A C_A}{C_B - [10^{(pH - pK_w)} - 10^{-pH}]}$$

Los puntos de inflexión de la curva se encuentran cuando la primera derivada es máxima y la segunda derivada es cero:



dpH/dx es máxima

$$d^2pH/dx^2 = 0$$



dpH/dV_B es máxima

$$d^2pH/dV_B^2 = 0$$

Si el punto de inflexión en las curvas de titulación ácido-base coincide con el de equivalencia, y lo anteriormente dicho para el punto de inflexión, se aplica a incrementos finitos, $\Delta pH/\Delta x$ ó $\Delta pH/\Delta V_B$, esta relación aumentará con "x" o con " V_B ", hasta llegar a un máximo en el punto de inflexión o de equivalencia, y enseguida empezará a disminuir.

Lo anterior será más claro si se hace un ejemplo numérico. A este método se le conoce como " método de tabulación".

Los datos anotados en la tabla adjunta corresponden a una curva teórica de titulación de un ácido 0.1M con una base fuerte, sin tomar en cuenta la dilución, la función es $\text{pH} = f(x)$.

Las dos primeras columnas, contienen los datos obtenidos con la ecuación:

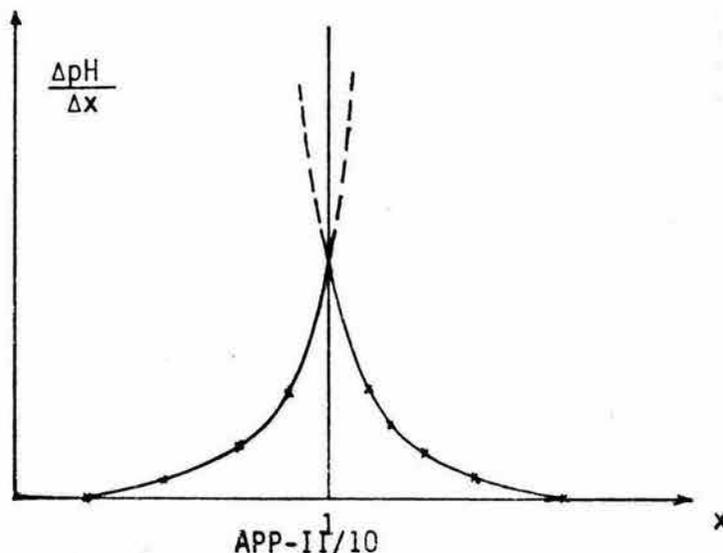
$$x = \frac{K_w}{C_A [H^+]} + 1 - \frac{[H^+]}{C_A}$$

Las siguientes columnas, se calculan con estos datos; ΔpH , es la diferencia de pH de dos valores consecutivos, Δx , es la diferencia también entre dos valores consecutivos de x .

El valor de $\Delta\text{pH}/\Delta x$, corresponde a la pendiente en el intervalo de pH y de x , se considera como si perteneciera al valor de \bar{x} media, entre los dos valores consecutivos de x .

El valor mayor de $\Delta\text{pH}/\Delta x$, corresponde a la mayor pendiente, y se presenta para $x = 1$, esto corresponde al punto de inflexión de la curva y también punto de equivalencia.

Mediante estos valores, si se grafica $\Delta\text{pH}/\Delta x$ Vs x , con una escala adecuada, debe observarse un tipo de curva como la siguiente:



LOCALIZACION DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA POR EL METODO DE TABULACION.

Titulación de HCl 0.1M con base fuerte, sin tomar en cuenta la dilución.

x	pH	ΔpH	Δx	\bar{x}	$\Delta pH / \Delta x$
0.00	1.0				
		0.3	0.5000	0.25	0.6000
0.4988	1.3				
		0.2	0.1850	0.5913	1.0811
0.6838	1.5				
		0.2	0.1167	0.7422	1.7138
0.8005	1.7				
		0.2	0.0736	0.8373	2.7174
0.8741	1.9				
		0.1	0.0259	0.8871	3.8610
0.9000	2.0				
		0.3	0.0499	0.9250	6.0120
0.9499	2.3				
		0.2	0.0185	0.9592	10.8108
0.9684	2.5				
		0.9	0.0276	0.9822	32.6087
0.9960	3.4				
		7.1	0.0072	0.9996	986.1111
1.0032	10.5				
		0.5	0.0068	1.0066	73.5294
1.0100	11.0				
		0.5	0.0216	1.0208	23.1461
1.0316	11.5				
		0.5	0.0684	1.0658	7.3099
1.1000	12.0				
		0.5	0.2162	1.2081	2.3127
1.3162	12.5				
		0.5	0.6838	1.6581	0.7312
2.0000	13.0				

Resultados experimentales obtenidos en la titulación de 20 ml de HCl 0.1030 M, con NaOH 0.0963 M.

V(ml)	pH	Δ pH	Δ V	\bar{V}	Δ pH/ Δ V
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
20.00	2.50				
-----		0.20	0.50	20.25	0.40
20.50	2.70				
-----		0.45	0.50	20.75	0.90
21.0	3.15				
-----		0.40	0.20	21.1	2.00
21.2	3.55				
-----		0.90	0.10	21.25	9.00
21.3	4.45				
-----		1.85	0.10	21.35	18.50
21.4	6.30				
-----		1.00	0.05	21.43	20.00
21.45	7.30				
-----		1.70	0.05	21.48	34.00
21.5	9.00				
-----		0.50	0.05	21.53	10.00
21.55	9.50				
-----		0.30	0.05	21.58	6.00
21.60	9.80				
-----		0.25	0.05	21.63	5.00
21.65	10.05				
-----		0.30	0.10	21.70	3.00
21.75	10.35				
-----		0.30	0.15	21.83	2.00
21.9	10.65				

No es necesario trazar este gráfico para obtener el valor de x en el punto de equivalencia, es suficiente con la tabulación.

Ahora se tratará un ejemplo experimental real, la titulación de 20 ml de ácido clorhídrico 0.1030M con NaOH, cuya concentración se calculará con los valores obtenidos. Consultar los valores en la tabla adjunta.

Las dos primeras columnas, son los resultados experimentales, y el resto fueron calculadas con ellas.

En la tabla se observa que el valor mayor de la pendiente corresponde a $\Delta\text{pH}/\Delta V = 34$, y se presenta a un $\bar{V} = 21.48$ ml (volumen promedio). Del inicio de la titulación hasta este punto, la pendiente crece y de este volumen hacia volúmenes mayores de titulante agregado, la pendiente decrece.

Se puede considerar que al punto de equivalencia, corresponde un volumen de 21.48 ml.

Con este valor, es posible calcular la concentración del NaOH utilizados de la siguiente forma:

$$C_B = \frac{V_A C_A}{V_B} = \frac{20 \times 0.1030}{21.48}$$

$$C_B = 0.0959 \text{ M}$$

NOTA: Se justifica el uso de un procedimiento preciso de localización del punto final, cuando se controlan todas las fuentes de error de tal manera que la ganancia en precisión del procedimiento no se pierda en los errores globales de manipulación. En particular debe utilizarse un pHmetro con escala expandida de manera que las lecturas se hagan con incertidumbre ≈ 0.01 pH. En el caso de la titulación ácido fuerte con base fuerte no muy diluidos no se justifica el uso de este método numérico.

PRACTICA No 2

TITULACION DE ACIDO FUERTE POR BASE FUERTE

MANUAL DEL MAESTRO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA

APENDICE DEL MANUAL DEL MAESTRO DE LA PRACTICA No 2

"POSIBILIDAD DE DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE INTERCAMBIO ENTRE H^+ Y Na^+ EN UN ELECTRODO DE VIDRIO, MEDIANTE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA TITULACION EXPERIMENTAL"

1.0 OBJETIVOS

En esta práctica el alumno por primera vez utilizará el pHmetro y los electrodos, ya sea el par vidrio y calomel, vidrio y Ag/AgCl, o el electrodo combinado, para hacer mediciones del pH y trazar las curvas $\text{pH} = f(V_B)$; por lo tanto para que se puedan alcanzar los objetivos señalados, en el tiempo disponible, el profesor deberá organizar muy bien el trabajo experimental y cuidar que los alumnos tengan los apoyos teóricos necesarios.

Se recomienda que el profesor lea el punto 5.0, PROBLEMA, del manual del alumno, en el cual se encuentra una visión general del problema que esta práctica implica.

Los objetivos de esta práctica, son ambiciosos, ya que implican muchas acciones, algunas de ellas nuevas para el alumno.

Entre las acciones se encuentran:

- titular
- utilizar un pHmetro
- utilizar electrodos
- entender el principio de la medición con el pHmetro y los electrodos
- estandarizar el pHmetro
- trazar curvas en papel milimetrado
- hacer diluciones
- lavar el material
- cargar la bureta
- determinar puntos de equivalencia con indicador
- localizar por medios gráficos, el punto de equivalencia.
- localizar por tabulación, el punto de equivalencia
- leer y entender los principios teóricos necesarios
- presentar por escrito los requisitos y las hipótesis
- discutir por escrito las hipótesis

- presentar por escrito las respuestas al cuestionario, los resultados experimentales y su significado

Por lo tanto se vuelve a insistir en que la presencia del profesor es esencial para guiar, aclarar conceptos, ayudar a organizar y apoyar el trabajo experimental.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

Consultar el manual del alumno, el apéndice de la práctica, los documentos recomendados y seleccionar alguno de los libros anotados en la bibliografía.

3.0 INDICACIONES GENERALES

3.1 Tiempo para la realización. El profesor podrá modificar este aspecto, de acuerdo a las condiciones en que se realiza la práctica, por lo que respecta a disponibilidad de equipo, nivel del alumnado y apoyo escolar.

3.2 Forma de trabajo. Al igual que el punto anterior, el profesor podrá modificar la forma de trabajo.

3.3 Normas de seguridad. Consultar el manual del maestro de la práctica No 1.

INSISTIR con los alumnos para que trabajen en forma limpia, ordenada y, sobre todo, observando las reglas de seguridad para evitar accidentes.

3.4 Informe de trabajo. El profesor será quien indique la forma de organizar el informe, presentación y forma de entrega.

3.5 Consultar el manual del alumno.

4.0 REQUISITOS

4.1 Consultar el manual del alumno.

4.2, 4.3 y 4.4 Consultar el manual del alumno.

Si el profesor juzga necesario solicitar al alumno algún conocimiento diferente al pedido en los incisos, se sugiere lo haga.

5.0 PROBLEMA

En este punto se trató de dar en el manual del alumno, una visión de conjunto de lo que la práctica significa como una prueba para la capacidad del alumno, de la necesidad de que tenga por lo menos los conocimientos solicitados en puntos anteriores, y de que organice su trabajo.

También se menciona que el equipo que va a utilizar es costoso y frágil, por lo que, obligatoriamente debe cuidarse y conservarse en buen estado.

6.0 HIPOTESIS

Esta práctica es rica en cuanto a la posibilidad de plantear hipótesis de trabajo, pero para evitar que el alumno se disperse, se centra la petición al trazo de curvas teóricas de acuerdo a un cierto modelo, que posteriormente serán contrastadas con las experimentales.

Sólo se pide el trazo de una curva, ya que si se hiciera con todas las que se realizan experimentalmente, el trabajo sería mucho y tedioso.

Consultar los gráficos 5-A, 5-B y 5-C. En ellos se utilizaron diferentes escalas con objeto de amplificar la diferencia entre las curvas

vas. Se consideró como $21.4 \text{ ml} = V_{\text{eq}}$, obtenido en forma gráfica. Esto se hizo con objeto de poder identificar los puntos correspondientes a los valores de "x" y registrar todas las curvas solicitadas en el mismo gráfico. De acuerdo con esto, $x = 1.0$, equivale a 21.4 ml y $x = 2.0$ a 42.8 ml .

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1 MATERIAL

Se solicitó material por equipo de alumnos, de tal manera que el trabajo se haga en forma expedita.

7.2 Consultar el manual del alumno.

7.3 Consultar el manual del alumno.

Se recomienda que además se de una explicación verbal. La voz del profesor es muy importante en el aprendizaje.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Consultar el manual del alumno.

8.1 Se solicita al alumno que trace el diagrama logarítmico adjunto a la curva de titulación, con objeto de que se inicie el hábito de hacerlo para todas las titulaciones, ya que resulta de gran utilidad.

8.2 Localización del punto de equivalencia por métodos gráficos.

La localización gráfica del punto de equivalencia, implica muchas probabilidades de error, puesto que depende de la escala, del grosor de las líneas y del trazo mismo. En estas condiciones es difícil, para el alumno, encontrar un instrumento que le

permita trazar en forma perfecta.

Como se verá a continuación, los resultados obtenidos con diferentes escalas, son distintos.

Titulación de 20 ml de HCl con NaOH

Conc.de HCl	Conc.de NaOH	Gráfico No	Veql(ml)	pH(eq)	Método
1.0300 M	≅ 1.0 M	1-A	21.40	7.70	círculos
1.0300 M	≅ 1.0 M	1-B	21.30	6.70	círculos
0.1030 M	≅ 0.1 M	2-A	21.20	6.80	círculos
0.1030 M	≅ 0.1 M	2-B	21.35	6.40	círculos
0.1030 M	≅ 0.1 M	2-C	21.40	6.70	tangentes
0.0103 M	≅ 0.01 M	3-A	21.00	6.60	círculos
0.0103 M	≅ 0.01 M	3-B	21.15	6.65	círculos

Titulación de 100 ml de HCl con NaOH

Conc.de HCl	Conc.de NaOH	Gráfico No	Veql(ml)	pH(eq)	Método
0.1030 M	≅ 1.0 M	4-A	10.80	6.90	círculos
0.0103 M	≅ 0.1 M	4-A	10.70	6.60	círculos

En la tabulación anterior, es posible observar que la misma curva, con diferentes escalas, muestra diferentes valores tanto del pH equivalente, como del V equivalente.

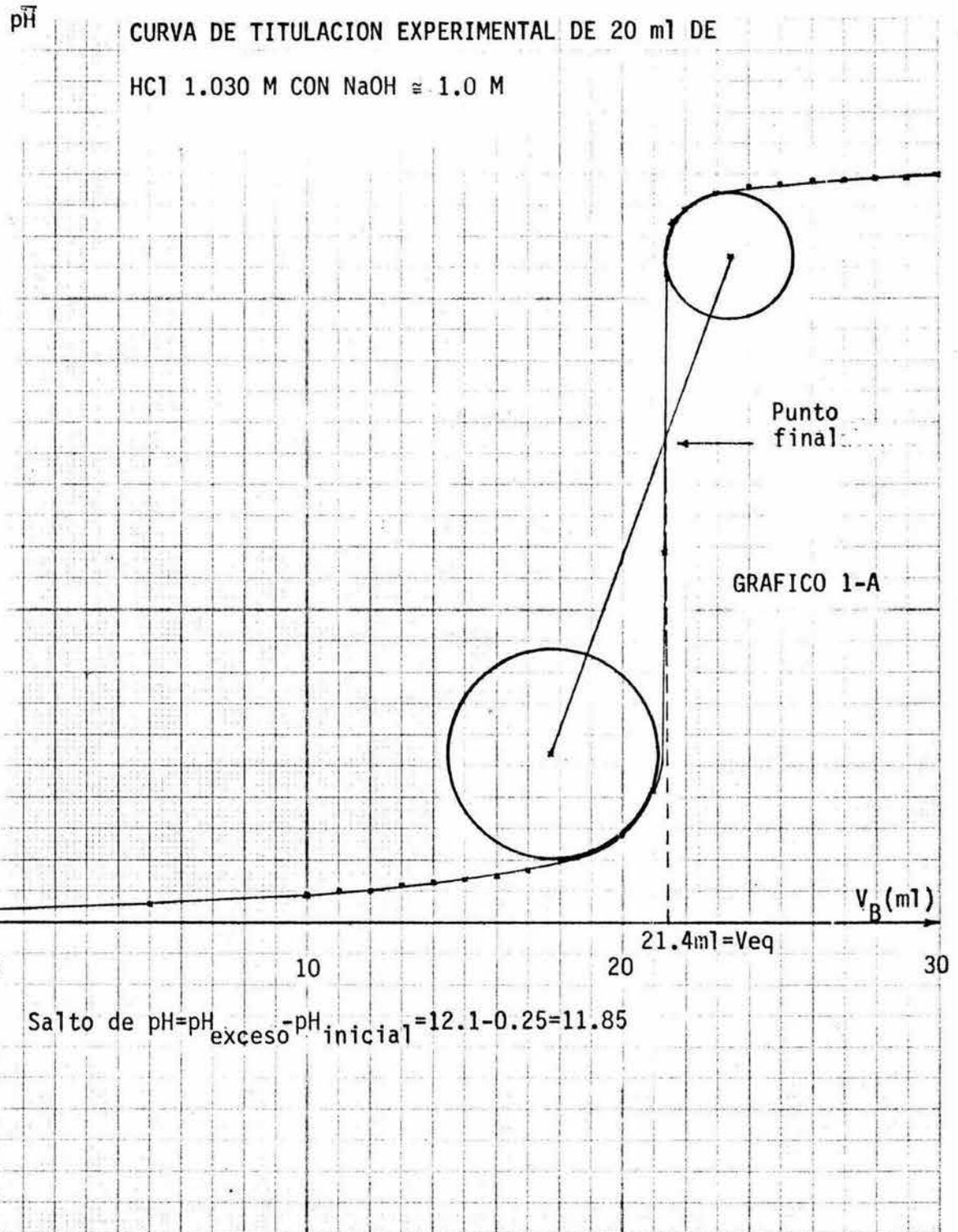
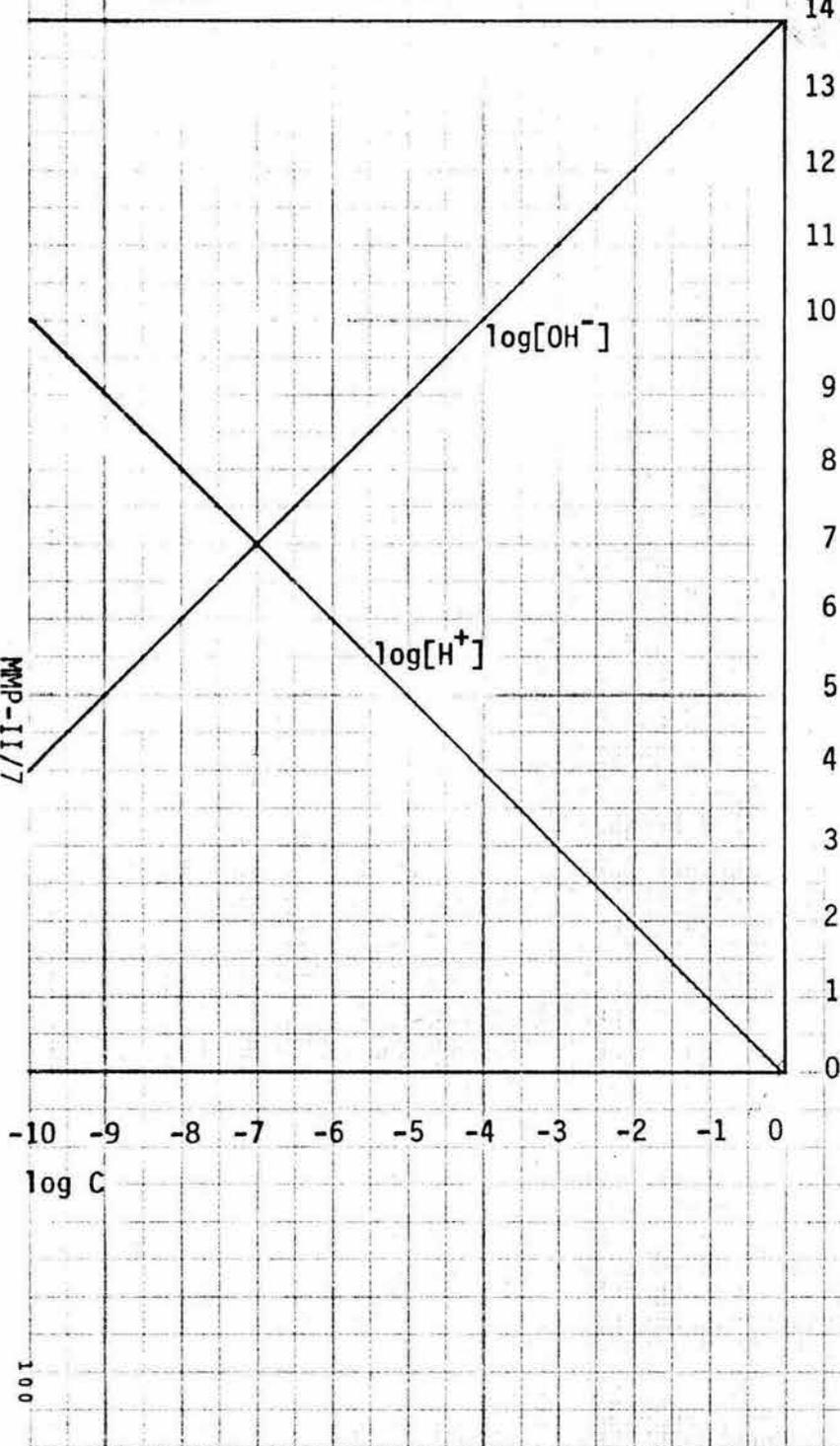
El método numérico por tabulación puede proporcionar mayor exactitud siempre y cuando se tengan valores muy cercanos y con diferencias constantes, tanto de pH como de volumen, en las cercanías del punto de equivalencia. Existe además el método de Gran (*), quien propuso se trazaran curvas $\Delta ml / \Delta pH$ vs ml, para

MMP-II/6

(*) Kolthoff et al. Quantitative Chemical Analysis. The Macmillan Co. U.S.A. 1969. p 948.

(*) W.J. Kozarek, Quintus Fernando., Location of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. J. Chem. Educ. 49, 3, 1972.

DIAGRAMA LOGARITMICO DE ACIDO FUERTE



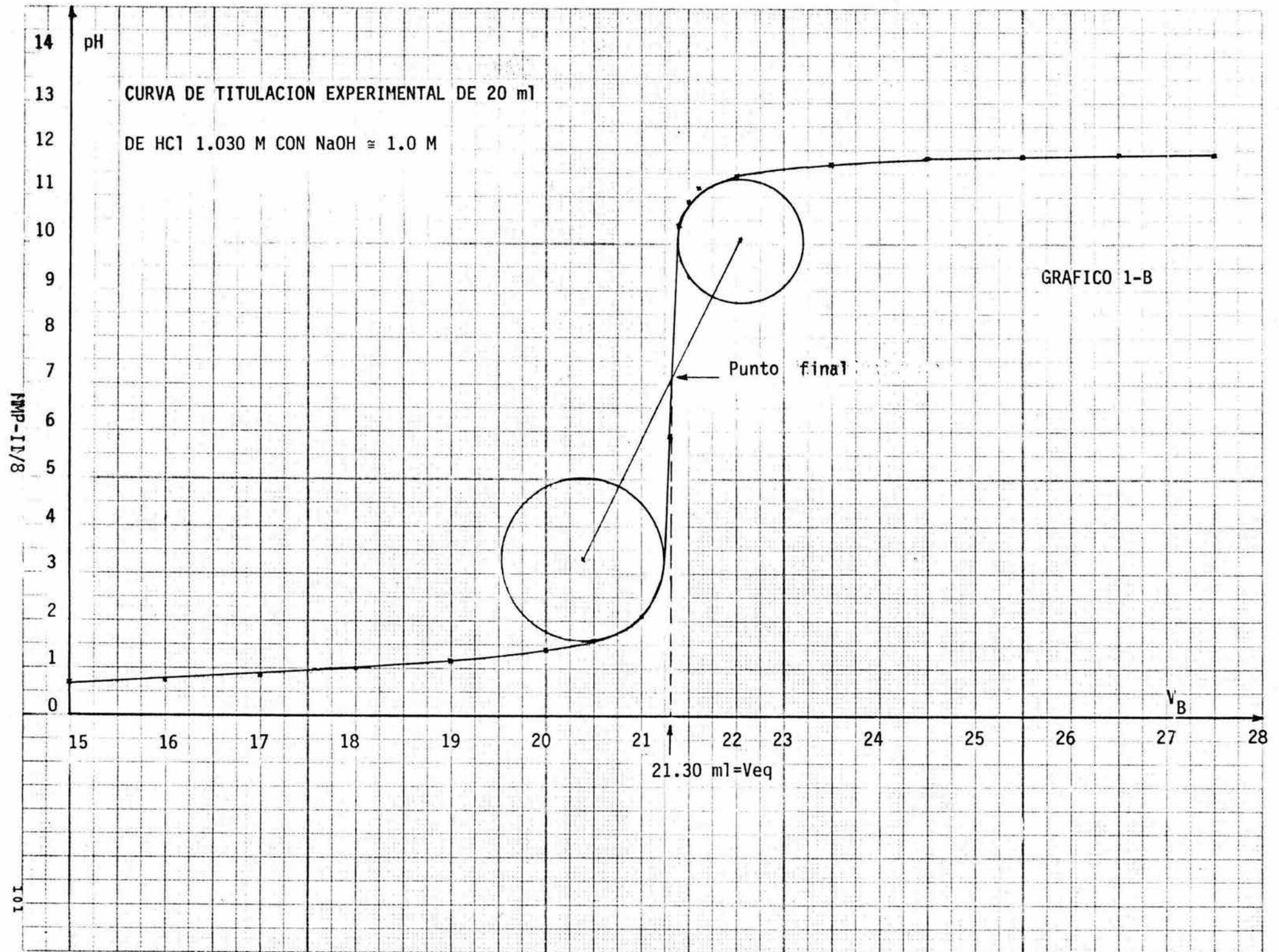
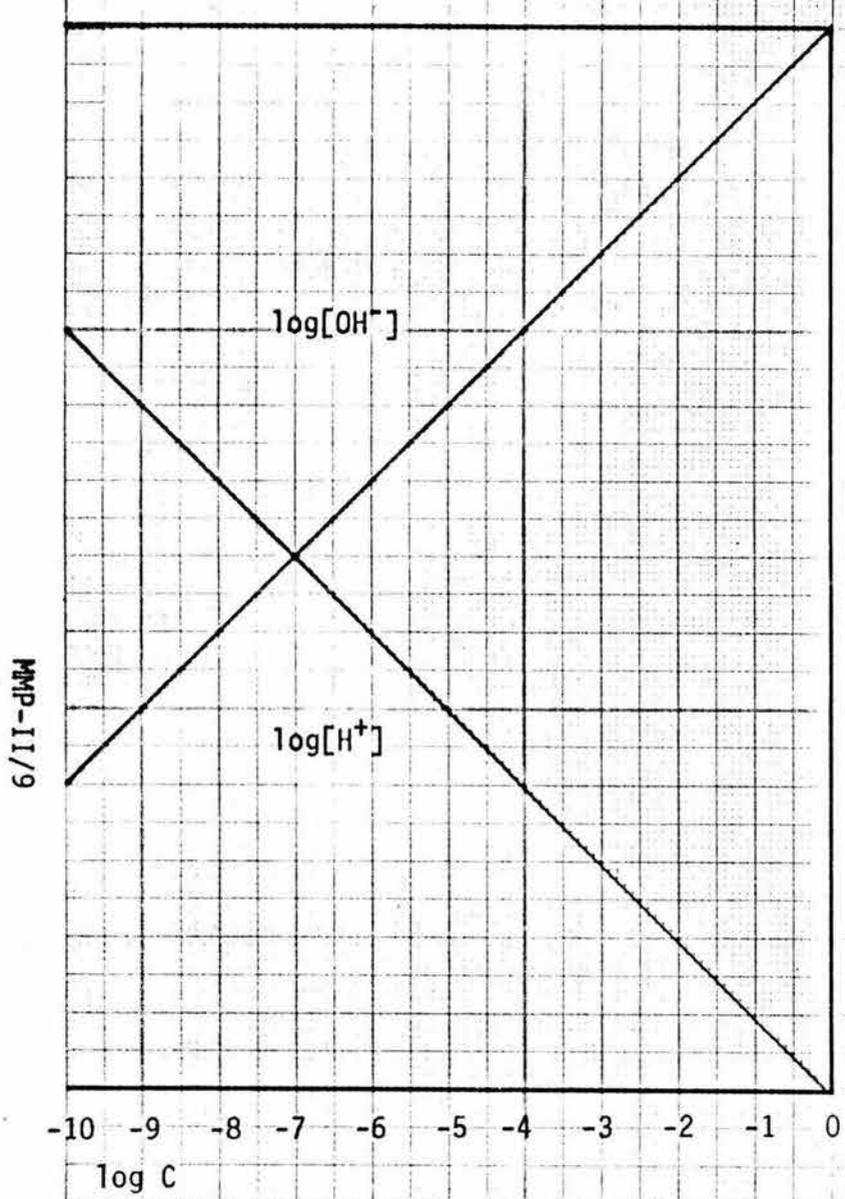
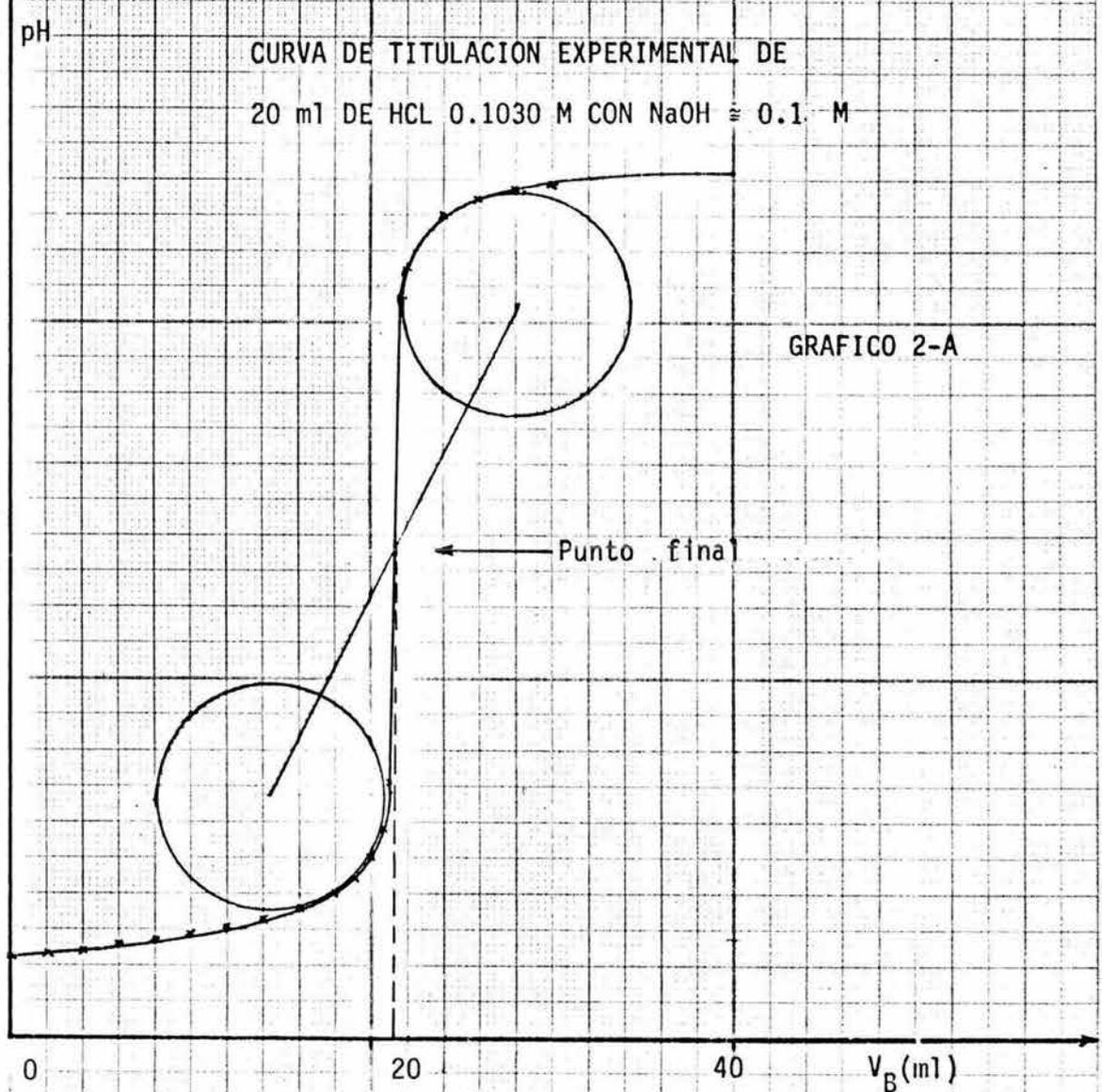


DIAGRAMA LOGARITMICO DE ACIDO FUERTE



MMP-II/9

14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0



CURVA DE TITULACION EXPERIMENTAL DE
20 ml DE HCL 0.1030 M CON NaOH \approx 0.1 M

GRAFICO 2-A

← Punto final

$V_{eq} = 21.2$ ml

Salto de pH = $pH_{exceso} - pH_{inicial} = 12.1 - 1.1 = 11.0$

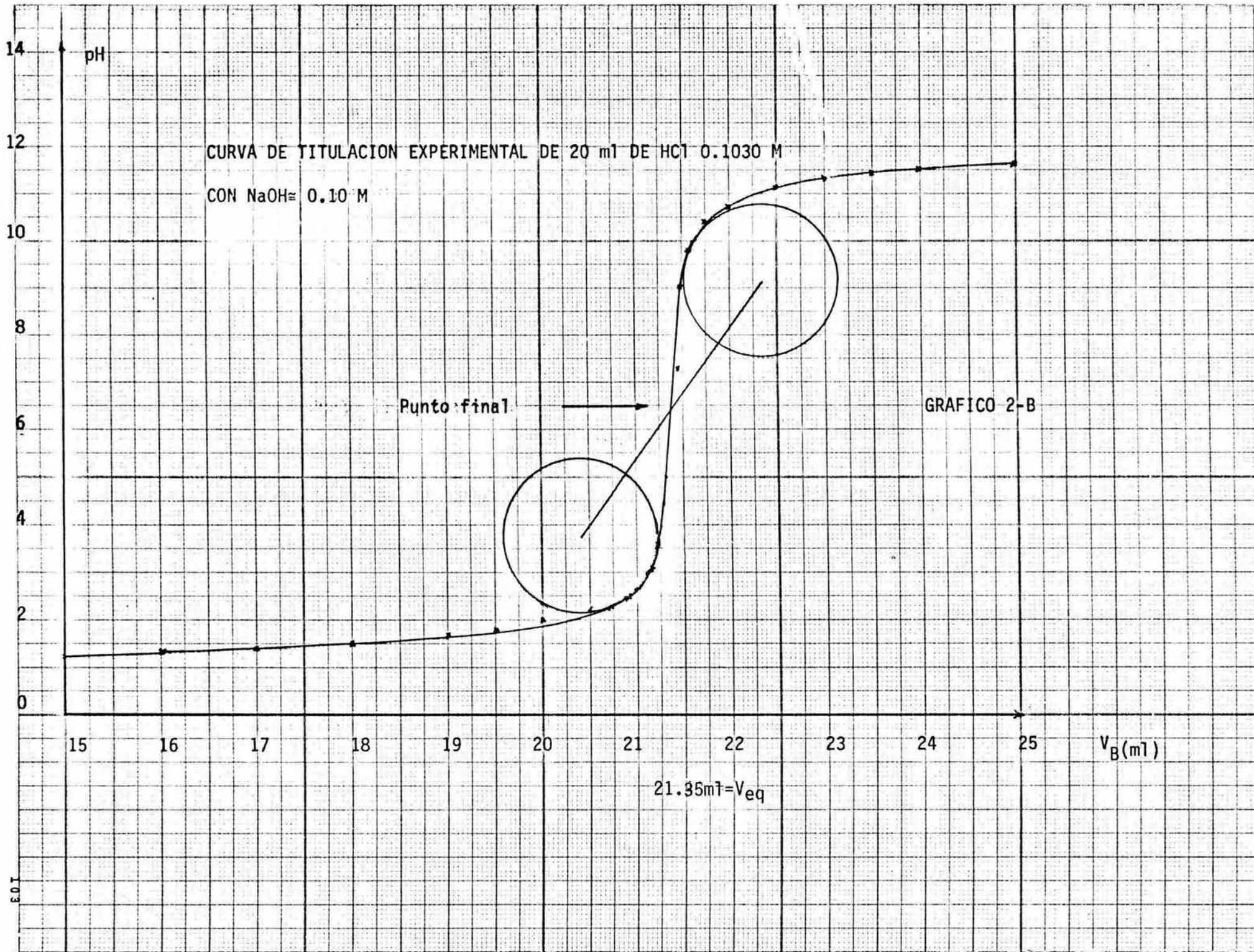


DIAGRAMA LOGARITMICO DE ACIDO FUERTE

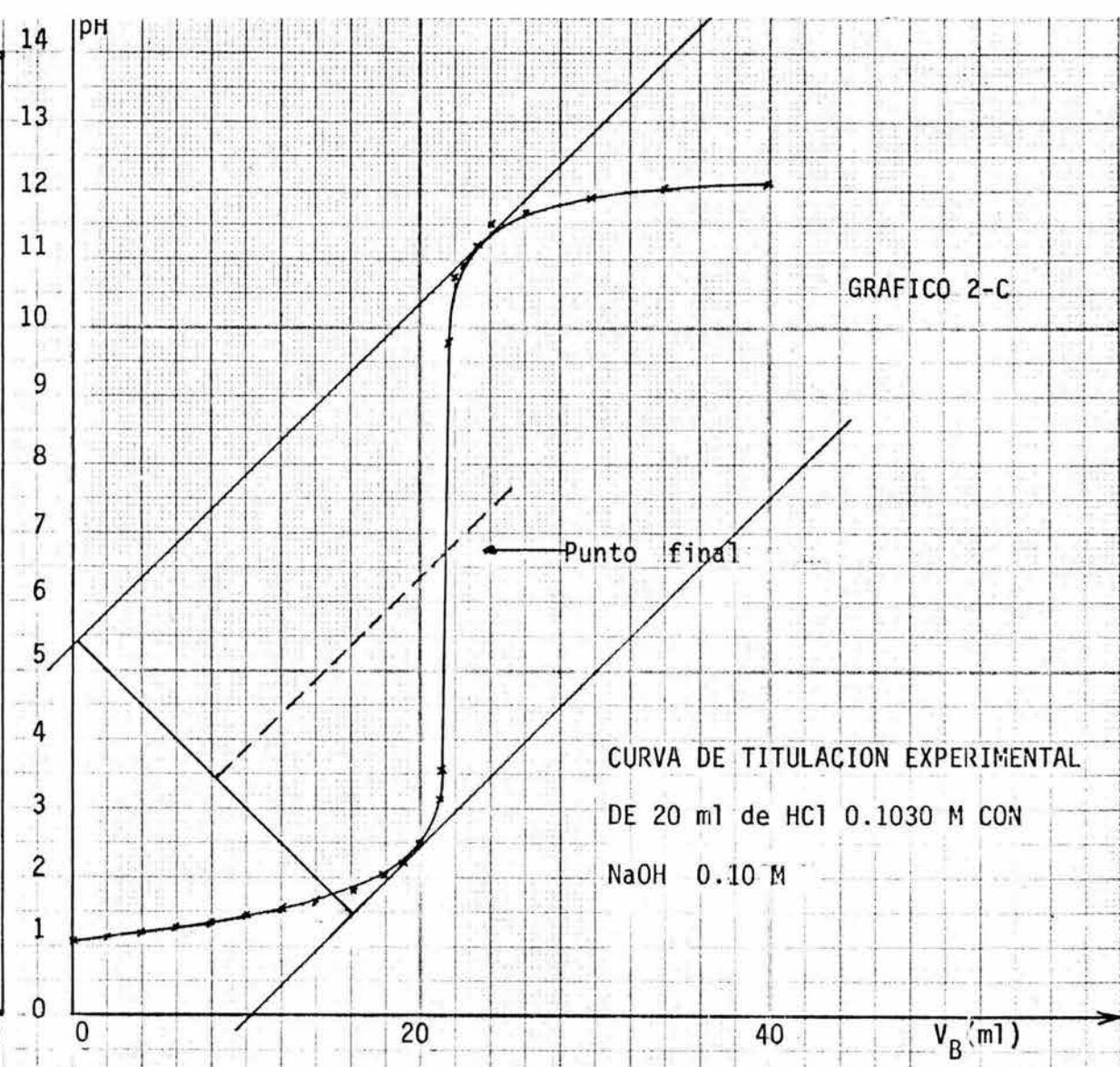
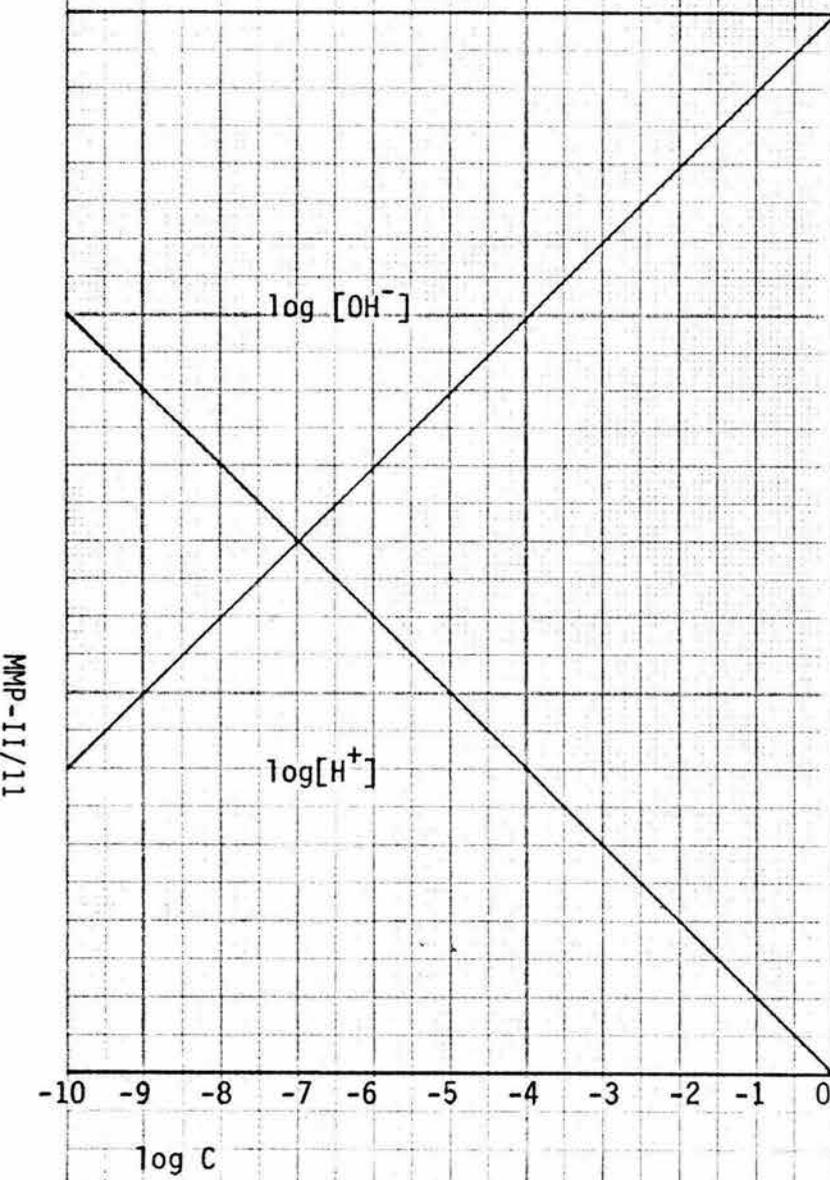


GRAFICO 2-C

CURVA DE TITULACION EXPERIMENTAL
DE 20 ml de HCl 0.1030 M CON
NaOH 0.10 M

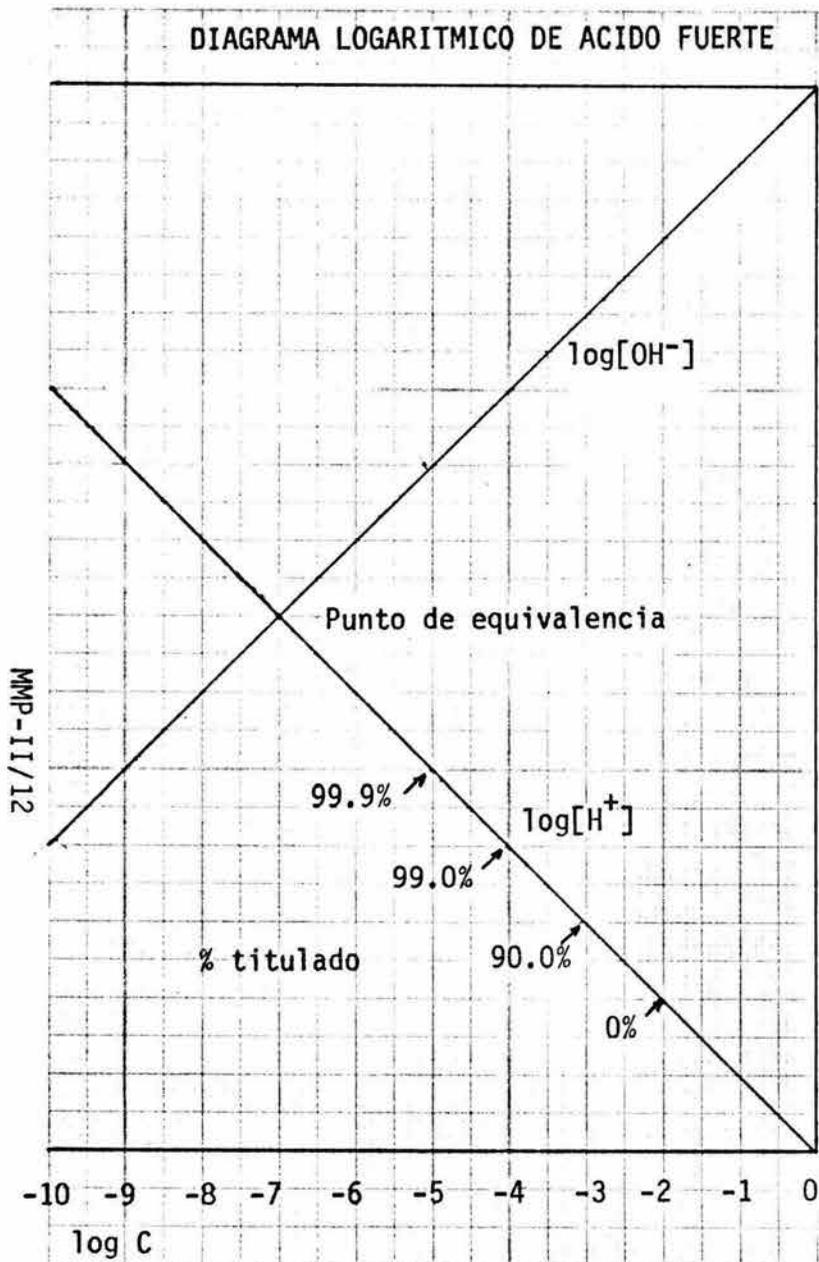
$V_{eq} = 21.4$ ml

Salto de pH = $pH_{exceso} - pH_{inicial} = 12.1 - 1.10 = 11.0$

MMP-II/11

104

DIAGRAMA LOGARITMICO DE ACIDO FUERTE



CURVA DE TITULACION EXPERIMENTAL DE 20 ml DE HCl 0.01030 M CON \approx 0.010 M

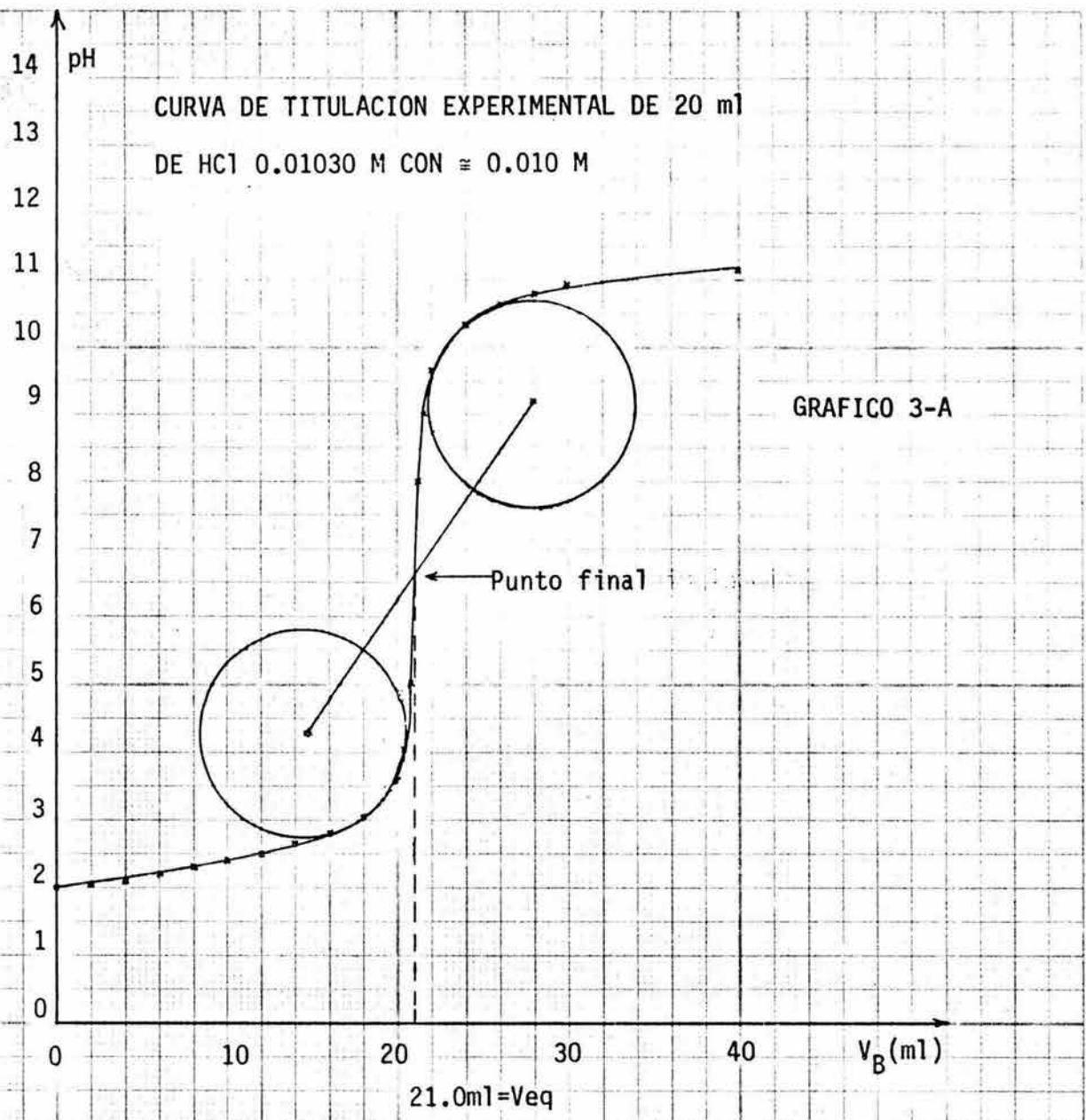


GRAFICO 3-A

Salto de $pH = pH_{exceso} - pH_{inicial} = 11.15 - 2.0 = 9.15$

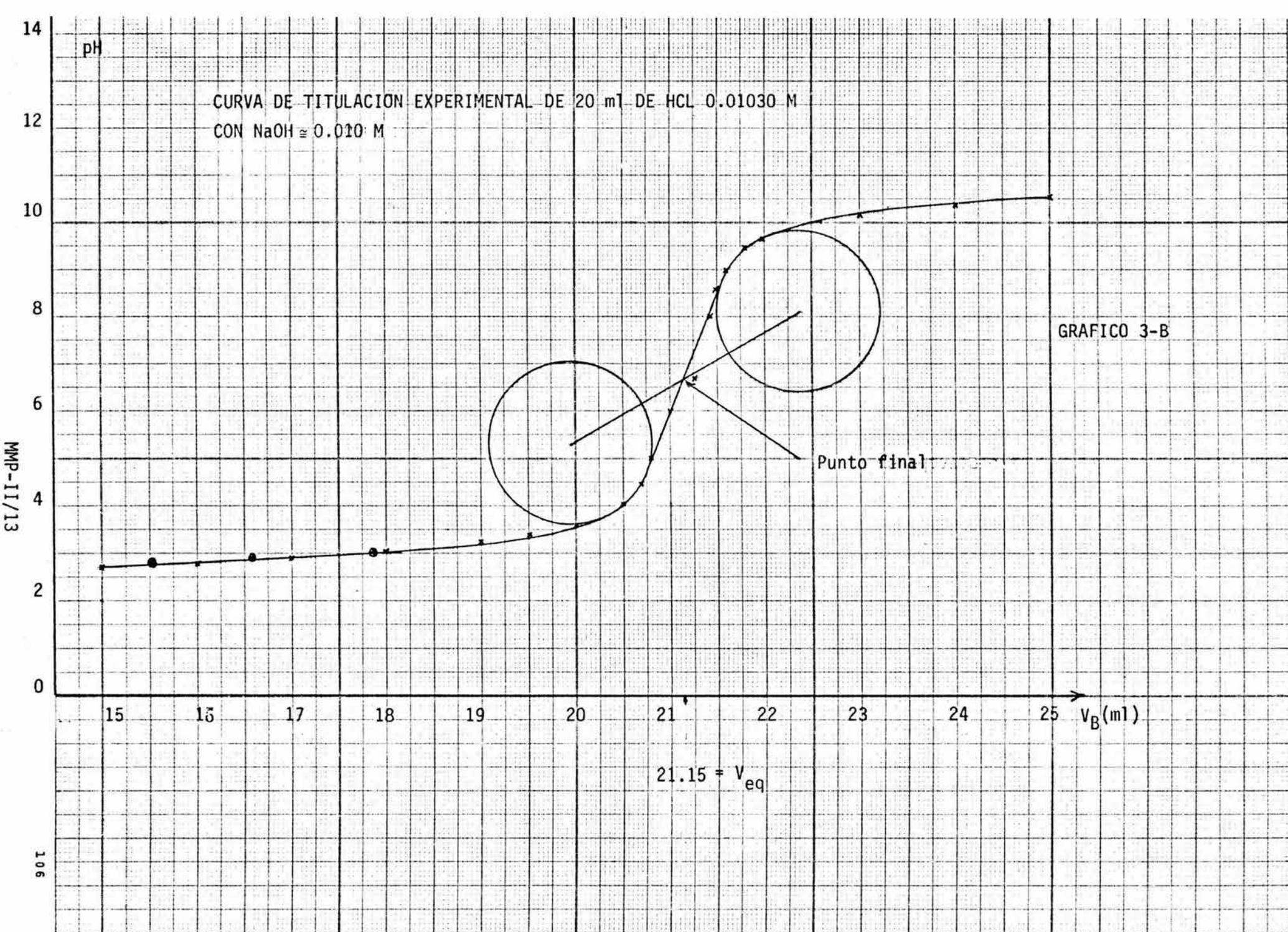
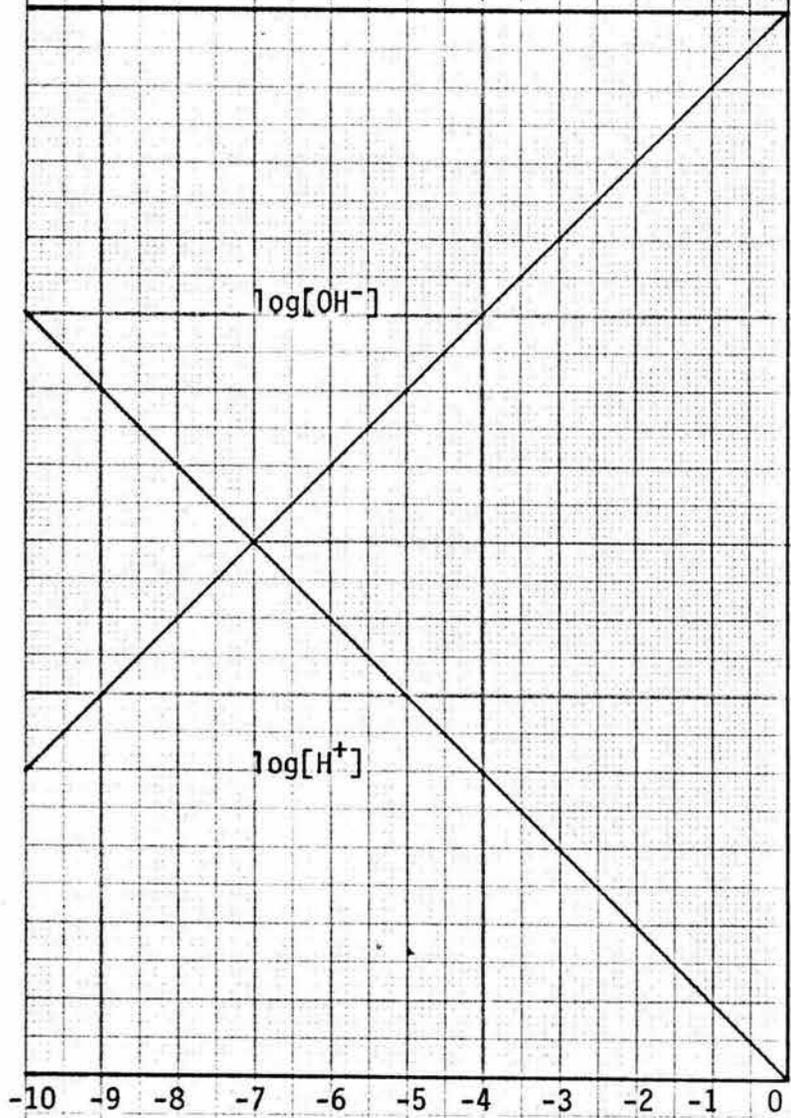


DIAGRAMA LOGARITMICO DE ACIDO FUERTE



CURVA DE TITULACION EXPERIMENTAL DE 20 ml DE HCl 10^{-n} M CON NaOH 10^{-n+1} M

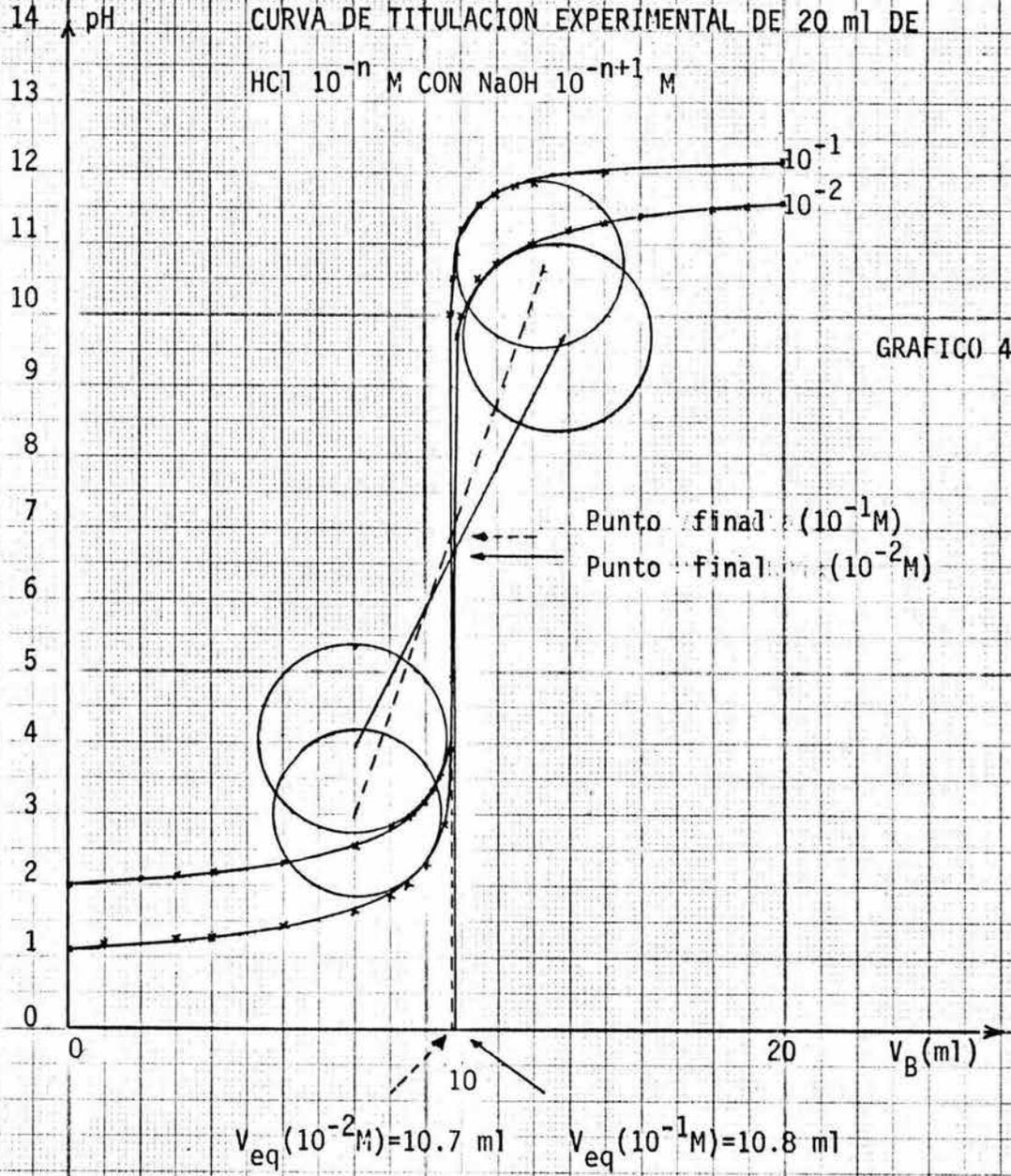


GRAFICO 4-A

MMP-DI/14

localizar el punto final de una titulación potenciométrica. Ta les gráficas son lineales poco antes y poco después del punto final, teniendo forma de "V" para todas las titulaciones poten ciométricas.

Si se utilizan los métodos gráficos recomiéndese al alumno que además del gráfico que da el trazo general de la curva, haga otro ampliando la zona cercana al punto de equivalencia.

Por lo que respecta al método de los círculos, en particular, nótese que en general los dos círculos son del mismo tamaño, lo que indica que hay una cierta simetría en las dos ramas de la curva, excepto en el caso de HCl 1.030 M con NaOH=1.0 M , lo que se debe a falta de simetría en la curva experimental, por la respuesta del electrodo de vidrio, ya que al final de la titulación la concentración de Na⁺ es alta y provoca error alcalino.

- 8.3 El ejemplo de aplicación del método numérico por tabulación en el apéndice del alumno, corresponde a una de las curvas experimentales (consultarlo).

El ejemplo allí tratado, es el correspondiente a las curvas 2 (A,B y C), los valores obtenidos para el volumen equivalente son:

2-A	21.20 ml
2-B	21.35 ml
2-C	21.40 ml
Tabulación	21.48 ml

Es necesario hacer énfasis que ,como en las cercanías del punto de equivalencia la aguja del pHmetro no permanece inmóvil cuando deja de agregarse reactivo, puede haber alguna lectura incorrecta ; como consecuencia de ello,es posible que algún

valor calculado de la pendiente, no siga el orden creciente o decreciente de la variación, estos resultados deben desecharse del cálculo.

8.4 Ya fueron anotados en 8.2, sólo faltan de anotar los utilizados con el indicador.

Se titularon 20 ml de HCl \approx 0.1 M (0.1030 M) y se usaron 21.62 ml de NaOH \approx 0.1 M (0.0963 M). Comparando este valor con el utilizado en la determinación potenciométrica correspondiente, se tiene:

Gráfico	Veq(ml)	pHeq
2-A	21.20	6.8
2-B	21.35	6.4
2-C	21.40	6.7
fenolftaleína	21.62	

El consumo fue mayor con fenolftaleína, lo cual es lógico, ya que el pH de transición del indicador, es mayor que cualquiera de los pH obtenidos gráficamente.

Intervalo de transición de fenolftaleína, 8.0-9.8

Si con los valores obtenidos se calcula la concentración del titulante, suponiendo $C_{HA} = 0.1030$ M, se obtiene:

$$(2-A) \quad \frac{0.1030 \times 20}{21.20} = 0.0972 \text{ M}$$

$$(2-B) \quad \frac{0.1030 \times 20}{21.35} = 0.0965 \text{ M}$$

$$(2-C) \quad \frac{0.1030 \times 20}{21.40} = 0.0963 \text{ M}$$

$$(\text{fenolftaleína}) \quad \frac{0.1030 \times 20}{21.62} = 0.0953 \text{ M}$$

El valor medio de estas cuatro determinaciones, podría ser un buen estimador de la concentración del hidróxido de sodio, para determinaciones en que se localizara el P. de equivalencia en cualquiera de las cuatro formas(tres métodos gráficos y uno visual con indicador).

$$\frac{0.0972 + 0.0965 + 0.0963 + 0.0953}{4} = 0.0963 \text{ M}$$

Con una desviación estándar:

$$S = 7.8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Con este valor se calcula el intervalo de confianza, para 95 % de confianza:

$$t = 3.182$$

$$\frac{t S}{n^{\frac{1}{2}}} = \frac{3.182 \times 7.8 \times 10^{-4}}{(4)^{\frac{1}{2}}} = 0.0012 \text{ M}$$

Así se puede afirmar con 95% de confianza que la concentración del hidróxido de sodio , es:

$$0.0963 \pm 0.0012 \text{ M}$$

o que el valor verdadero se encuentra con una probabilidad de 0.95 , entre:

$$0.0951 - 0.0975 \text{ M}$$

cuando se utilizan los métodos gráficos, o se utiliza fenolftaleína.

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

Para contrastar las curvas mencionadas en las hipótesis, se trazaron

Los GRAFICOS 5-A y 5-B, en los cuales se seleccionaron las escalas adecuadas, de tal manera que el volumen equivalente en la curva experimental y teórica con dilución, coincidiera con $x=1.0$ de la curva teórica en la que no se consideró la dilución. Se titularon 20 ml de HCl 0.1030 M con NaOH 0.0963 M.

Las ecuaciones para trazar las curvas teóricas fueron:(consultar el apéndice del manual del alumno).

$$x = \frac{10^{(pH-pK_w)}}{0.1030} + 1 - \frac{10^{-pH}}{0.1030}$$

$$V_B = \frac{20[10^{(pH-pK_w)} - 10^{-pH}] + 20 \times 0.1030}{0.0963 - [10^{(pH-pK_w)} - 10^{-pH}]}$$

Para hacer coincidir las escalas, el volumen equivalente se consideró 21.40 ml y ese punto se hizo coincidir con $x=1.0$, y 42.8 ml con $x=2.0$

En los gráficos se observa que:

- 1) La curva experimental y la teórica con dilución, coinciden, al menos con las escalas utilizadas, antes del punto de equivalencia.
- 2) Para abscisas iguales, la curva teórica sin dilución, tiene valores menores de pH que la experimental, lo que se debe principalmente a los efectos de la dilución. Esto se apoya en el hecho de que la curva experimental y la teórica con dilución, coinciden.

La fuerza iónica posiblemente también influya, ya que en la experimental se tienen condiciones reales, pero esto no se hace muy evidente por lo expresado en (1).

La fuerza iónica influye sobre el valor de K_w . Un ejemplo de ello

DIAGRAMA LOGARITMICO DE ACIDO FUERTE

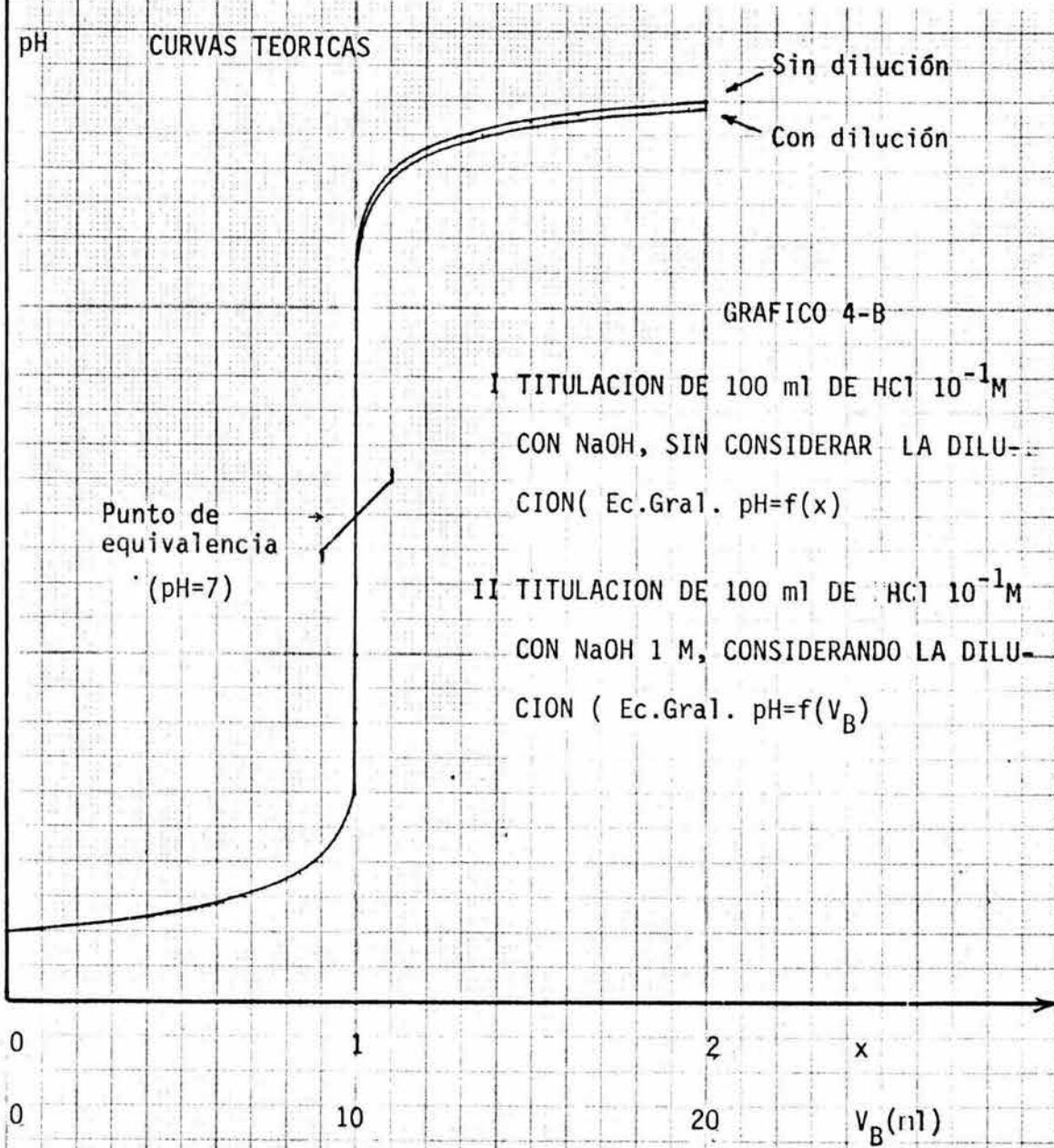
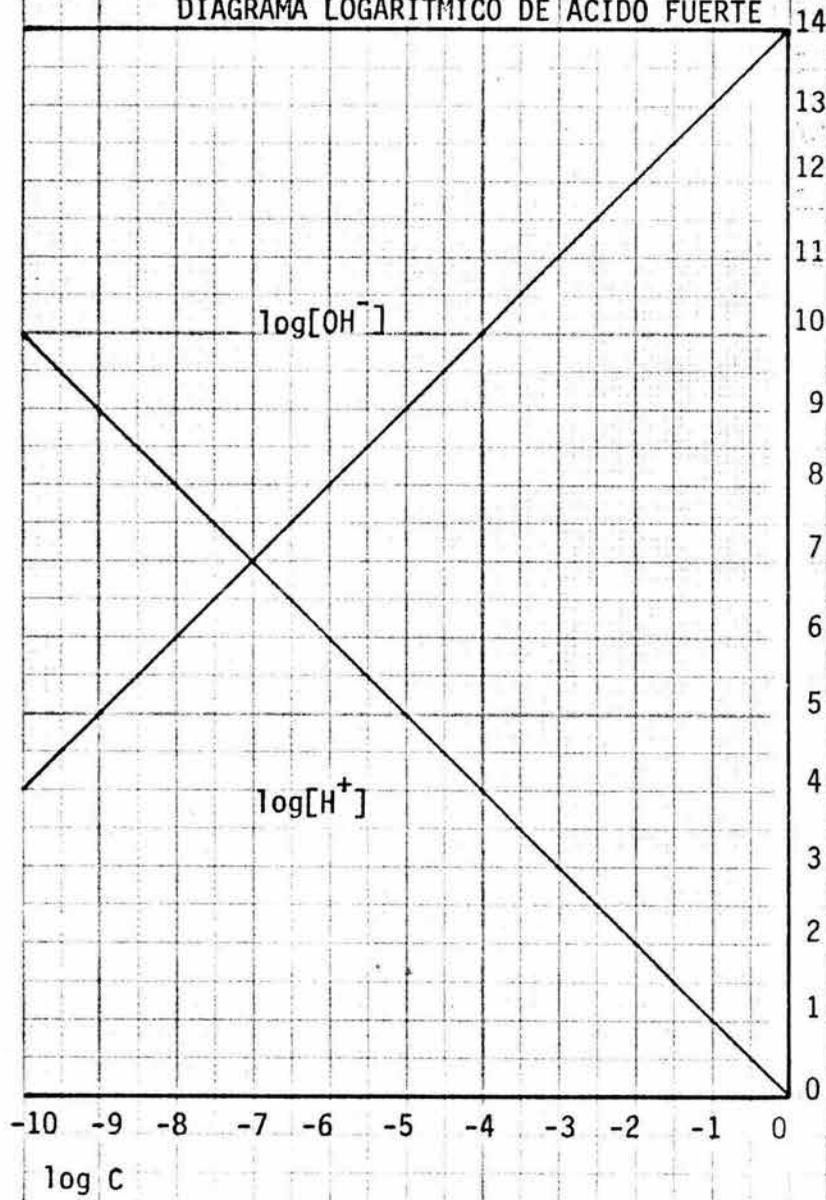
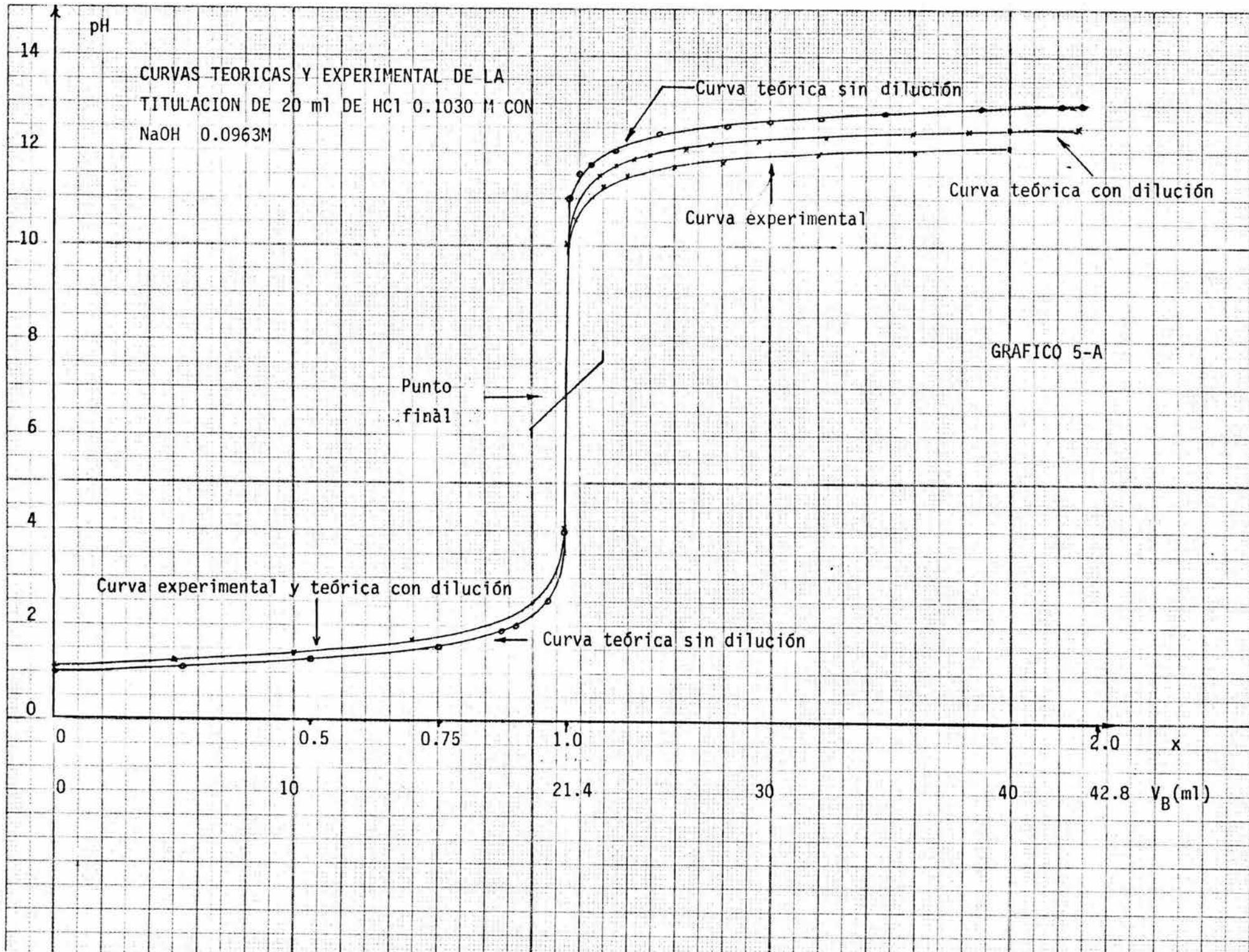


GRAFICO 4-B

- I TITULACION DE 100 ml DE HCl $10^{-1}M$ CON NaOH, SIN CONSIDERAR LA DILUCION (Ec.Gra1. $pH=f(x)$)
- II TITULACION DE 100 ml DE HCl $10^{-1}M$ CON NaOH 1 M, CONSIDERANDO LA DILUCION (Ec.Gra1. $pH=f(V_B)$)

MMP-II/19

112



pH

CURVAS TEORICAS Y EXPERIMENTALES PARA TITULACION
DE 20 ml DE HCl 0.1030 M CON NaOH 0.0963 M

Curva teórica sin dilución

Curva teórica tomando en
cuenta la dilución

Curva experimental

GRAFICO 5-B

Punto final

Curva teórica sin dilución

Curva experimental y teórica
tomando en cuenta la dilución

0.75

1.0

16 17 18 19 20 21.4 22 23 24 25 V_B (ml)

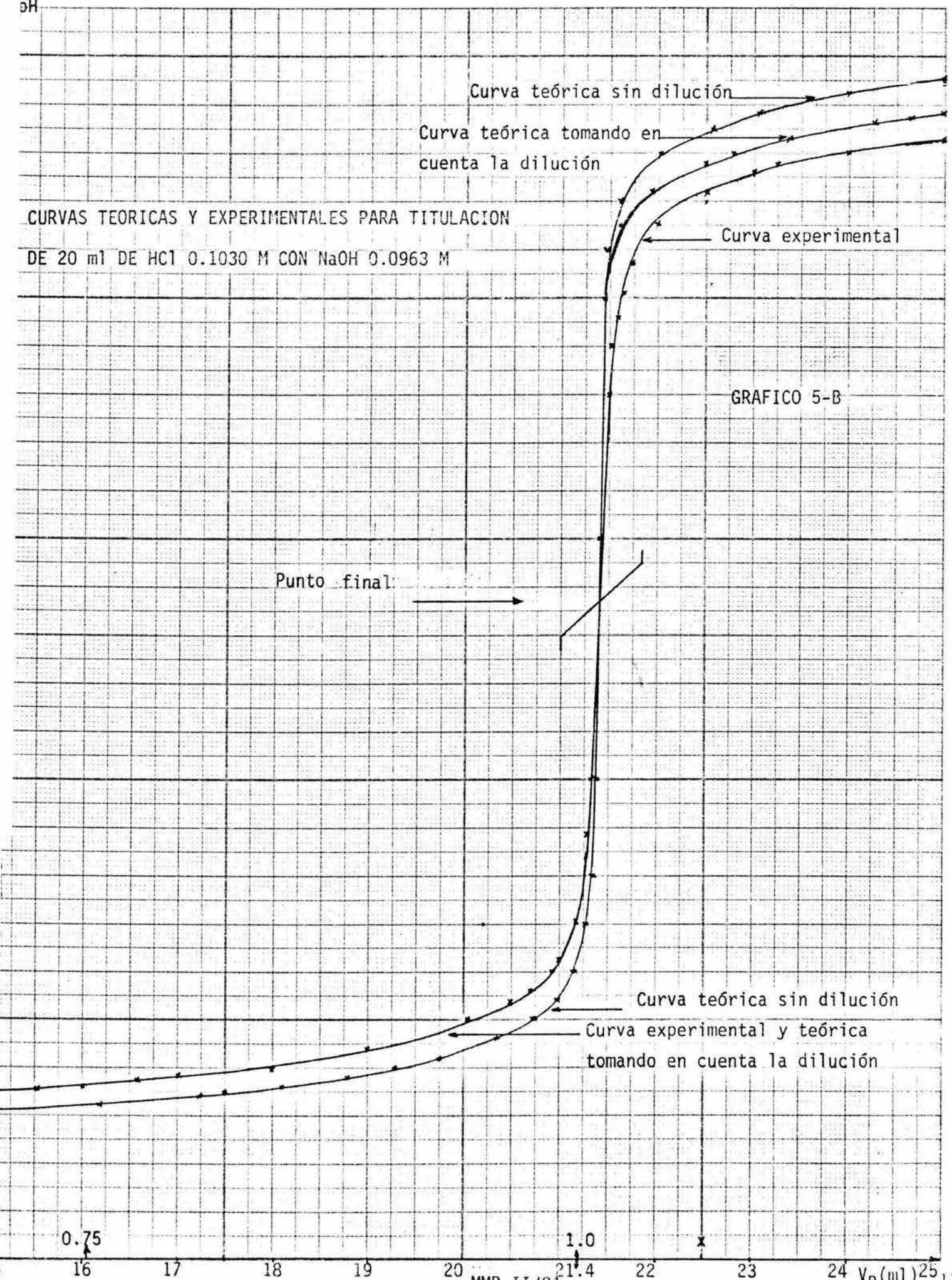
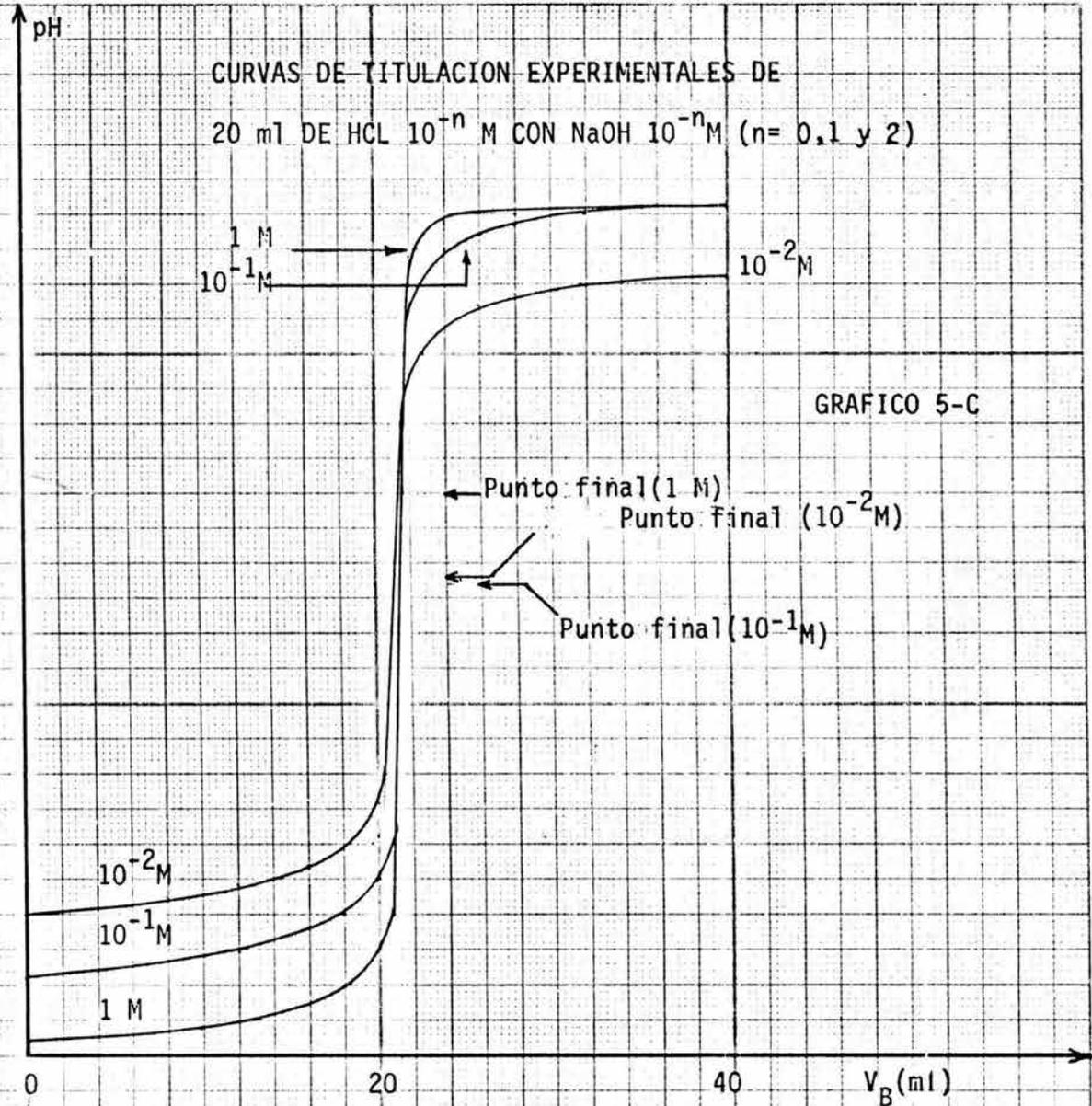
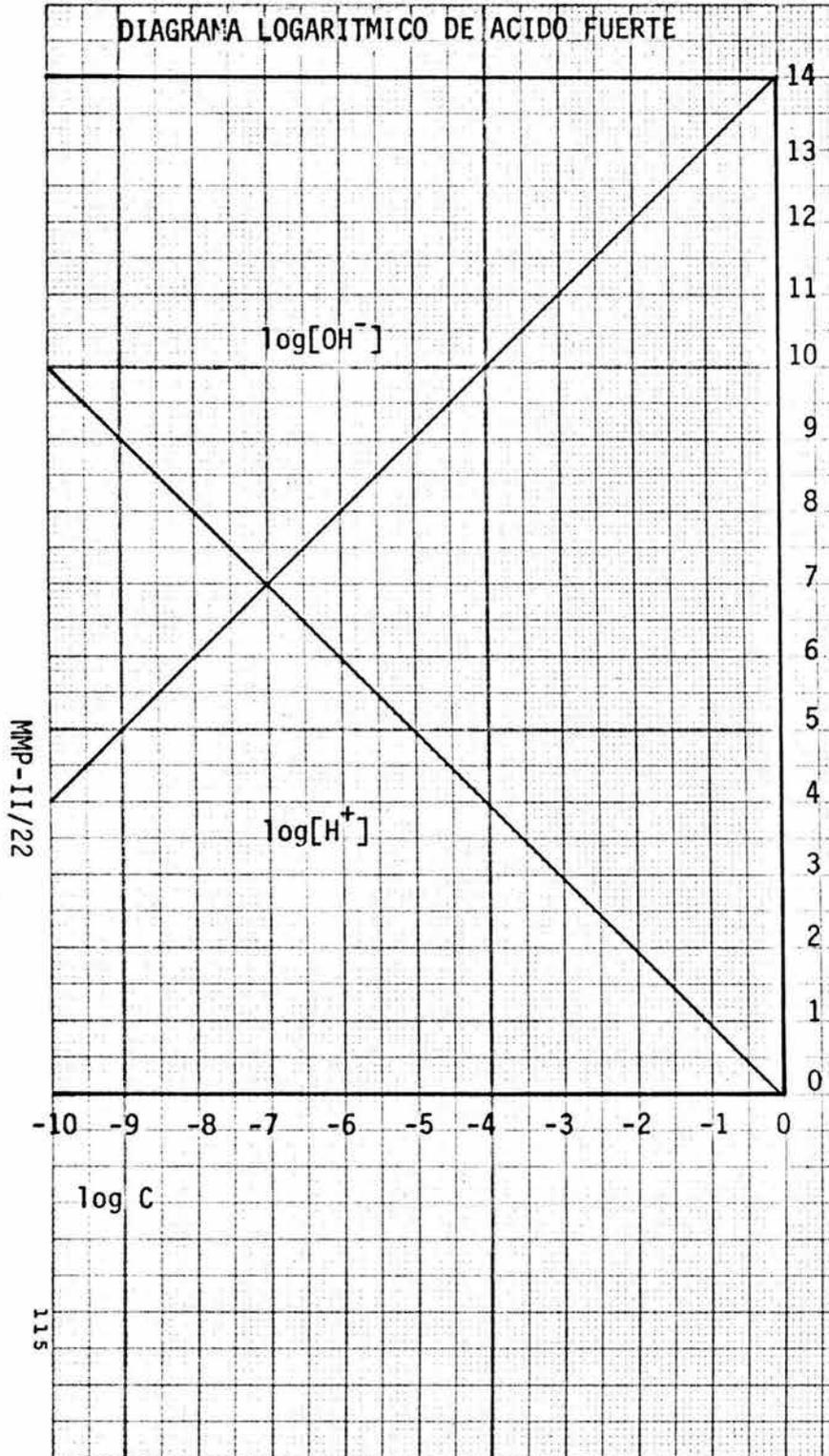


DIAGRAMA LOGARITMICO DE ACIDO FUERTE



son los siguientes valores(*):

μ (mol/Kg)	K_w (disoluciones de NaCl)
0.00	$10^{-13.997}$
0.11	$10^{-13.780}$
0.21	$10^{-13.742}$
0.51	$10^{-13.708}$
1.01	$10^{-13.725}$

Se seleccionaron estos valores, ya que el HCl se titul6 con NaOH, y de esta forma, durante la titulaci6n se forma NaCl como producto.

Las curvas en esta pr6ctica, se trazaron considerando $K_w = 10^{-14}$ y, como es evidente, todos los valores de K_w para las fuerzas i6nicas anotadas -que cubren aproximadamente las que se tuvieron en la pr6ctica- son mayores que este valor.

Si se analiza la ecuaci6n de la curva de titulaci6n:

$$x = \frac{10^{(pH-pK_w)}}{0.1030} + 1 - \frac{10^{-pH}}{0.1030}$$

para un mismo valor de pH, pero diferentes valores de K_w , se tendr6 por ejemplo:

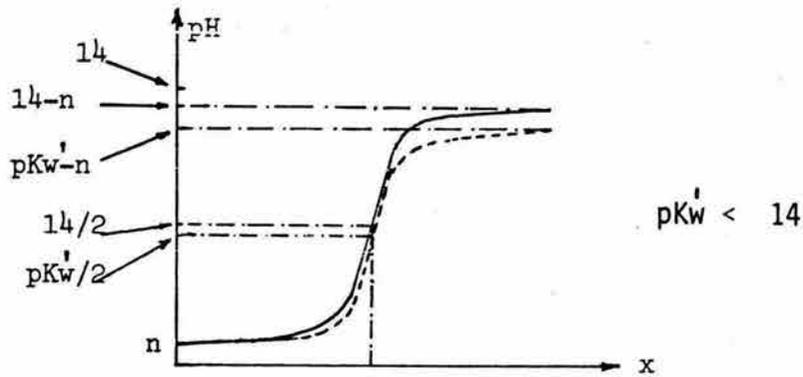
$$x(pK_w = 13.78) > x(pK_w = 14.00)$$

$$x(pK_w < 14.00) > x(pK_w = 14.00)$$

con estos valores, las curvas de titulaci6n tendr6an la siguiente posici6n relativa:

(ver p6gina siguiente)

(* Baes, F.C., Mesmer R.E., The hydrolysis of cations, Wiley and Sons U.S.A. 1976. P6g 85.



Por lo tanto un desplazamiento similar al del esquema , se debe a la variación de K_w ocasionada por los efectos de la fuerza iónica.

3) Después del punto de equivalencia, las tres curvas se separan.

La separación entre la experimental y la teórica con dilución, se debe principalmente a la respuesta del electrodo de vidrio el que, en la zona alcalina, también responde al ion Na^+ ; por tanto , los valores de pH en la curva experimental indican una mayor concentración de H^+ de la que realmente existe.

4) En cuanto a la diferencia entre las dos teóricas, se debe precisamente a los efectos de la dilución.

5) En el Gráfico 5-C , se trazaron las curvas experimentales de la titulación de 20 ml de HCl 0.0103 M con NaOH 0.00963 M, HCl 0.1030 M con NaOH 0.0963 M y HCl 1.030 M con NaOH 0.963 M.

La curva correspondiente a las concentraciones menores, tiene una forma cercana a la simetría, lo mismo que la de las concentraciones intermedias, pero la de HCl 1.030 M con NaOH 0.963 M, se aleja de la simetría y coincide en su última parte con la de HCl 0.1030 M. Esta forma se debe principalmente a la respuesta del electrodo y en menor grado a la fuerza iónica.

No se pretende que el alumno haga un análisis muy riguroso de las curvas, lo más importante de todo, es que haga la distinción entre los modelos y la realidad, y que sea capaz de identificar alguno de los factores que los hace diferentes.

Como un punto final, resultado de la contrastación, es posible calcular el coeficiente de selectividad del electrodo, cabe aclarar que esta práctica no fue hecha con este fin y que por tanto, no se consideran rigurosos los resultados; sin embargo, puede resultar de interés para prácticas de otro nivel y para incrementar el acervo de conocimientos del profesor. Consultar el apéndice a este manual, por lo que respecta a la "k" de selectividad del electrodo.

10.0 CUESTIONARIO

Consultar el manual del alumno.

10.1 a 10.3, consultar los apéndices al manual del alumno de estas prácticas.

10.4 Están calculados en 8.0

10.5 Calcular los saltos de pH.

Los saltos de pH están anotados sobre los gráficos, y son:

Titulación		Salto de pH	Gráfico
HCl	NaOH	pH(final)-pH(inicial)	
1.0300M	0.09630M	12.1-0.25 = 11.85	1-A
0.1030M	0.0963M	12.1-1.1 = 11.00	2-A
0.0103M	0.0096M	11.15-2.0 = 9.15	3-A
0.0103M	0.0963M	11.6-2.0 = 9.60	4-A
0.1030M	0.9630M	12.2-1.1 = 11.10	4-A

La magnitud del salto de pH se incrementa cuando crece la cuantitatividad de la reacción.

Recordar que, para la determinación del punto de equivalencia por potenciometría se necesita por lo menos un salto de pH de 3.5 unidades ; para usar indicador, se requiere un mínimo de 5.5 a 6.0 unidades de pH, dependiendo de la precisión requerida.

11.0 BIBLIOGRAFIA

Consultar la bibliografía sugerida en el manual del alumno, y en las bibliografías de cada apéndice general, si se necesita más información.

APENDICE DEL MANUAL DEL MAESTRO DE LA PRACTICA No 2

"POSIBILIDAD DE DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE INTERCAMBIO ENTRE H⁺ Y Na⁺ EN UN ELECTRODO DE VIDRIO, MEDIANTE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA TITULACION EXPERIMENTAL"

Aun cuando la Práctica No 2 no tenía como objetivo hacer estudios relativos al comportamiento del electrodo de vidrio, por lo que respecta a su selectividad ante los iones Na⁺ y H⁺, se consideró de interés intentar presentar un ejemplo de cómo los datos experimentales pueden utilizarse para obtener otro tipo de resultados.

Se hace destacar que el desarrollo que se presenta no tiene la rigurosidad de una investigación sin embargo, es interesante mostrar su factibilidad.

Para dar un ejemplo de cómo podría determinarse la "k" de intercambio entre H⁺ y Na⁺ en un electrodo de vidrio, se tomaron los datos de la curva experimental de titulación de HCl 0.1030 M, con NaOH 0.0963 M.

Se utilizaron los valores anotados a continuación, y la última columna de pK, se calculó con las siguientes expresiones:

$$\text{pH} = \log[a_{\text{H}^+} + k C_{\text{Na}^+}]$$

$$- \log k = \text{pk}$$

Continúa

C_{Na^+} (M)	V_B (ml)	pH_{exp}	pH_{teor}	ΔpH	pK
0.0512	22.7	11.20	11.47	0.27	10.2437
0.0515	23.0	11.30	11.56	0.26	10.3582
0.0520	23.5	11.40	11.67	0.27	10.4505
0.0525	24.0	11.50	11.76	0.26	10.5714
0.0535	25.0	11.65	11.89	0.24	10.7531
0.0544	26.0	11.70	11.99	0.28	10.7544
0.0553	27.0	11.75	12.06	0.31	10.7850
0.0562	28.0	11.85	12.12	0.27	10.9307
0.0578	30.0	11.90	12.22	0.32	10.9448

Con los valores de "k", se hicieron los siguientes cálculos:

$$\Sigma k = 2.1108 \times 10^{-10}$$

$$\bar{k} = 2.3453 \times 10^{-11}$$

$$s_k = 1.8164 \times 10^{-11} \quad (\text{desviación estándar sobre } k)$$

$n = 9$, $n-1 = 8$ y en las tablas correspondientes, para 95% de confianza, se tiene: $t = 2.306$

Con los resultados anteriores, el intervalo de confianza es:

$$\frac{t \cdot s}{n^{\frac{1}{2}}} = \frac{2.306 \times 1.8164 \times 10^{-11}}{9^{\frac{1}{2}}} = 1.3962 \times 10^{-11}$$

De esta manera, el valor de "k", al 95% de confianza, sería:

$$0.94908 \times 10^{-11} < k_{real} < 3.7415 \times 10^{-11}$$

A pesar de lo poco riguroso de este desarrollo, se encuentra que se reportan valores para k , para vidrio corning 015, de $10^{-11.6}$.

Además de la fórmula utilizada para evaluar "k", existen otros modelos, propuestos por otros autores. Para una mayor información, se recomienda consultar el libro: R.BATES., Determination of pH. Theory and Practice. Ed. J. Wiley & Sons. USA. 1973. p.p. 368-373.

PRACTICA No 3

TITULACION DE UNA MEZCLA DE UN ACIDO FUERTE Y UN ACIDO DEBIL , POR
UNA BASE FUERTE.

MANUAL DEL ALUMNO

1.0 OBJETIVOS

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

3.0 INDICACIONES GENERALES

4.0 REQUISITOS

5.0 PROBLEMA

6.0 HIPOTESIS

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

10.0 CUESTIONARIO

11.0 BIBLIOGRAFIA

APENDICE DE LA PRACTICA "TITULACION DE UNA MEZCLA DE UN ACIDO FUERTE Y
UN ACIDO DEBIL, POR UNA BASE FUERTE"



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.

1.0 OBJETIVOS

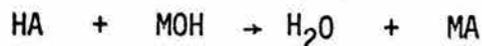
El alumno:

- 1.1 Realizará el estudio teórico de la titulación potenciométrica de una disolución, constituida por una mezcla de un ácido débil y uno fuerte, por medio de la adición de una base fuerte. Trazará la curva teórica de la titulación, $\text{pH} = f(V_B)$, donde V_B es el volumen de base fuerte agregado.
- 1.2 Realizará experimentalmente la titulación potenciométrica de una disolución, constituida por una mezcla de un ácido débil y uno fuerte, con una base fuerte. Trazará la curva experimental de la titulación, $\text{pH} = f(V_B)$, donde V_B es el volumen de base agregado.
- 1.3 Explicará las semejanzas y diferencias entre las curvas teórica y experimental de titulación potenciométrica, de una mezcla de un ácido fuerte y uno débil por una base fuerte.
- 1.4 Determinará en forma experimental los puntos de equivalencia, los valores de pK_A y las concentraciones del ácido fuerte y del ácido débil

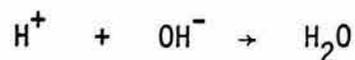
2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

Si una disolución acuosa que contiene un ácido fuerte, HA, y un ácido débil HB, en concentraciones semejantes, se titula con una base fuerte, MOH, es posible observar que:

- 2.1 El pH inicial de la disolución por titular estará determinado por la disociación del ácido fuerte. Esto mismo se cumple hasta las inmediaciones del punto de equivalencia.
- 2.2 Al adicionar la base fuerte MOH, la primera neutralización que ocurre es la del ácido fuerte HA, representada por la ecuación molecular:



y en forma iónica por:



Por lo anterior , el pH aumentará al adicionar MOH.

- 2.2 Una vez neutralizado el ácido fuerte, si se continúa agregando MOH, tendrá lugar la segunda neutralización, la del ácido débil HB , representada por la ecuación molecular:



y en forma iónica por:



Por esta razón el pH seguirá aumentando hasta terminar la segunda neutralización.

- 2.3 Ya que tienen lugar dos neutralizaciones, habrá dos puntos de equivalencia. El primero, al finalizar la neutralización del ácido fuerte HA y, el segundo al terminar la neutralización del ácido débil , HB.

El punto final de cada neutralización puede determinarse por distintos métodos, entre ellos el potenciométrico, basado en la variación brusca del potencial en las inmediaciones del punto de equivalencia.

Para una mayor información, consultar el apéndice que se encuentra al final de este manual.

3.0 INDICACIONES GENERALES

- 3.1 Tiempo para la realización: se ha calculado que se requie-

ren dos horas para el trabajo experimental, si se cuenta con las sustancias y el equipo necesarios.

- 3.2 Forma de trabajo: trabajar en equipos de dos alumnos.
- 3.3 Normas de seguridad: Consultar las investigadas para la práctica No 1.
- 3.4 Informe de trabajo: A reserva de corroborar con el profesor, el informe puede ser presentado por el equipo de alumnos en la fecha indicada por el profesor.

4.0 REQUISITOS

- 4.1 Estudiar los fundamentos teóricos, consultar alguno de los libros recomendados en la bibliografía y revisar los documentos que acompañan a estos manuales, que permitan resolver satisfactoriamente los requerimientos de la práctica.
- 4.2 Investigar en las fuentes de información, y entregar por escrito al profesor, antes de iniciar el trabajo experimental:
 - 4.2.1 Cuáles son los indicadores visuales que pueden ser utilizados en la titulación objeto de esta práctica.
 - 4.2.2 Cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones de titulación de esta práctica.
 - 4.2.3 Diagrama logarítmico de predominancia de las especies del ácido débil titulado en esta práctica.
- 4.3 Entregar al profesor por escrito y antes de iniciar la práctica, el estudio correspondiente a la hipótesis de trabajo. (ver inciso 6.0).

5.0 PROBLEMA

El problema en esta práctica es realizar una titulación potenciométrica de la mezcla de dos ácidos, uno fuerte y otro débil, utilizando para ello el potenciómetro y electrodos ya conocidos en la práctica anterior. El potenciómetro deberá estar estandarizado, en la forma ya explicada, con alguna de las disoluciones amortiguadoras estándar disponibles y los electrodos deberán ser preparados de acuerdo a las indicaciones de los manuales.

Una vez realizada la titulación, durante la cual se traza la curva experimental $\text{pH} = f(V_B)$, localizar en forma gráfica los puntos de equivalencia. De acuerdo a los resultados obtenidos, se seleccionarán dos de los indicadores visuales que den el menor error de titulación la localización de los puntos de equivalencia.

Posteriormente los resultados experimentales se contrastarán con la hipótesis de trabajo, con objeto de evaluar su validez.

6.0 HIPOTESIS

La hipótesis correspondiente a esta práctica, consiste en la predicción de las concentraciones de las especies en la disolución del sustrato como funciones del volumen de titulante agregado, V_B . Estas predicciones serán el resultado de la aplicación de los fundamentos teóricos que constituyen el marco de referencia.

Las concentraciones predichas se representarán en los gráficos $\text{pH} = f(V_B)$, $\log C = f(\text{pH})$, en donde C es la concentración de cualquier especie en la disolución del sustrato.

Para realizar estas predicciones será necesario hacer el estudio cualitativo y cuantitativo de la titulación, basado en la siguiente información:

- Concentraciones analíticas iniciales en la disolución del sustrato:

$$C_{\text{HCl}} = 5 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 5 \times 10^{-2} \text{M}$$

- Concentración analítica del titulante:

$$C_{\text{NaOH}} = 10^{-1} \text{M}$$

- Volumen de disolución por valorar = 20 ml
- Tomar en cuenta la dilución.

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1 MATERIAL

Por equipo de dos alumnos

pHmetro

5 hojas de papel milimetrado

1 electrodo de vidrio

1 electrodo de Ag/AgCl o de calomel

1 agitador magnético (*)

1 barra magnética (*)

(*) En caso de no tenerlos, usar un agitador de varilla de vidrio

1 bureta de 50 ml

1 matraz volumétrico de 100 ml

1 balanza analítica
1 pinzas de bureta
2 soportes de bureta
1 embudo
1 pipeta volumétrica de 10 ó de 20 ml
1 propipeta
2 vasos de precipitado de 50 ó de 100 ml
1 pizeta

7.2 SUSTANCIAS

50 ml de disolución patrón de NaOH $\cong 10^{-1}M$, normalizada en la práctica No 1
20 ml de disolución $5 \times 10^{-2}M$ en HCl y $5 \times 10^{-2}M$ en NH_4Cl , preparada con la disolución 1.0 M de HCl de la práctica No 1 y con el NH_4Cl sólido necesario. Presentar los cálculos al profesor antes de su preparación. Se recomienda que por cada dos equipos de alumnos, se preparen 100 ml en un matraz volumétrico, por si fuera necesario repetir la titulación.

Disoluciones amortiguadoras estándar, preparadas en la práctica No 1

7.3 TECNICA

7.3.1 Estandarización del pHmetro

Realizar la estandarización como se explica en la práctica No 2.

7.3.2 Colocar en un vaso de precipitado 20 ml de la disolución que contiene la mezcla de HCl y NH_4Cl ; introducirle la barra magnética (si se dispone de ella) y los electrodos. Adicionar el titulante, que deberá estar en una bureta, cargada de acuerdo a las instrucciones del apéndice de la práctica No 1. Las

adiciones del titulante, al principio deben ser de ml en ml, en la proximidad del punto de equivalencia, disminuir los volúmenes, se recomienda sean entre 0.5 y 0.1 ml. Esto se hace con objeto de tener un mayor número de lecturas en una zona en la cual la adición de un pequeño volumen de titulante produce una variación grande del pH. Consultar la práctica No 2.

Continuar agregando, después del punto de equivalencia volúmenes de 0.5 a 1.0 ml.

En la proximidad del siguiente punto de equivalencia esperado, hacer lo mismo que se hizo en el primero.

Anotar los valores de pH después de cada adición de titulante. La última lectura se tomará cuando el volumen de titulante agregado sea de ≈ 30 ml, dependiendo ello de la concentración del titulante.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

El registro de los resultados experimentales, así como las observaciones adicionales y cálculos, deberán ser hechos en el cuaderno o libreta de laboratorio.

Los valores de los pH durante la titulación se anotarán en forma tabulada y, el gráfico correspondiente a la curva experimental, se hará al mismo tiempo que la determinación experimental.

El trazo de las curvas deberá ser hecho con las mismas recomendaciones de la práctica No 2.

- 8.1 La curva trazada durante la titulación deberá repetirse en otra hoja de papel milimetrado colocando, a un lado y en el mismo gráfico, el diagrama logarítmico del ácido débil.

Con el diagrama logarítmico anexo a la curva de titulación, se pueden conocer las concentraciones al equilibrio, en los diferentes valores de pH.

- 8.2 Localizar los puntos de equivalencia utilizando cualquiera de los métodos gráficos (consultar el apéndice de la Práctica No 2)
- 8.3 Localizar en el gráfico de la curva de titulación los dos indicadores seleccionados para cada punto de equivalencia, registrando sus intervalos de transición.

Calcular los errores de titulación que se hubieran tenido, de haber sido utilizados los indicadores para determinar los puntos finales de la titulación.

- 8.4 Anotar en forma tabulada los valores de los volúmenes en los puntos de equivalencia y los pH correspondientes.
- 8.5 Anotar sobre la curva de titulación:

- los puntos de equivalencia
- el pK_A del ácido débil
- la pareja ácido/base conjugada en cada zona de la curva

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

El alumno comparará la curva teórica con la experimental y establecerá cuáles son las razones que permiten explicar las semejanzas y diferencias entre ellas.

10.0 CUESTIONARIO

- 10.1 ¿Cuáles son los posibles errores cometidos?. Consultar el apéndice sobre "LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES"
- 10.2 Calcular, mediante los resultados obtenidos en la titulación las concentraciones reales de HCl y NH_4^+ en la disolución original.
- 10.3 ¿Cómo se verían afectados los resultados por una mala calibración del pHmetro?
- 10.4 Problema: Un mismo operador realizó 5 veces la titulación de 20 ml de una mezcla de NH_4Cl y HCl , con NaOH 0.1040 M y encontró los siguientes resultados para el 1er P.de equiv.

Determinación	1er P.eq.
1	10.85 ml
2	10.80 ml
3	10.80 ml
4	10.75 ml
5	10.90 ml

Calcular la desviación estándar de la concentración de HCl.

Expresar la concentración del ácido clorhídrico en la disolución original , con su intervalo de confianza. Considerar 95% de confianza.

10.5 Trazar el diagrama de variación de las cantidades de materia en moles que permanecen o se forman durante la titulación.

11.0 BIBLIOGRAFIA

- 1) DICK G.J., Química Analítica. ED.El Manual Moderno S.A.México. 1979
- 2) RAMETTE W.R., Equilibrio y Análisis Químico., Fondo Educativo Interamericano.México. 1983.
- 3) KOLTHOFF M.I., SANDELL E.B., MEEHAN E.J., BRUCKENSTEIN S., Quantitative Chemical Analysis.Ed.Macmillan.United Kingdom.1969.
- 4) QUERE ALAIN, Manual de prácticas de Química Analítica II, Facultad de Química.UNAM.México 1982

APENDICES

"LOS ERRORES EXPERIMENTALES EN LAS TITULACIONES ACIDO BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES"

"EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO BASE"

"EL ERROR DE TITULACION"

Para una mayor profundidad, consultar la bibliografía de los apéndices"

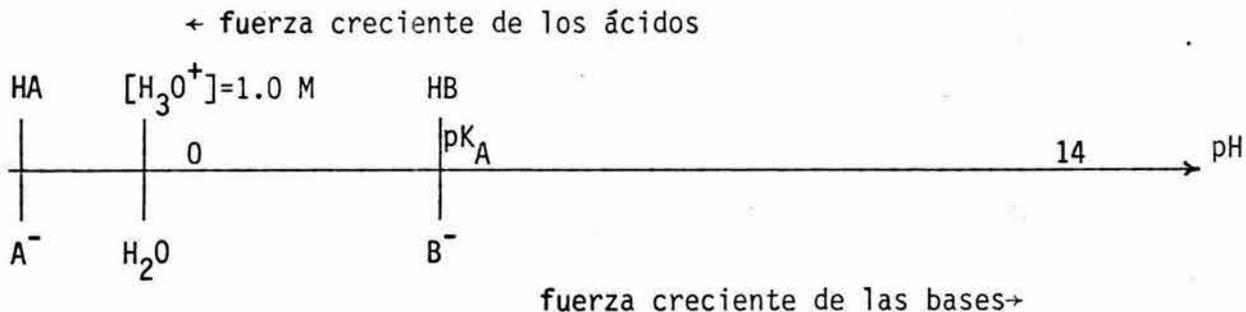
"APENDICE DE LA PRACTICA "TITULACION DE UNA MEZCLA DE UN ACIDO FUERTE Y UN ACIDO DEBIL CON UNA BASE FUERTE"

ESTUDIO CUALITATIVO DE LA TITULACION DE UN ACIDO DEBIL Y UN ACIDO FUERTE CON UNA BASE FUERTE.

Las siguientes ecuaciones químicas representan las disociaciones en disolución acuosa de un ácido fuerte y de un ácido débil:



Las fuerzas de estos ácidos y de sus respectivas bases conjugadas puede representarse colocándolas sobre una escala de pH.



Los ácidos colocados hacia la izquierda son más fuertes que los colocados a la derecha.

Las bases que se encuentran hacia la derecha son más fuertes que las colocadas hacia la izquierda.

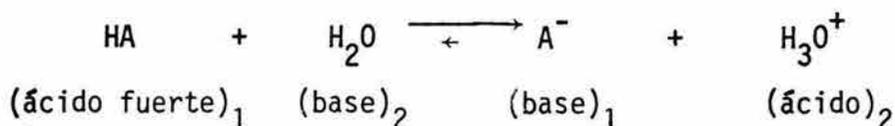
Todo ácido situado en la escala a la izquierda de una base, reacciona con ella para formar los respectivos conjugados.

El par conjugado HB/B⁻ se colocó en el lugar correspondiente a su pK_A, sa

biendo que éste es igual a:

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$$

El par HA/A⁻ se colocó en un lugar arbitrario, menor a pH = 0, esto obedece a que la disolución del ácido fuerte HA en agua, se considera una reacción ácido base prácticamente cuantitativa:



La ecuación anterior en notación simplificada sería:



Si se aplica la ley de acción de masas a esta última expresión, se tiene:

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Puesto que [HA] tiene un valor muy pequeño, el de K_A tendrá uno muy grande K_A > 10⁰; en consecuencia, pK_A = -log K_A tendrá un valor negativo,

En la práctica es muy difícil determinar el valor de [HA], concentración de moléculas no disociadas, por tanto, en la práctica común, a los ácidos fuertes no se les asigna valor de K_A. Por esta misma razón la disociación de HA se anota con una sola flecha:

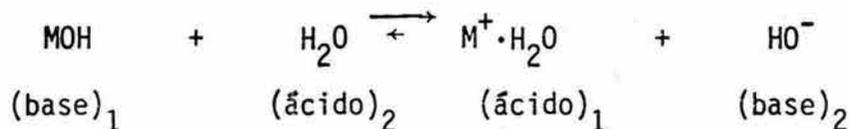


También se ha colocado en la escala y a un pH = 0, el par H₃O⁺/H₂O, para el que se especifica que [H₃O⁺] = 1.0 M.

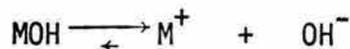
A una disolución de [H₃O⁺] = 1.0 M, le corresponde un pH = 0, ya que -log [H₃O⁺] = pH y -log(1.0) = 0 = pH

En esta escala de fuerza relativa de ácidos y bases, es posible considerar a una base fuerte representada por MOH.

La disolución de una base fuerte MOH en agua es considerada como una reacción ácido base prácticamente cuantitativa:



o en notación simplificada:



Si se aplica la ley de acción de masas a esta última expresión se tiene:

$$K_B = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]}$$

Puesto que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

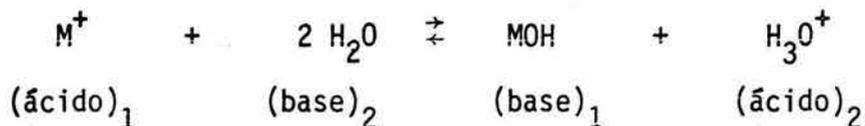
Al sustituir este último valor en la expresión de K_B se obtiene lo siguiente:

$$K_B = \frac{[\text{M}^+] K_w}{[\text{MOH}][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Si se arregla la expresión anterior, resulta:

$$\frac{K_w}{K_B} = \frac{[\text{MOH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{M}^+]}$$

Esta expresión puede considerarse la constante de acidez, K_A del siguiente equilibrio :



La constante del equilibrio anterior se expresa por:

$$K = \frac{[MOH][H_3O^+]}{[M^+][H_2O]^2}$$

y puesto que $[H_2O]$ es prácticamente constante para disoluciones diluidas, la expresión se transforma en:

$$K[H_2O]^2 = K_A = \frac{[MOH][H_3O^+]}{[M^+]} = \frac{K_w}{K_B}$$

La concentración de $[MOH]$ es sumamente pequeña, ya que la disociación de una base fuerte es prácticamente cuantitativa, por lo que K_A tendrá un valor muy pequeño, $K_A < 10^{-14}$, y en consecuencia $pK_A = -\log K_A$ tendrá un valor mayor de 14.

Por lo explicado anteriormente, a las bases fuertes no se les asigna en la práctica común un valor de K_A , y por esta misma razón la disociación de una base fuerte se anota con una sola flecha:



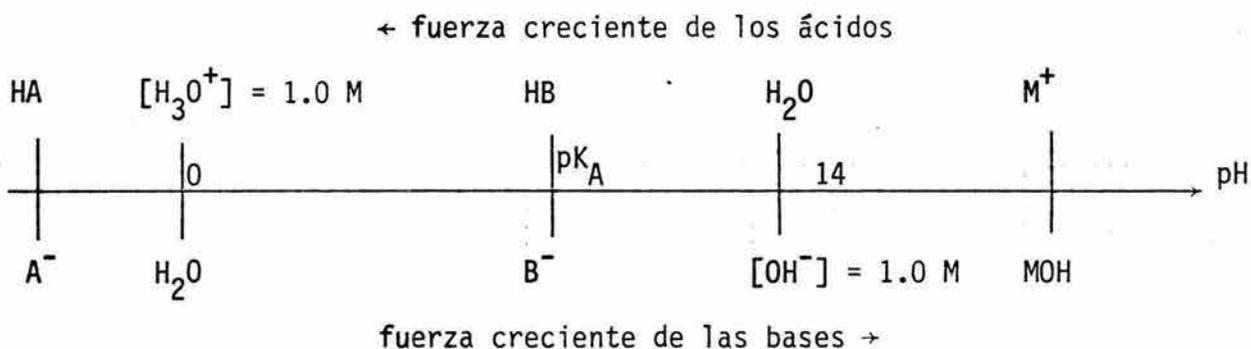
En la escala se colocará a un $pH = 14$, el par H_2O/OH^- , para el que se especifica $[OH^-] = 1.0 M$.

A una disolución de $[OH^-] = 1.0 M$, le corresponde un $pH = 14$, ya que :

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1.0} \quad \text{y} \quad pH = 14$$

Tanto el asignar a los ácidos fuertes y a las bases fuertes un valor de K_A , se hace con fines didácticos y así poderlos colocar sobre la escala, con objeto de poder predecir las reacciones ácido-base y determinar el orden en que ocurren.

La escala finalmente queda:



Tomando como modelo la escala anterior, se hará un estudio de la adición de una disolución de la base fuerte, MOH, a una mezcla acuosa del ácido fuerte, HA, y el ácido débil, HB.

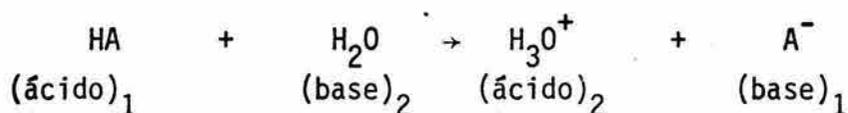
Este estudio comprenderá:

- 1) Determinación de las especies predominantes en la mezcla acuosa del ácido fuerte, HA, y el ácido débil, HB.
- 2) Determinación de las especies predominantes en la disolución de la base fuerte, MOH.
- 3) Estimación del pH inicial de la mezcla acuosa del ácido fuerte, HA y el ácido débil, HB.
- 4) Estimación del pH de la disolución que contiene la base fuerte, MOH.
- 5) Variación del pH durante la adición y su interpretación utilizando como modelo la escala descrita

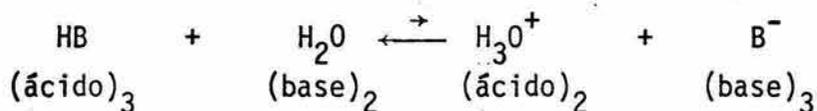
1) Determinación de las especies predominantes en la mezcla acuosa del ácido fuerte, HA, y el ácido débil, HB.

Puesto que, como ya se especificó antes, todo ácido situado a la izquierda de una base reacciona con ella y se forman los respectivos conjugados, entonces:

a) El ácido fuerte HA, se encuentra a la izquierda de la base H₂O y por tanto:



b) El ácido débil HB, se encuentra a la derecha de la base H₂O, entonces prácticamente no reacciona con ella; solamente se establece un equilibrio:



La flecha de izquierda a derecha se anota pequeña, con objeto de representar esquemáticamente la magnitud relativa de este desplazamiento.

c) Como consecuencia de los razonamientos en (a) y (b), se considerará que las especies más abundantes antes de iniciar la adición de MOH, son:

- los ácidos H₃O⁺, HB y H₂O (*)

- las bases A⁻ y H₂O (**)

(*) Obsérvese que H₂O es el ácido del par colocado a pH = 14

(**) H₂O es la base del par colocado a pH = 0.

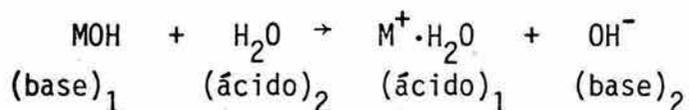
La base A⁻ es de fuerza despreciable, ya que no es capaz de fijar el protón para formar el ácido conjugado HA.

En la escala siguiente se señalan las especies más abundantes.



2) Determinación de las especies predominantes en la disolución de la base fuerte, MOH.

a) Como ya se estableció anteriormente, todo ácido colocado a la izquierda de una base, reacciona con ella: entonces la base MOH, contenida inicialmente en su disolución acuosa, reaccionará con el H_2O que se encuentra a su izquierda y que actúa como ácido del par H_2O/OH^- , formándose los respectivos conjugados:



Obsérvese que el H_2O , como ácido, cede un protón a la base MOH, dando lugar a la formación del ácido $M^+ \cdot H_2O$, que no es otra cosa que un catión solvatado.

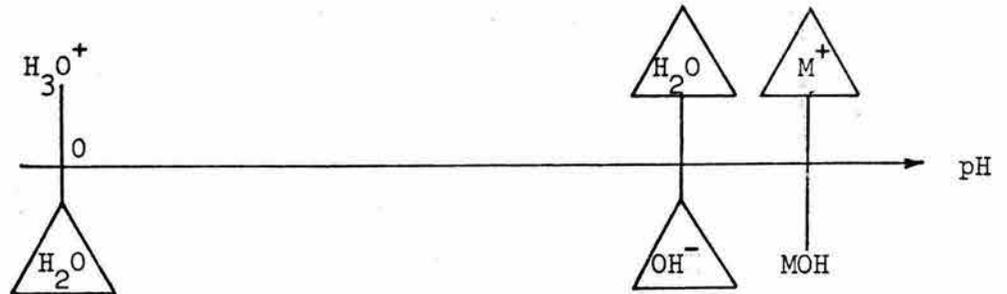
No debe olvidarse que, en todos los equilibrios en disolución acuosa, el agua además de funcionar como medio dieléctrico, ionizante y disociante, solvata a una gran mayoría de especies. Por lo general el agua de solvatación no se anota por simplificación: así la especie $M^+ \cdot H_2O$, se escribe M^+ .

b) De acuerdo con el razonamiento en (a), la disolución de MOH contiene

como especies más abundantes:

- los ácidos H_2O y M^+
- las bases H_2O y OH^-

En la escala siguiente se señalan las especies más abundantes:



- 3) Estimación del pH inicial de la mezcla acuosa del ácido fuerte HA y el ácido débil, HB .

La disolución de los ácidos HA y HB cuyas especies más abundantes son:

- los ácidos H_3O^+ , HB, y H_2O
- las bases H_2O y A^-

tiene un pH inicial que será determinado por el ácido más fuerte y por su concentración; en este caso es el H_3O^+ (obsérvese la escala) ya que se encuentra a la izquierda de todos los demás ácidos.

- 4) Estimación del pH en la disolución que contiene la base fuerte, MOH .

La disolución de la base MOH, cuyas especies más abundantes son:

- los ácidos H_2O y M^+
- las bases OH^- y H_2O

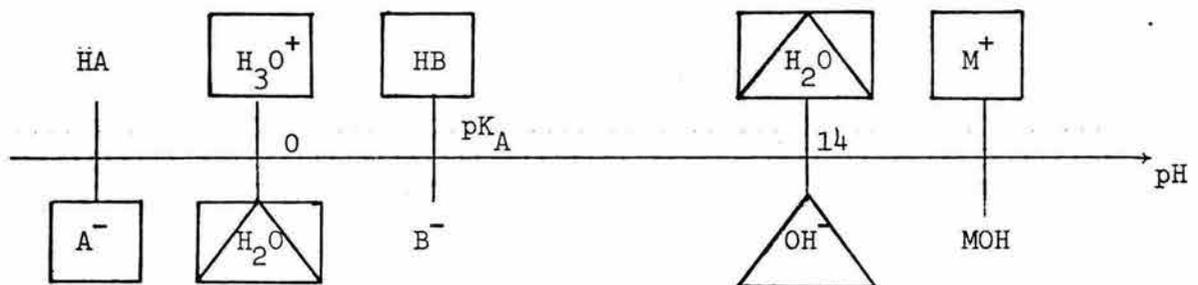
tendrá un pH determinado por la base más fuerte y por su concentración; en este caso es el OH^- , ya que se encuentra a la derecha de las otras bases.

5) Variación del pH durante la adición y su interpretación utilizando como modelo la escala descrita.

Si a una disolución de pH cercano a cero, en este caso la disolución que contiene los ácidos, se le adiciona progresivamente una disolución de una base, de un pH cercano a 14, la disolución que contiene los ácidos irá en forma paulatina aumentando su pH.

La interpretación de lo antes anotado, por medio del modelo descrito, se describe a continuación.

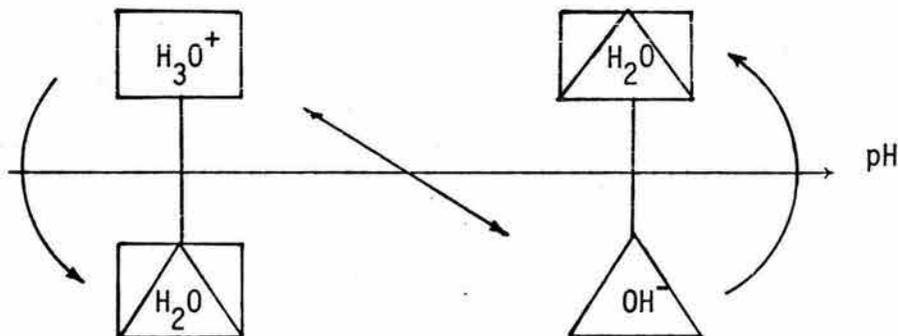
Se utilizará una escala en la que se señalan las especies más abundantes:



□ disolución por titular (mezcla de ácidos)

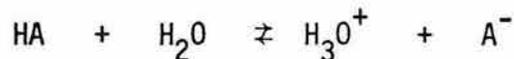
△ reactivo titulante (disolución básica)

Al agregar el reactivo titulante a la disolución por titular, la base OH^- , contenida en el primero, reacciona con los ácidos H_3O^+ y HB , por encontrarse a la derecha de ellos. Primero lo hace con el H_3O^+ que es el ácido más fuerte.

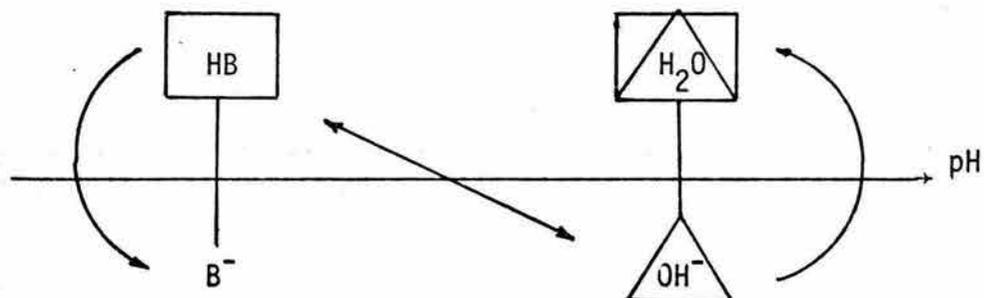


Durante este proceso el pH va aumentando paulatinamente.

El reactivo titulante empieza a reaccionar con el ácido HB, una vez que ha reaccionado con todo el H_3O^+ proveniente de la disociación del HA, recuérdese que:



Cuando la titulación del ácido fuerte termina, la disolución es equivalente a una preparada con el ácido débil (HB) en concentración analítica igual a la que tiene en la mezcla y con la sal del ácido fuerte en una concentración analítica igual a la del ácido fuerte (HA). El pH en este momento corresponde al primer punto de equivalencia.

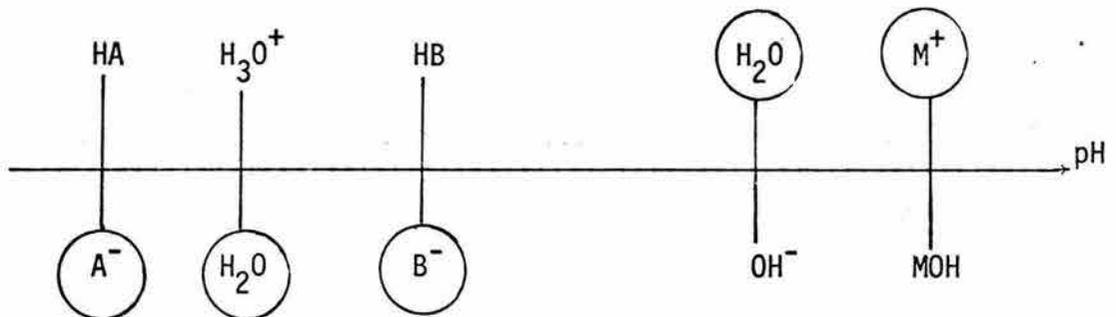


Nota: La base OH^- no reacciona primero con HB , porque si esto sucediera, la base B^- formada reaccionaría con el H_3O^+ y se regeneraría el HB .

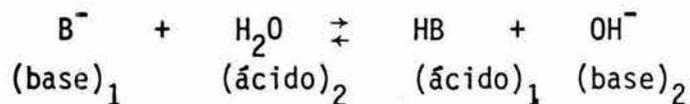


Mientras la reacción II ocurre, el ácido HB disminuye y la base B^- aumenta en forma progresiva. Al terminar la reacción II, en la disolución existen las siguientes especies predominantes:

- los ácidos H_2O y M^+
- las bases H_2O , B^- y A^-



En este momento la base más fuerte presente es B^- , el ácido más fuerte es el H_2O y el equilibrio que determina el valor del pH es:



Al terminar la reacción II, se tiene un pH equivalente al de una disolución acuosa que solamente contuviera la base débil B^- en una concentración analítica igual a la de la disolución que se estudia.

Las especies A^- , M^+ y H_2O no afectan en esas condiciones al valor del pH, ya que son ácidos o bases de fuerza despreciable.

Si se siguiera adicionando disolución de MOH, finalmente se tendría una disolución que contendría la base B^- y la base OH^- , esta última más fuerte que B^- . En este momento el pH lo impone la base fuerte OH^- .

Si el valor del pH a lo largo de esta titulación se midiera potenciométricamente y se graficara su variación en función del reactivo titulante agregado, sería posible observar:

- Dos puntos de equivalencia.
- Una zona donde el pH tiene poca variación, lo que sucede alrededor del pK_A del par HB/B^- .
- Una zona en que el pH es función de la concentración de la base más fuerte OH^- , en la disolución sujeta a titulación.

PRACTICA No 3

TITULACION DE UNA MEZCLA DE UN ACIDO FUERTE Y UN ACIDO DEBIL, POR
UNA BASE FUERTE.

MANUAL DEL MAESTRO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA

1.0 OBJETIVOS

Con esta práctica se pretende que el alumno:

- Compare los valores de pH calculados para trazar la curva teórica de la titulación potenciométrica de una mezcla de un ácido fuerte y uno débil con una base fuerte, con los valores utilizados para trazar la curva experimental.
- Explique las semejanzas y diferencias entre los datos teóricos y los experimentales, y en esta forma haga una evaluación del modelo teórico, el cual se presenta como hipótesis del trabajo experimental.
- Al obtener de los datos experimentales el valor de pK_A , constate que es posible hacer determinaciones experimentales de constantes de disociación de ácidos, K_A , con experiencias sencillas.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

Consultar el manual del alumno, el apéndice de esta práctica, los documentos recomendados y seleccionar alguno de los libros anotados en la bibliografía.

Tanto en los FUNDAMENTOS TEORICOS como en el apéndice de la práctica se hizo un resumen, lo más general posible de los principios en que se apoya la titulación, con objeto de poderlos conservar con la misma redacción y cambiar únicamente las sustancias utilizadas en la parte experimental; por ejemplo, cambiar el NH_4^+ por otro ácido débil, como el acético y el ácido clorhídrico por otro ácido fuerte, como el ácido perclórico. En esta forma la práctica cambia pero conserva los mismos objetivos y principios lo que permite tener diferentes opciones de un curso a otro.

3.0 INDICACIONES GENERALES

3.1 y 3.2 Consultar el manual del alumno.

3.3 Normas de seguridad: Consultar el manual del maestro de la práctica No 1.

Insistir con los alumnos para que trabajen en forma limpia, ordenada y sobre todo observando las reglas de seguridad para evitar accidentes.

3.4 Informe de trabajo: El profesor será quien indique la manera de organizar el informe, presentación y fecha de entrega.

4.0 REQUISITOS

4.1 Consultar el manual del alumno.

Sería recomendable que antes de iniciar el trabajo experimental, el alumno resolviera un cuestionario corto acerca de los conceptos incluidos en los FUNDAMENTOS TEORICOS.

4.2 Investigación en las fuentes de información.

4.2.1 No debe olvidarse que para obtener una buena precisión en la identificación del punto final en una titulación, mediante indicadores, el salto de pH deberá estar entre 5.5 y 6.0 unidades de pH.

Sin considerar el valor del salto de pH, los indicadores que tienen un intervalo de transición en el cual se encuentra el punto de equivalencia, son:

PRIMER PUNTO DE EQUIVALENCIA, pH(teórico) = 5.36

Rojo de clorofenol 4.8-6.4 (amarillo-rojo)

Rojo de metilo 4.2-6.3 (rojo-amarillo)

SEGUNDO PUNTO DE EQUIVALENCIA, pH(teórico) = 10.82

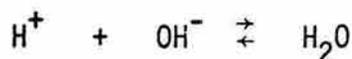
Amarillo de alizarina R 10.1-13.0 (amarillo-violeta)

Nitramina 10.8-13.0 (incoloro-rojo/café)

Más adelante se evaluará, si la precisión obtenida con ellos es aceptable.

- 4.2.2 Para calcular las constantes de equilibrio de las reacciones de titulación, se anotarán primero las reacciones de titulación.

Primera titulación:

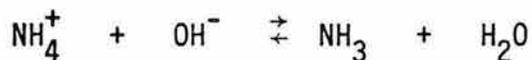


$$K_{\text{eq}}^1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{10^{-14}}$$

$$K_{\text{eq}}^1 = 10^{14}$$

La constante es muy grande, lo cual indica que la reacción es muy cuantitativa

Segunda titulación:



$$K_{\text{eq}}^2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$K_{\text{eq}}^2 = \frac{K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)}{K_w} = \frac{10^{-9.25}}{10^{-14}}$$

$$K_{\text{eq}}^2 = 10^{4.75}$$

Esta constante indica que la segunda reacción es mucho menos cuantitativa que la primera, por lo tanto el salto de pH será mucho menor. Recuérdese que para poder localizarse el punto de equivalencia con indicador se necesita un salto de pH de 6 unidades de pH y para localizarlo potenciométricamente, se necesitan por lo menos 3.5 unidades de pH.

- 4.2.3 Se incluye el diagrama logarítmico, sin embargo, no

debe olvidarse que el diagrama logarítmico indica las concentraciones a cualquier pH, siempre y cuando la concentración analítica del ácido se mantenga constante.

En el caso presente, en el cual la concentración analítica del cloruro de amonio varía en función de la adición de titulante, el diagrama sufre un desplazamiento. Por ejemplo, si la concentración analítica inicial es $5 \times 10^{-2} \text{M}$, en el segundo punto de equivalencia, cuando se ha agregado un volumen de titulante de 20 ml, la concentración disminuye a $2.5 \times 10^{-2} \text{M}$, y el logaritmo pasa de -1.3 a -1.6

Para soslayar este problema se puede recurrir a trazar las líneas principales del diagrama ($\log C_{\text{NH}_4^+}$ y $\log C_{\text{NH}_3}$), en un acetato que se puede deslizar sobre el papel milimetrado y de esta manera variar la concentración analítica a voluntad.(*)

4.3 Consultar 6.0 HIPOTESIS.

5.0 PROBLEMA

Consultar el manual del alumno.

6.0 HIPOTESIS

Como ya se anotó en el manual del alumno; las hipótesis, consisten en la predicción y representación gráfica de las concentraciones como funciones de V_B , volumen de titulante agregado. El estudio que permitirá hacer las predicciones se desarrolla a continuación.

6.1 DETERMINACION DE LA POSIBILIDAD DE LA TITULACION.

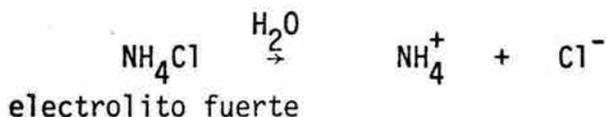
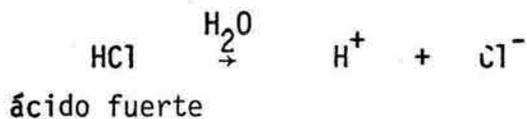
(*)FREISER H., FERNANDO Q., Teaching Ionic Equilibrium. Use of log-chart transparencies. Volume 42, No 1, enero 1965 p.p.35-38.

6.1.1 Identificación de las especies por titular: la disolución por titular consiste de una mezcla de dos ácidos ; uno fuerte , ácido clorhídrico , y uno débil NH_4^+ , que proviene del NH_4Cl , que por ser un electrolito fuerte, se encuentra totalmente disociado.

Las concentraciones analíticas C_{HCl} y $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$, son $5 \times 10^{-2} \text{M}$, de acuerdo a los datos proporcionados.

El ácido NH_4^+ reacciona en forma incipiente con el agua, que actúa frente a él como una base, estableciéndose un equilibrio de intercambio protónico, conocido comúnmente como de hidrólisis.

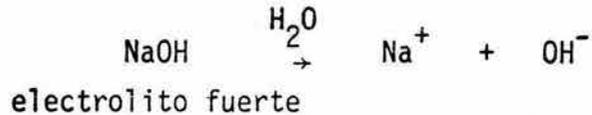
Las ecuaciones que representan los fenómenos anteriores son:



Por lo tanto las especies existentes en la disolución por titular son : H_3O^+ , Cl^- , NH_4^+ y en proporción menor NH_3 y OH^- , debido a los equilibrios de autodisociación del agua e hidrólisis del NH_4^+ .

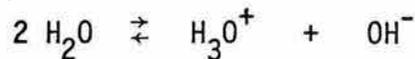
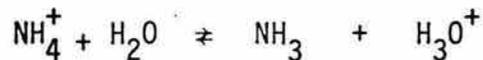
6.1.2 Identificación de las especies existentes en el agente titulante; el agente titulante está constituido por una disolución de hidróxido de sodio $\approx 10^{-1} \text{M}$

El hidróxido de sodio es un electrolito fuerte, que se encuentra por ello totalmente disociado, según la siguiente ecuación:



Por lo tanto las especies existentes en el titulante son Na^+ , OH^- y H_3O^+ proveniente de la autodisociación del agua.

- 6.1.3 Selección de las constantes involucradas: de acuerdo con las especies existentes en las disoluciones por titular y en el titulante, y los equilibrios establecidos entre ellas:



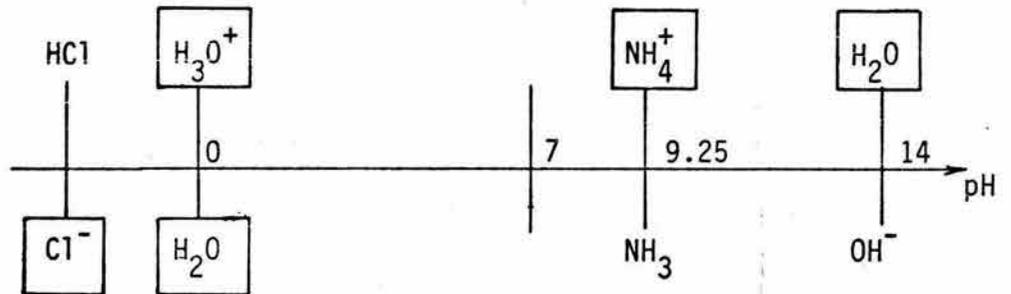
Las constantes necesarias para evaluar las concentraciones al equilibrio en disolución, son:

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{y} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

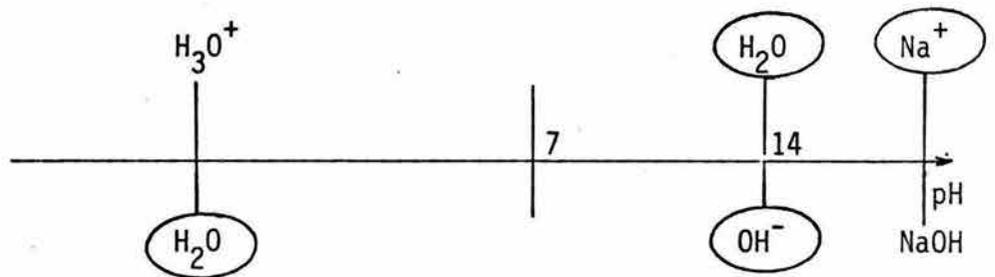
Estos valores a fuerza iónica cero y 25°C, son $K_A = 10^{-9.25}$ y $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$, este último valor para estos cálculos se simplificará a 10^{-14} .

- 6.1.4 Colocación de las especies en las escalas de acidez y predicción de las reacciones que ocurren durante la titulación: Consultar los FUNDAMENTOS TEÓRICOS y el apéndice de esta práctica.

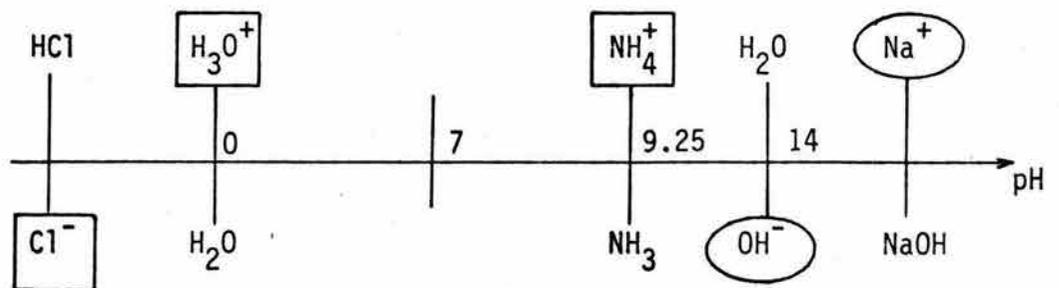
DISOLUCION POR TITULAR (las especies predominantes se encuentran encerradas en cuadros)



DISOLUCION TITULANTE (las especies predominantes se encuentran encerradas dentro de una elipse).



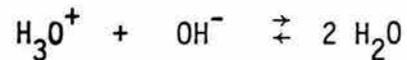
REACCIONES QUE OCURREN: En primer lugar se sobrepondrán las dos escalas de acidez anteriores. Para hacer más clara la interacción entre las especies presentes en la disolución por titular y en el titulante, se eliminarán las señales sobre el H_2O , ya que no interviene como reactivo en ninguna de las reacciones.



De acuerdo a los apoyos teóricos de esta práctica, el OH^- , base fuerte del titulante, reaccionará:

- en primer lugar con el ácido más fuerte, que es el H_3O^+ obsérvese su colocación en la escala. Es te H_3O^+ es equivalente al HCl.

Primera parte de la titulación:



- en segundo lugar , con el ácido débil, NH_4^+ .

Segunda parte de la titulación:



En consecuencia , habrá dos puntos de equivalencia y en un cierto momento se formará una disolución amortiguadora en que $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$ y $\text{pH} = \text{pK}_A = 9.25$

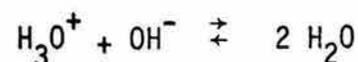
6.1.5 Cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones de titulación. Posibilidad de titulación.

Este aspecto se encuentra ya resuelto en 4.2.2

6.2 Estudio de la variación de las concentraciones y del pH durante la titulación, en función de V_B , volumen de titulante agregado.

6.2.1 Primera parte de la titulación. Neutralización del ácido fuerte.

Ecuación de titulación:



Al inicio de la titulación se tienen los ácidos H_3O^+ , ácido fuerte, y el NH_4^+ , ácido débil. La concentración de H_3O^+ es igual a la concentración analítica del HCl, $C_{HCl} = 5 \times 10^{-2} M$, ya que todo el HCl se disocia según:



En estas condiciones el pH está definido por el ácido más fuerte H_3O^+ , y su valor es igual a:

$$pH = -\log C_{HCl} = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = -\log 5 \times 10^{-2} = 1.3$$

Si se agrega un volumen de titulante, V_B , dentro de los límites de $0 < V_B < 0.010$, donde V_B se expresa en litros, el número de moles de NaOH agregadas, es:

$$V_B C_{NaOH} \text{ moles}$$

$$\text{Si } C_{NaOH} = 0.1 M, \quad V_B C_{NaOH} = V_B \times 0.1 \text{ moles}$$

estas moles reaccionarán con $0.1V_B$ moles de H_3O^+ , por lo que la concentración de esta especie cuando se ha agregado un volumen V_B de NaOH, es:

$$[H_3O^+] = \frac{5 \times 10^{-2} (\text{mol/l}) \times V_A (l) - 0.1 V_B (\text{mol})}{V_B + V_A (\text{ml})}$$

V_A = volumen inicial de la disolución de los dos ácidos

$$V_A = 0.020 \text{ l (de los datos de la titulación)}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-3} - 0.1V_B}{0.020 + V_B} (\text{mol/l})$$

Mientras $0 < V_B < 0.010$, el ácido fuerte sigue siendo H_3O^+ , el cual define el pH, por lo que:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pH = -\log \frac{10^{-3} - 0.1V_B}{0.020 + V_B} \quad \text{----- (I)}$$

Cuando $V_B = 0.010$ l , el número de moles de NaOH agregadas , es igual al de H_3O^+ formado a expensas de la disociación de HCl, así:

$$\text{moles de NaOH} = 0.1 V_B = 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{moles de } H_3O^+(HCl) = 5 \times 10^{-2} \times 0.020 = 10^{-3} \text{ moles}$$

En este momento todo el H_3O^+ proveniente del HCl se neutraliza y el ácido más fuerte existente en disolución, es ahora el NH_4^+ el cual determina el pH.

El pH de un ácido débil se calcula con la siguiente expresión:

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_{NH_4^+}$$

En donde $C_{NH_4^+}$ = concentración analítica del ácido débil.

Como se ha agregado un volumen $V_B = 0.010$ l , la disolución se ha diluido, y la concentración analítica de NH_4^+ ahora es igual a:

$$C_{NH_4^+} = \frac{5 \times 10^{-2} \times 0.020}{0.020 + V_B} \text{ mol/l}$$

En consecuencia si $V_B = 0.010$ l y $pK_A = 9.25$ ($\mu = 0$) :

$$pH = \frac{1}{2} \times 9.25 - \frac{1}{2} \log \frac{10^{-3}}{0.020 + 0.010} \quad 156$$

$$\text{pH} = \frac{9.25}{2} - \frac{1}{2} \log \frac{1}{30}$$

$$\text{pH} = 5.36$$

6.2.2 Segunda parte de la titulación. Neutralización del ácido débil.

Cuando $0.010 < V_B < 0.020$, se titula el NH_4^+ y la reacción es:



Ahora las moles de NaOH que reaccionarán con el NH_4^+ se calculan de la siguiente manera:

$$C_{\text{NaOH}} \times (V_B - 0.010) = 0.1 V_B - 10^{-3} \text{ moles (*)}$$

Estas moles tendrán que reaccionar con $0.1 V_B - 10^{-3}$ moles de NH_4^+ , por esta causa la concentración de NH_4^+ , durante su titulación, será:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{5 \times 10^{-2} \times 0.020 - (0.1 V_B - 10^{-3})}{0.020 + V_B} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{2 \times 10^{-3} - 0.1 V_B}{0.020 + V_B} \text{ M}$$

Las moles formadas de NH_3 por la neutralización del NH_4^+ , serán igual en número a las de este último que desaparecen, de esta manera se tiene:

$$\text{moles de NH}_3 = 0.1 V_B - 10^{-3}$$

y la concentración de NH_3 será:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0.1 V_B - 10^{-3}}{0.020 + V_B} \text{ M}$$

MMP-III/12

(*) Se usa la palabra "moles", ya que es una costumbre muy arraigada, sin embargo debe enfatizarse que de acuerdo a la IUPAC, debe usarse la expresión "cantidad de materia"

El pH para $0.010 < V_B < 0.020$, estará definido por el equilibrio entre NH_4^+ y NH_3 , que son el ácido más fuerte y la base más fuerte predominantes en disolución. En consecuencia, el pH será:

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{pH} = 9.25 + \log \frac{0.1V_B - 10^{-3}}{2 \times 10^{-3} - 0.1V_B} \quad \text{----(II)}$$

Cuando la concentración de NH_3 es igual a la de NH_4^+ , el pH es el correspondiente a la disolución reguladora, y en este momento $\text{pH} = \text{pK}_A$.

Para que ésto suceda

$$\log \frac{0.1V_B - 10^{-3}}{2 \times 10^{-3} - 0.1V_B} = 0$$

lo anterior se cumple si:

$$0.1V_B - 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} - 0.1V_B$$

$$V_B = 0.015 \text{ l}$$

En este momento de la titulación, se tiene:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0.1V_B - 10^{-3}}{0.020 + V_B} = \frac{0.1 \times 0.015 - 10^{-3}}{0.020 + 0.015}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.0143 = 10^{-1.845} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{2 \times 10^{-3} - 0.1V_B}{0.020 + V_B} = \frac{2 \times 10^{-3} - 0.1 \times 0.015}{0.020 + 0.015}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.0143 = 10^{-1.845} \text{ M}$$

Cuando se ha agregado $V_B = 0.020$ l , se han adicionado 0.001 moles para neutralizar el H_3O^+ y 0.001 moles para neutralizar el NH_4^+ , entonces se tienen en disolución Cl^- , NH_3 y Na^+ como especies predominantes. Las dos primeras son bases, el Cl^- extremadamente débil y el NH_3 más fuerte que el Cl^- , el Na^+ es un ácido también extremadamente débil. Por todo lo anterior, es el NH_3 quien determina el pH

El pH de una disolución de base débil como el NH_3 , se calcula con la expresión:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C_{NH_3}$$

en esta expresión C_{NH_3} = concentración analítica de la base, que en este momento es igual a:

$$C_{NH_3} = \frac{5 \times 10^{-2} \times 0.020}{0.020 + 0.020} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_{NH_3} = 10^{-1.6} \text{ M}$$

En consecuencia, el pH será:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (9.25) + \frac{1}{2} \log 10^{-1.6}$$

$$pH = 10.82$$

6.2.3 Tercera parte de la titulación: Exceso de titulante.

Para $V_B > 20$ ml , las especies en disolución son: NH_3 , OH^- (proveniente del exceso de NaOH) , Cl^- y Na^+ . Como ya se dijo anteriormente, las dos últimas especies no afectan al pH, por lo que quedan dos bases , NH_3 y OH^- , la segunda más fuerte que la primera, por lo que es la que define el pH.

El pH de una disolución de una base fuerte se calcula con la expresión:

$$\text{pH} = 14 + \log C_{\text{Base}}$$

C_B = concentración analítica de la base fuerte en la disolución que se titula. En este caso:

$$C_B = \frac{0.1(V_B - 0.020)}{0.020 + V_B}$$

Entonces el pH será igual a:

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{0.1(V_B - 0.020)}{0.020 + V_B} \text{-----(III)}$$

Si se agrupan los resultados obtenidos en los anteriores razonamientos, se tiene:

V_B (l)	pH
0	pH = 1.3
$0 < V_B < 0.010$	$\text{pH} = - \log \frac{10^{-3} - 0.1V_B}{0.020 + V_B}$
0.010	pH = 5.36 (1er P.equiv.)
$0.010 < V_B < 0.020$	$\text{pH} = 9.25 + \log \frac{0.1V_B - 10^{-3}}{2 \times 10^{-3} + 0.1V_B}$
0.015	pH = 10.82 (2do P.equiv.)
$V_B > 0.020$	$\text{pH} = 14 + \log \frac{0.1(V_B - 0.020)}{20 + V_B}$
0.030	pH = 12.3

Hasta aquí se ha presentado en forma pormenorizada el estudio teórico de la titulación; el alumno presentará su propia versión.

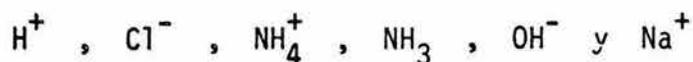
Se hace énfasis en que ésta es una forma aproximada de obtener los valores de pH, y que, sobre todo, en las zonas aledañas a los puntos de equivalencia, las ecuaciones correspondientes a ellas, no son válidas y darán errores. Así por ejemplo para un V_B de 0.009999 l , se obtiene con la ecuación aproximada de la lista anterior, un valor de $\text{pH} = 5.48$, lo cual resulta incongruente ya que en el primer punto de equivalencia , donde $V_B = 0.010$ l , se obtiene un $\text{pH} = 5.36$, y en consecuencia para cualquier valor de V_B menor de 0.010 l , se deberá tener pH menor de 5.36. Esto mismo sucede para valores muy cercanos después del punto de equivalencia y antes y después del segundo.

6.2.4 Ecuación general de la curva de titulación.

En una forma similar al desarrollo de la ecuación general de la práctica anterior , puede obtenerse una ecuación para la curva objeto de ésta, $\text{pH} = f(V_B)$

Si se analiza la titulación de esta práctica se puede observar que:

- las especies involucradas en la titulación, son:



- las concentraciones analíticas iniciales en el sustrato son:

$$C_{\text{HCl}} = 5 \times 10^{-2} \text{ M y } C_{\text{NH}_4} = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

- la concentración analítica de la disolución titulante es:

$$C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ M}$$

como en la práctica No 1 , se obtuvo por normalización una concentración 0.0963 M , con este valor se trazarán los puntos de la curva, para poder contrastar en forma más realista con la curva experimental.

- el volumen variable del titulante es V_B
- el volumen original del sustrato es V_A

Para encontrar la ecuación general se pueden plantear las siguientes ecuaciones que relacionan las concentraciones al equilibrio de todas las especies involucradas, y obtener así una expresión $\text{pH} = f(V_B)$

1) Electroneutralidad

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

2) Constante de acidez

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9.25}$$

3) Balance de materia

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}} V_A}{V_A + V_B}$$

- 4) Concentración de cloruros, procedente del HCl y del NH_4Cl , variable por la dilución.

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2 C_{\text{HCl}} V_A}{V_A + V_B} = \frac{(C_{\text{HCl}} + C_{\text{NH}_4\text{Cl}}) V_A}{V_A + V_B}$$

- 5) Concentración variable de Na^+ , procedente del titulante.

$$[\text{Na}^+] = \frac{V_B C_B}{V_A + V_B}$$

- 6) Constante de autodisociación del agua.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Si se obtienen de las ecuaciones 2-6, los valores de cada una de las especies consideradas en la expresión de electroneutralidad, en función de $[\text{H}^+]$, V_B , y las demás constantes, se obtiene:

$$[\text{Na}^+] = \frac{V_B C_B}{V_A + V_B}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}} V_A}{(V_A + V_B)(1 + K_A/[\text{H}^+])}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2 C_{\text{HCl}} V_A}{V_A + V_B}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Si ahora se sustituye en la ecuación de electroneutralidad, se tiene:

$$\frac{V_B C_B}{V_A + V_B} + [H^+] + \frac{C_{NH_4Cl} V_A}{(V_A + V_B)(1 + K_A/[H^+])} = \frac{2C_{HCl} V_A}{(V_A + V_B)} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

y reorganizando la ecuación, se tendrá:

$$V_B C_B + (V_A + V_B)[H^+] + \frac{C_{NH_4Cl} V_A}{(1 + K_A/[H^+])} = 2 C_{HCl} V_A + \frac{K_w(V_A + V_B)}{[H^+]}$$

$$V_B = \frac{2C_{HCl} V_A + \frac{K_w}{[H^+]} V_A - V_A[H^+] - \frac{[H^+] C_{NH_4Cl} V_A}{[H^+] + K_A}}{C_B + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}}$$

$$V_B = \frac{V_A (2C_{HCl} + 10^{pH-pK_w} - 10^{-pH} - \frac{C_{NH_4Cl} 10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_A}})}{C_B + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}}$$

Si se asignan valores al pH, es posible obtener valores de V_B , y ahora sí, sin aproximaciones.

En el gráfico No 1, junto con la curva experimental, se encuentra la teórica trazada con esta ecuación

A pesar de todo este estudio, y de que con él se eliminan las aproximaciones, didácticamente es importante que los alumnos analicen la curva por partes, como en el inciso anterior, ya que en esa forma el análisis además de algebraico es cualitativo por lo que respecta a especies en disolución.

6.2.5 Tabla de variación de las concentraciones en función de V_B , volumen de titulante agregado. Ver la página siguiente.

TABLA DE VARIACION DE LAS CONCENTRACIONES
TITULACION DE HCl y NH₄Cl CON NaOH

Vol. en litros de titulante agregado. V_B	PRIMERA PARTE DE LA TITULACION			pH
	H^+	+ OH^-	$\rightleftharpoons H_2O$	
0	$10^{-1.3}$	$10^{-12.7}$		$-\log 10^{-13} = 1.3$
$0 < V_B < 0.010$	$\frac{10^{-3} - 0.1V_B}{0.020 + V_B}$	$\frac{10^{-14}(0.020 + V_B)}{10^{-3} - 0.1V_B}$		$-\log \frac{10^{-3} - 0.1V_B}{0.020 + V_B}$
Primer P. de equivalencia 0.010	SEGUNDA PARTE DE LA TITULACION			
	NH_4^+	+ OH^-	$\rightleftharpoons NH_3 + H_2O$	
	$\frac{5 \times 10^{-2} \times 0.020}{0.020 + V_B}$	$10^{-8.64}$		$\frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log \frac{5 \times 10^{-2} \times 0.020}{0.020 + V_B}$ 5.36
$0.010 < V_B < 0.020$	$\frac{2 \times 10^{-3} - 0.1V_B}{0.020 + V_B}$		$\frac{0.1V_B - 10^{-3}}{0.020 + V_B}$	$pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ $9.25 + \log \frac{0.1V_B - 10^{-3}}{2 \times 10^{-3} - 0.1V_B}$

V_B	NH_4^+	$+$	OH^-	\rightleftharpoons	NH_3	$+$	H_2O	pH
0.015 disol.amortigua dora $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$10^{-1.845}$		$10^{-4.75}$		$10^{-1.845}$			9.25 $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$
Segundo P. de equi valencia. 0.020	ir 0		$10^{-3.18}$		$10^{-1.6}$			$7 + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\log 10^{-1.6}$ 10.82
$V_B > 0.020$	ir 0		$\frac{0.1(V_B - 0.020)}{0.020 + V_B}$		$\frac{10^{-1.6}(0.040)}{0.020 + V_B}$			$14 + \log \frac{0.1(V_B - 0.020)}{0.020 + V_B}$
0.030	ir 0		$\frac{10^{-3}}{0.050}$ $10^{-1.70}$		$\frac{4 \times 10^{-2} \times 10^{-1.6}}{0.050}$ $10^{-1.7}$			12.3

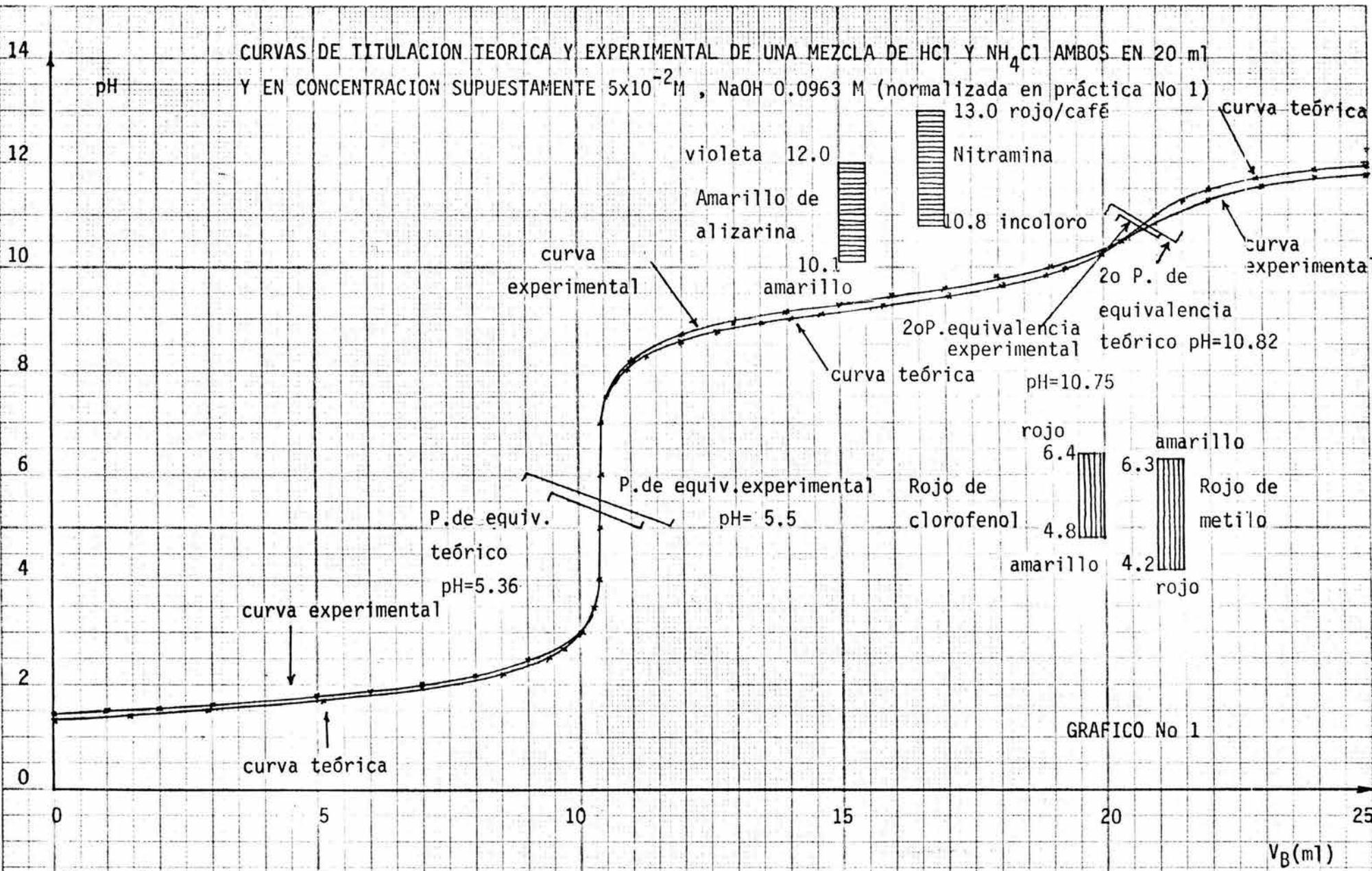
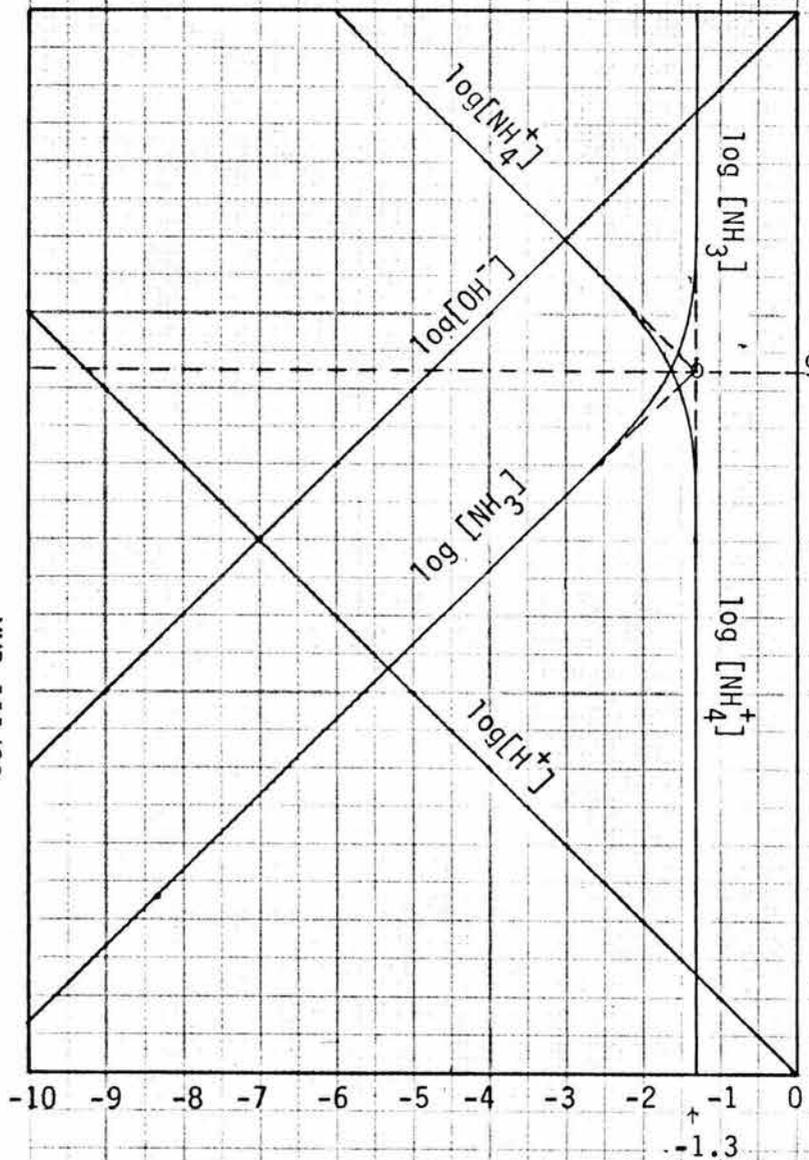


GRAFICO No 1

NOTA: El 20 P.de equivalencia es muy difícil de encontrarse en forma gráfica y más difícil aún utilizando indicadores.

DIAGRAMA LOGARITMICO DE NH_4/NH_3



MMP-111/23

168

CURVA TEORICA DE TITULACION DE HCl Y NH_4Cl $5 \times 10^{-2} \text{M}$

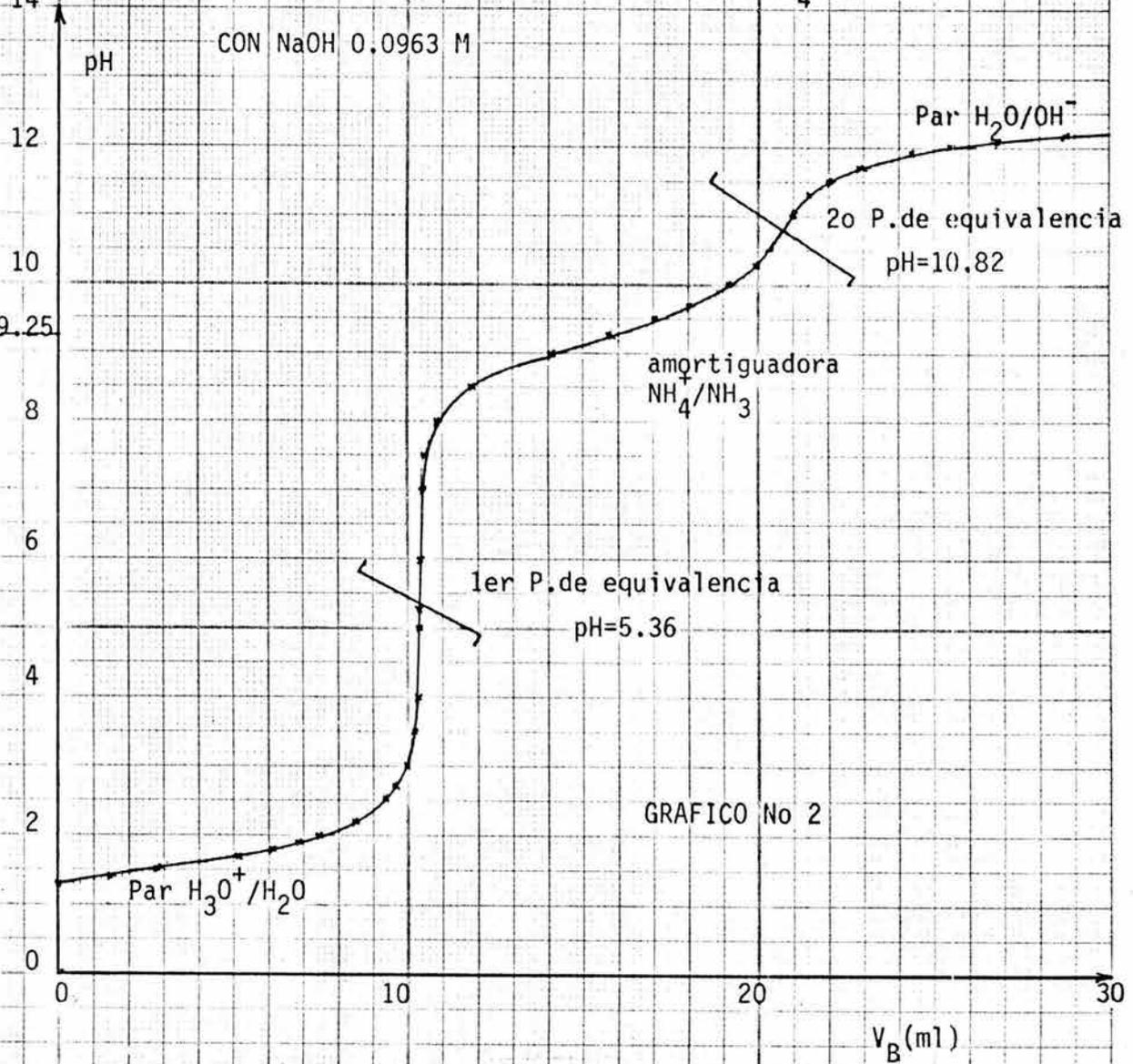


GRAFICO No 3

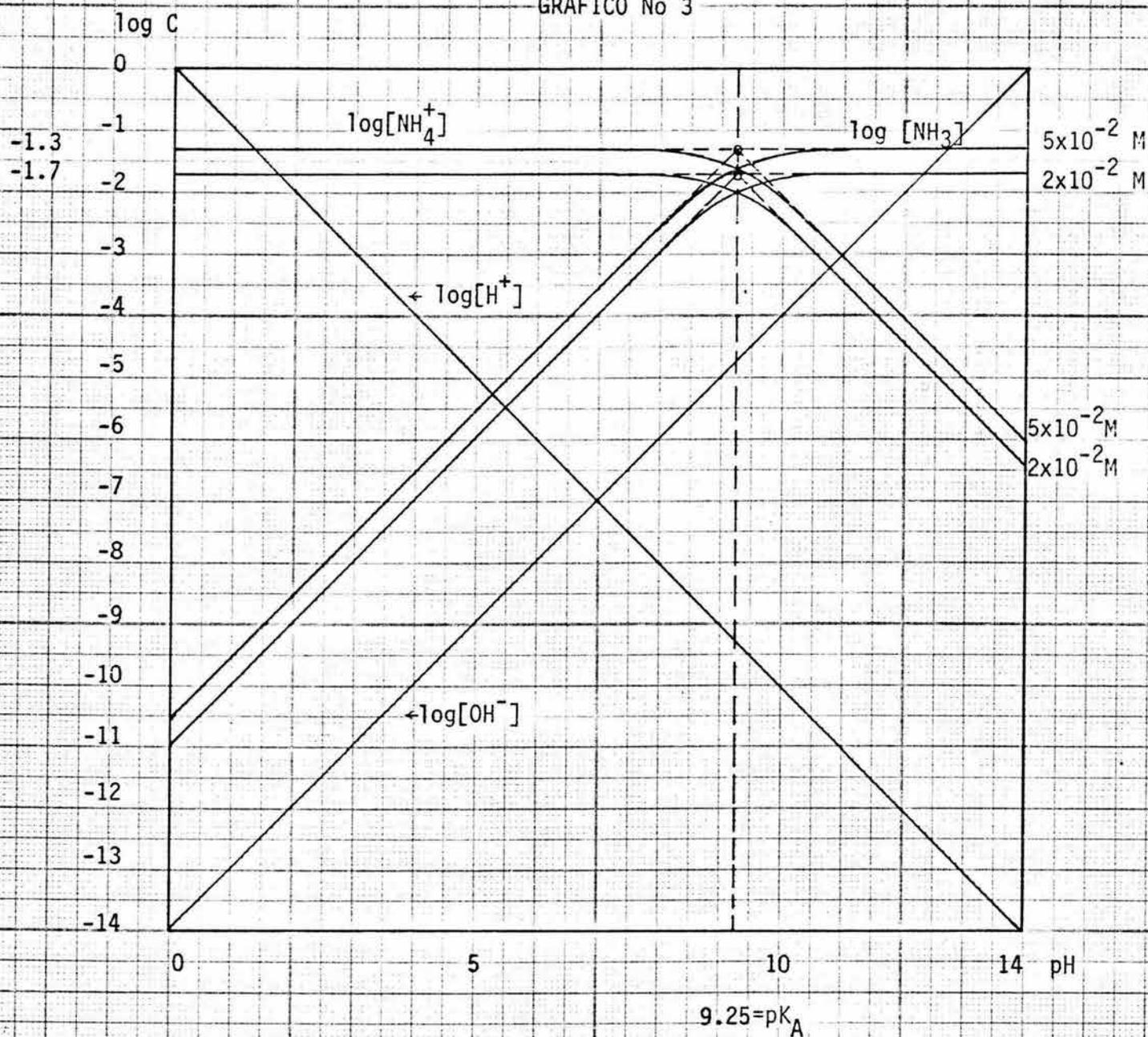


DIAGRAMA LOGARITMICO DE NH_4^+/NH_3 PARA CONCENTRACIONES ANALITICAS

$5 \times 10^{-2} M$ Y $2 \times 10^{-2} M$

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1 MATERIAL

Consultar el manual del alumno.

7.2 SUSTANCIAS

Consultar el manual del alumno y la práctica sobre preparación de disoluciones.

7.3 TECNICA

Consultar el manual del alumno.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

- 8.1 Consultar el gráfico No 2 , donde se encuentra el diagrama logarítmico del $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, para $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 5 \times 10^{-2} \text{M}$

Como ya se explicó anteriormente, la concentración analítica del NH_4Cl varía durante la titulación ($[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$), debido a la dilución, por lo que el diagrama del gráfico No 2 no dará las concentraciones al equilibrio durante la titulación, para ello deberían trazarse sobre acetato las curvas, y deslizarlas de acuerdo a la $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$.

En el gráfico No 3 se encuentran trazadas las curvas para una concentración analítica de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de NH_4Cl y para una concentración analítica de $2 \times 10^{-2} \text{M}$, que es la correspondiente a una adición de $V_B = 0.030 \text{ l}$, lo que hace un total de volumen de la disolución en titulación de 0.050 l

Si se trazara un gráfico que correspondiera a la curva de titulación de esta práctica pero tomando en cuenta la dilución,

las curvas para $\log[\text{NH}_4^+]$ y $\log[\text{NH}_3]$, serían intermedias entre las trazadas en el gráfico No 3. Se considera que dado el nivel de estas prácticas, no es necesario que el alumno las trace, ya que resulta muy laborioso, pero pudiera servir para dar respuesta a alumnos más interesados en profundizar en sus conocimientos.

8.2 Localización de los puntos de equivalencia.

Para localizar los puntos de equivalencia se utilizó el método de las tangentes trazadas sobre un acetato, por lo que no se encuentran dibujadas en el diagrama No 1. Esto se hizo también para evitar tener más información sobre el diagrama.

Los datos obtenidos en forma gráfica para la curva experimental y por cálculo para la teórica fueron los siguientes:

P.de Equiv.	pH teórico	pH exp.	ΔpH teórico	ΔpH exp.	$V_B(1)$ teórico	$V_B(1)$ exp.
1o	5.36	5.55	7.95 (*)	7.90 (*)	0.01038	0.01040
2o	10.82	≈ 10.75 (**)	3.00 (*)	2.65 (*)	0.02077	0.02075

(*) $7.95 = 9.25 - 1.3$, $7.90 = 9.35 - 1.45$, $3.00 = 12.25 - 9.25$,
 $2.65 = 12.00 - 9.35$

(**) Este valor es difícil de obtener, debido a que el salto de pH es muy pequeño.

8.3 Localización de los intervalos de transición de los indicadores en el gráfico.

Consultar el gráfico No 1 y el punto 4.2.1

8.3.1 Cálculo de los errores por utilización de indicadores en la localización del punto final de la titulación.

En el caso de una mezcla, no pueden utilizarse las fórmulas registradas en los apéndice; en este caso se utilizarán los valores calculados con la ecuación general anotada en 6.2.4

$$V_B = \frac{V_A \left(2C_{HCl} + 10^{pH-pKw} - 10^{-pH} - \frac{C_{NH_4Cl} 10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_A}} \right)}{C_B + 10^{-pH} + 10^{pH-pKw}}$$

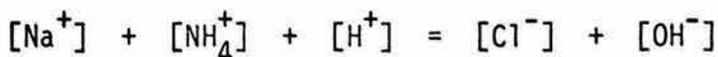
Si se asigna al pH, los valores de los límites de los intervalos de transición, se obtiene el volumen de titulante gastado hasta esos momentos de la titulación. El volumen V_B así obtenido, se relaciona con el V_B para el punto de equivalencia correspondiente, y se obtiene el % de error de titulación.

$$\Delta r \% = \frac{V_B - V_B(\text{Equiv.})}{V_B(\text{Equiv.})} \times 100$$

Los resultados obtenidos se registran en la página siguiente.

Los errores de titulación también pueden ser calculados sin tomar en cuenta la dilución y la ecuación es más sencilla, pero se debe estar conciente que es una aproximación para los casos reales en los cuales sí hay dilución. Para ésto, se parte de la ecuación de electroneutralidad, y en ella se sustituyen los equivalentes de las especies, obtenidos con las constantes de equilibrio y con los balances de materia.

Ecuación de electroneutralidad:



INDICADOR	INTERVALO DE TRANSICION	$V_B(1)$	$\Delta r\%$ (con diluci3n)	$\Delta r\%$ (sin diluci3n)
PRIMER PUNTO DE EQUIVALENCIA	volumen equivalente= 10.3842×10^{-3} l			
Rojo de clorofenol	4.8	10.38×10^{-3}	-0.443	-0.0281
	6.4	10.40×10^{-3}	+0.1396	+0.1403
Rojo de metilo	4.2	10.36×10^{-3}	-0.1907	-0.1253
	6.3	10.40×10^{-3}	+0.1107	+0.1111
SEGUNDO PUNTO DE EQUIVALENCIA	volumen equivalente = $(20.776 - 10.3842) \times 10^{-3}$			
Nitramina	10.8	20.75×10^{-3}	-0.1213	-1.4792
	13(*)	$\gg 100.0000 \times 10^{-3}$	$\gg +200$	+200
Amarillo de alizarina	10.1	19.53×10^{-3}	-5.9739	-1.4792
	12.0	25.47×10^{-3}	+22.60	+19.82

(*)No se alcanza el pH en las condiciones de la titulaci3n.

Conclusi3n: El segundo punto de equivalencia no se puede determinar con indicadores visuales, el error es muy grande. Recuérdese que el m3nimo salto de pH para usar indicador es de 6 unidades de pH, y en este segundo punto de equivalencia es de 2.65. En el primer punto de equivalencia el salto es de 7.90, y por los errores calculados se puede observar que si se pueden usar los indicadores visuales. (Consultar secci3n 8.2 de este manual).

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_{\text{HCl}}}{1 + \frac{K_A}{[\text{H}^+]}}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2 C_{\text{HCl}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Sustituyendo se tiene:

$$[\text{Na}^+] + \frac{C_{\text{HCl}}}{1 + \frac{K_A}{[\text{H}^+]}} + [\text{H}^+] = 2 C_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Como $\Delta r\% = \frac{[\text{Na}^+]}{C_{\text{HCl}}} \times 100 - 100$, de la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{[\text{Na}^+]}{C_{\text{HCl}}} = \left[2 + \frac{K_w}{[\text{H}^+] C_{\text{HCl}}} - \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{HCl}}} - \frac{1}{\frac{K_A}{[\text{H}^+]}} \right]$$

$$y \Delta r\% = \left[2 + \frac{K_w}{[\text{H}^+] C_{\text{HCl}}} - \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{HCl}}} - \frac{1}{1 + \frac{K_A}{[\text{H}^+]}} \right] \times 100 - 100$$

$$\delta \Delta r\% = 100 \left[2 + \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_w}}{C_{\text{HCl}}} - \frac{10^{-\text{pH}}}{C_{\text{HCl}}} - \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}} \right] - 100$$

Para el segundo punto de equivalencia, se hace algo semejante, pero recordando que en la primera parte se gasta $[\text{Na}^+]_{1er \text{ p.eq.}} = C_{\text{HCl}}$, por lo que la expresión se convierte en:

$$\Delta r\% = 100 \left[2 + \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_w}}{C_{\text{HCl}}} - \frac{10^{-\text{pH}}}{C_{\text{HCl}}} - \frac{10^{-\text{pH}}}{C_{\text{HCl}}} - \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}} \right] - 200$$

Lo anterior es posible hacerlo, porque en este ejemplo

$$C_{\text{HCl}} = C_{\text{NH}_4\text{Cl}}.$$

8.4 Los pH en los puntos de equivalencia y los volúmenes correspondientes se encuentran anotados en el punto anterior.

8.5 Anotaciones sobre la curva de titulación. Consultar en los diagramas No 1 y No 2.

- los puntos de equivalencia consúltense en el gráfico No 1
- el pK_A teórico es de 9.25 , y corresponde a un volumen teórico de 15.6 ml aproximadamente.
- el pK_A experimental obtenido en forma gráfica, se encuentra a un pH = 9.35 , para un volumen de 15.6 ml aproximadamente.
- los pares conjugados se encuentran anotados en el gráfico No 2.

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS.

Para poder saber si los resultados experimentales concuerdan con las hipótesis , es necesario comparar la curva de titulación experimental $pH = f(V_B)$, con la curva teórica $pH = f(V_B)$, en la que se consideraron tanto la dilución como los valores reales de las concentraciones.

Las dos curvas se encuentran en el gráfico No 1 , y de su comparación se observa:

- 9.1 La forma de las curvas es muy semejante, por lo que la ecuación utilizada para calcular la curva teórica , debe ser muy similar a la que obedece la curva experimental.
- 9.2 El pH inicial en ambos gráficos es diferente, 1.30 en el teórico y 1.45 en el experimental. La diferencia pudo haberse debi-

do :

-en parte a la incertidumbre en la lectura de la escala del instrumento. Recuérdese que se puede considerar como de una quinta parte de la división menor de la escala, que en los pHmetros comunes del laboratorio es 0.1 , por lo tanto la quinta parte es de 0.02 unidades de pH ; además en el equipo utilizado para estas determinaciones, 2G8N de TACUSSEL , la precisión del aparato es de 0.02 unidades de pH. De tal manera, la lectura del pH por este sólo hecho es 1.45 ± 0.02 . Sin embargo lo anterior no es el factor más importante para que la diferencia entre la lectura 1.45 , y el pH teórico 1.30 , sea de 0.15 unidades de pH. (Consultar el apéndice, "LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES").

-la calibración , por lo que la curva teórica es prácticamente paralela en los lugares en que hay diferencia. Cuando se cometen errores en la calibración, los valores de los pH se desplazan por una cantidad constante, es decir se comete un error determinado o sistemático positivo o negativo. Sin embargo, los errores cometidos por esta causa no son de importancia en la localización del punto de equivalencia por lo que corresponde a volumen de titulante, pero si se presenta error en el pH del punto de equivalencia o en los valores de pK_A si se evalúan por este medio.

-a que el pH inicial teórico se calcula sin tomar en cuenta la fuerza iónica que en este caso es de:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (z^2 C)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (4 \times 5 \times 10^{-2}) = 0.1$$

con este valor es posible calcular el coeficiente de actividad

del ion H^+ :

$$- \log f_{H^+} = \frac{AZ_{H^+} \sqrt{\mu}}{1 + B\alpha \sqrt{\mu}} \quad (2)$$

$$- \log f_{H^+} = \frac{0.509 \sqrt{0.1}}{1 + 0.33 \times 9 \sqrt{0.1}}$$

$$- \log f_{H^+} = 0.0830$$

$$f_{H^+} = 0.8260$$

$$a_{H^+} = f_{H^+} C_{H^+} = 0.8260 \times 5 \times 10^{-2}$$

$$a_{H^+} = 0.414 = 10^{-1.38}$$

El pH tomando en cuenta la actividad del ion H^+ , que se acerca más a lo que mide el pHmetro, sería:

$$pH = - \log 10^{-1.38} = 1.38$$

Este valor se acerca más al valor experimental de 1.45

Consultar el apéndice, "EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO BASE"

- 9.3 En las zonas en donde las curvas teórica y experimental se separan, podrían acercarse más si se tomara en cuenta la fuerza iónica como se hizo al inicio de la titulación.
- 9.4 El primer punto de equivalencia teórico y experimental, se encuentran en una abscisa casi igual a 10.4 ml por el gran valor de la pendiente, a pesar de que las ordenadas son de 5.36 y 5.55 unidades de pH. De acuerdo a lo anterior, el valor experimental del volumen equivalente al HCl presente, prácticamente coincide en ambos casos.
- 9.5 Por lo que respecta al valor del pK_A experimental obtenido en

el gráfico, del par $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, se localiza en el punto medio entre $V_B(2\text{oP.Eq.}) = 20.75 \text{ ml}$ y $V_B(1\text{erP.Eq.}) = 10.4 \text{ ml}$, y corresponde a un volumen agregado de titulante:

$$V_B = \frac{20.75 + 10.4}{2} = 15.6 \text{ ml}$$

y el valor del pH es igual al $\text{pK}_A = 9.35$

Los valores encontrados en tablas fueron de 9.25 a fuerza iónica igual a cero, y 9.35 a fuerza iónica igual a 0.1. Si se recuerda la fuerza iónica calculada al inicio de la titulación fue de 0.1, pero se modifica en el curso de la titulación, y es en este momento de:

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{Cl}^-] + [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+])$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2 \times 5 \times 10^{-2} \times 20}{20 + 15.6} = 0.0563 \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.0963 \times 15.6}{20 + 15.6} = 0.0422 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{5 \times 10^{-2} \times 20}{2(20 + 15.6)} = 0.0141 \text{ M}$$

Con estos valores, la fuerza iónica es igual a:

$$\mu = \frac{1}{2}(0.0563 + 0.0422 + 0.0141) = 0.0563$$

y el coeficiente de actividad del NH_4^+ , es igual a:

$$-\log f_{\text{NH}_4^+} = \frac{0.503 (0.0563)^{\frac{1}{2}}}{1 + (0.0563)^{\frac{1}{2}}} = 0.0965$$

$$f_{\text{NH}_4^+} = 0.8008$$

el coeficiente de actividad del NH_3 , por ser molécula sin carga se considerará igual a 1.0.

Si se sustituye en la expresión:

$$\text{pH} = 9.25 + \log \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+}}$$
$$\text{pH} = 9.25 + \log \frac{10^{-1.8516}}{10^{-1.856} \cdot 10^{-0.0965}}$$
$$\text{pH} = 9.25 + 0.0965 = 9.3465$$

Este valor es muy poco diferente del obtenido experimentalmente, realmente $9.3465 \approx 9.35$.

- 9.6 En cuanto al segundo punto de equivalencia o sea el que corresponde a la titulación del NH_4^+ , el volumen de NaOH teórico fue de 20.77 ml y el experimental de 20.75 ml, y los pH fueron, 10.82 el teórico y 10.75 el experimental. Las diferencias se deben principalmente a la dificultad de determinar bien el punto de equivalencia cuando el salto del pH es menor de 3.5 unidades, claro está sin olvidar que existen diferencias por efectos de fuerza iónica.
- 9.7 Después del segundo punto de equivalencia las curvas nuevamente se separan. Ahora los valores teóricos son más altos, lo que puede deberse a efectos de la fuerza iónica y a respuesta del electrodo de vidrio en la zona alcalina. Consultar el apéndice, "EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO BASE"

CONCLUSIONES : La comparación de las curvas teórica y experimental en los informes de los alumnos podría tener, además de las consideraciones anteriores en forma simplificada y adecuadas a su nivel, aquellas resultantes de la diferencia entre las concentraciones reales y las utilizadas en la predicción de la curva, por ejemplo que usaran para predecir $C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ M}$ para simplificar cálculos, o que la solución del sustrato no fuera $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de cada uno de los consti

tuyentes. Las diferencias principales consistirían en una localización distinta del punto de equivalencia y desplazamiento de las curvas.

La discusión presentada aquí, tuvo por objeto hacer evidente la similitud de las curvas teórica y experimental, cuando las condiciones para ambas son las mismas.

De los resultados se puede afirmar que el modelo se acerca bastante a la realidad por lo que puede servir para predecir fenómenos similares con bastante certidumbre.

10.0 CUESTIONARIO

10.1 Para saber cuáles son los errores cometidos, consultar el apéndice "LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES".

10.2 Las concentraciones reales en la disolución original son prácticamente iguales a 5×10^{-2} , ya que las curvas coincidieron, pero como no necesariamente puede suceder esto con los alumnos, el cálculo se hace de la siguiente forma:

$$\frac{V_B(\text{1er p.e.}) \times C_{\text{NaOH}}}{V_A} = C_{\text{HCl}}$$

$$\frac{10.4 \times 0,0963}{20} = 0.0501 \text{ M} = C_{\text{HCl}}$$

$$\frac{[V_B(\text{2op.e.}) - V_B(\text{1er p.e.})] C_{\text{NaOH}}}{V_A} = C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$

$$\frac{(20.75 - 10.4) 0.0963}{20} = 0.0498 \text{ M}$$

- 10.3 Como ya se expresó en la contrastación de las hipótesis, una mala calibración no afectaría los volúmenes en el punto de la equivalencia, pero sí desplazaría la curva debido al error de terminado o sistemático que por ello se introduce. El corrimiento de la curva también daría lugar a errores en los pH, por ejemplo el pK_A determinado en esta forma tendría un error por defecto o exceso.
- 10.4 Problema: El planteamiento de este problema se debe a que como la práctica en sí es larga, así como el gasto de reactivos es alto, y también lo son otros factores que intervienen en el costo de las prácticas, no es posible repetirla varias veces, pero se considera importante que el alumno se acostumbre a hacer este tipo de cálculos.

RESOLUCION:

- los volúmenes equivalentes a HCl y NH_4Cl , y las concentraciones calculadas con ellos son:

1a titulación(HCl)		2a titulación	
V_{equiv}	C_{HCl}	V_{equiv}	C_{NH_4Cl}
10.85 ml	0.0565 M	10.15 ml	0.0529 M
10.80 ml	0.0562 M	10.20 ml	0.0530 M
10.80 ml	0.0562 M	10.00 ml	0.0520 M
10.75 ml	0.0559 M	10.25 ml	0.0533 M
10.90 ml	0.0567 M	10.10 ml	0.0525 M
	$\bar{C}_{HCl} = 0.0563 \text{ M}$		$\bar{C}_{NH_4Cl} = 0.0527 \text{ M}$
	$s_{HCl} = 0.0003 \text{ M}$		$s_{NH_4Cl} = 0.0005 \text{ M}$

El valor de "t" consultado en las tablas para 5-1=4 grados de libertad , y 95% de confianza , es de 2.776 , de esta manera el intervalo de confianza es:

$$\pm \frac{ts}{n^{\frac{1}{2}}} = \pm \frac{2.776 \times s}{5^{\frac{1}{2}}}$$

n= número de determinaciones = 5

En estas circunstancias , la concentración es igual a :

$$C_{\text{HCl}} = 0.0563 \pm 0.0004 \text{ M} \quad \delta \quad 0.0559 \text{ M} < C_{\text{HCl}} < 0.0567 \text{ M}$$

10.5 El diagrama de variación de las cantidades de materia que permanecen o se forman durante la titulación ,es de gran utilidad,ya que da una visión general.En estos diagramas no se considera la dilución .

Se anexa el diagrama No 4 , el cual fue trazado con las siguientes ecuaciones:

Para cualquier valor de V_B

$$n(\text{Na}^+) = V_B C_{\text{NaOH}} \text{ moles}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 2 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Para $V_B \leq V_B(1er \text{ P.eq})$

$$n(\text{H}^+) = 10^{-3} - V_B C_{\text{NaOH}} \text{ moles}$$

$$n(\text{OH}^-) = 0 \text{ moles}$$

$$n(\text{NH}_3) = 0 \text{ moles}$$

$$n(\text{NH}_4^+) = 10^{-3} \text{ moles}$$

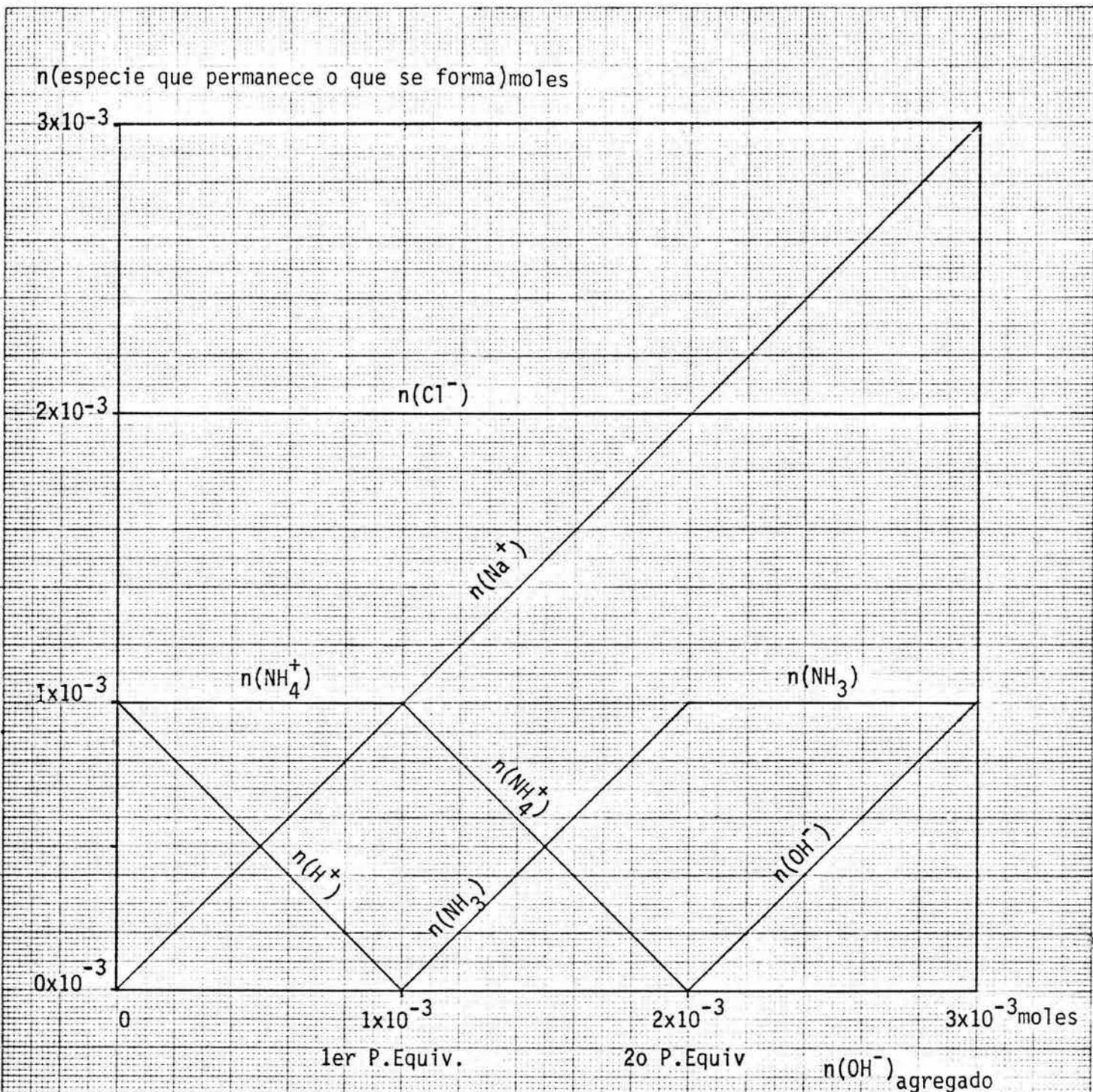


DIAGRAMA DE VARIACION DE LAS CANTIDADES DE MATERIA EN MOLES, QUE PERMANECEN O SE FORMAN DURANTE LA TITULACION

GRAFICO No 4

$C \times 10^2$

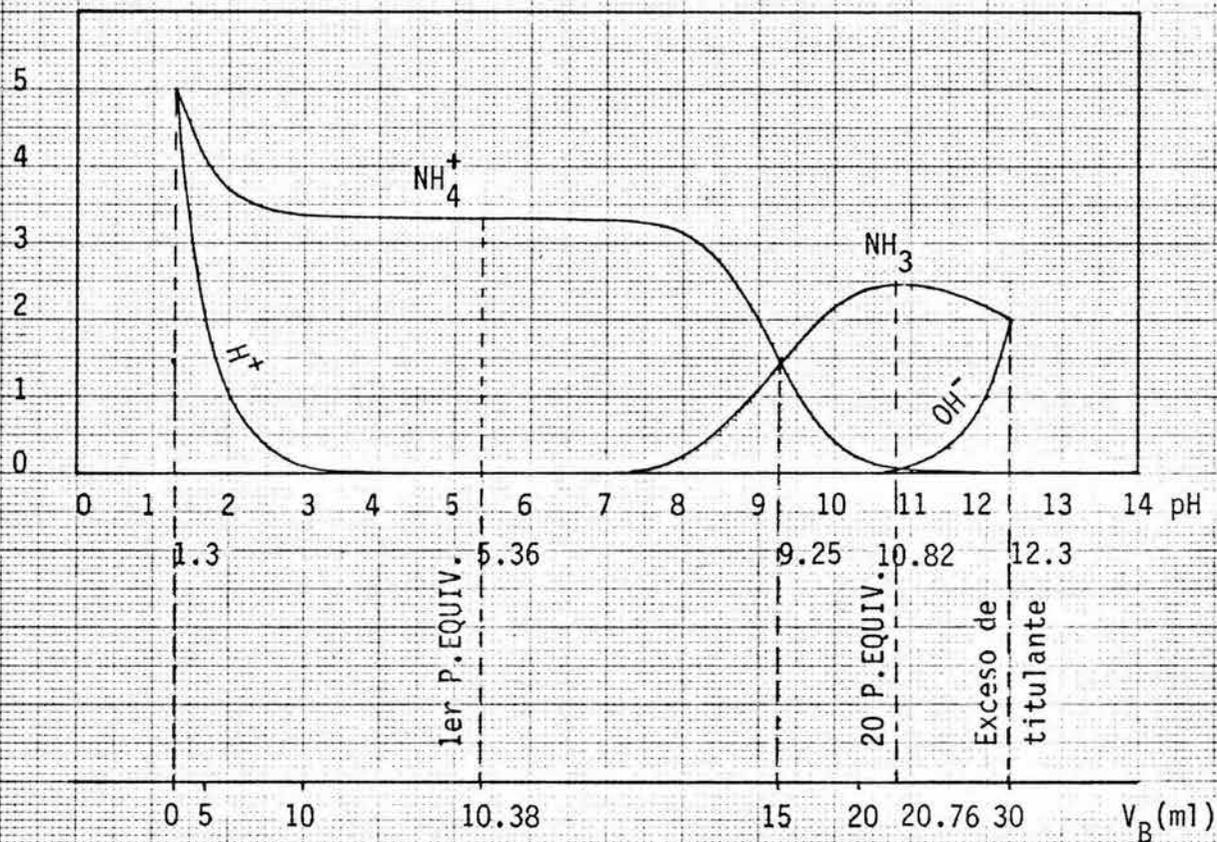


DIAGRAMA DE $C \times 10^2 = f(pH)$ DURANTE LA TITULACION DE HCl Y NH_4Cl CON NaOH 0.0963 M

GRAFICO No 5

Para $V_B(1er P.eq) \leq V_B \leq V_B(2oP.eq)$

$$n(H^+) = 0 \text{ moles}$$

$$n(OH^-) = 0 \text{ moles}$$

$$n(NH_3) = 10^{-3} - n(NH_4^+) \text{ moles}$$

$$n(NH_4^+) = [V_B(2o P.eq) - V_B] C_{NaOH}$$

Para $V_B > V_B(2o P.eq)$

$$n(H^+) = 0 \text{ moles}$$

$$n(OH^-) = (V_B - V_B(2o P.eq)) C_{NaOH} \text{ moles}$$

$$n(NH_4^+) = 0 \text{ moles}$$

$$n(NH_3) = 10^{-3} \text{ moles}$$

Se trazó también el diagrama No 5, de $C \times 10^{-2} M = f(pH)$, durante la titulación.

Los puntos de este diagrama se obtuvieron con resultados de la ecuación general, V_B y pH , los cuales se sustituyeron en las expresiones para $[NH_4^+]$, $[NH_3]$ y $[OH^-]$ que sirvieron para encontrar la ecuación general. Consultar en 6.2.4 de este manual.

11.0 BIBLIOGRAFIA

Consultar el manual del alumno.

FREISER H., FERNANDO Q., Teaching Ionic Equilibrium. Use of log-chart transparencies. Volume 42, No 1, enero 1965. p.p. 35-38

PRACTICA No 4

TITULACION DE UNA DIBASE DEBIL POR UN ACIDO FUERTE

MANUAL DEL ALUMNO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA



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.

1.0 OBJETIVOS

El alumno:

- 1.1. Trazará la curva teórica de titulación potenciométrica, $\text{pH} = f(V_A)$, donde V_A es igual al volumen de ácido fuerte agregado a la disolución de una dibase débil.
- 1.2. Trazará la curva experimental de titulación potenciométrica, $\text{pH} = f(V_A)$, donde V_A es el volumen de ácido fuerte agregado a la disolución de una dibase débil.
- 1.3. Explicará las semejanzas y diferencias entre las curvas teórica y experimental de titulación potenciométrica, de una dibase débil por un ácido fuerte.
- 1.4. Determinará en forma experimental, los puntos de equivalencia, los valores de $\text{p}K_A$ y las concentraciones de la dibase débil.

Nota: Deberá tenerse en cuenta, además de los objetivos específicos de cada una de las prácticas, los objetivos generales de todas ellas, anotados al principio de estos manuales.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

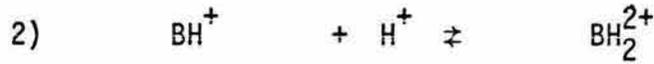
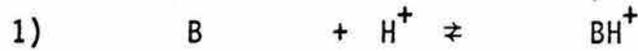
La titulación de una dibase "B" por medio de un ácido fuerte, está basada en la capacidad de ésta para fijar en forma paulatina, los protones provenientes de un ácido fuerte.

Las ecuaciones que representan las reacciones sucesivas de fijación de los protones y los respectivos valores de K_A , considerando a "B" como la dibase, se anotan a continuación, en la forma simplificada:

(Ver la siguiente página)

Bases Conjugadas

Acidos Conjugados

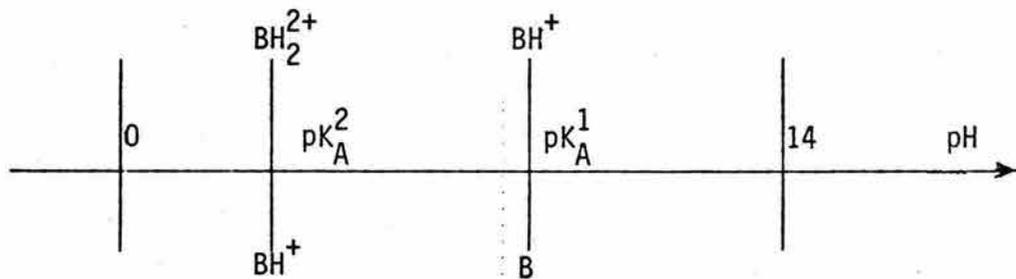


$$K_A^1 = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

$$K_A^2 = \frac{[BH^+][H^+]}{[BH_2^{2+}]}$$

Si se considera que BH_2^{2+} , es un ácido más fuerte que BH^+ , implica que K_A^1 es menor que K_A^2 , y pK_A^1 es en consecuencia, mayor que pK_A^2 .

Los pares conjugados pueden colocarse en una escala de pH, de acuerdo a los valores de sus pK_A .



fuerza creciente de las bases →

Cuando: $pH = pK_A^1$, $[B] = [BH^+]$

$pH = pK_A^2$, $[BH^+] = [BH_2^{2+}]$

2.1 Si una disolución acuosa que contiene "B", se titula con un ácido fuerte, es posible decir que:

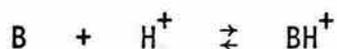
2.1.1. El pH de la disolución que contiene a "B", estará determinado principalmente por el equili-

brio:



Como se trata de la disolución de una base, el pH será mayor de 7, y en este caso mayor que pK_A^1 , puesto que $[B]$ es mucho mayor que $[BH^+]$.

2.1.2. Al adicionar en forma paulatina el ácido frente a la disolución que contiene a "B", esta base fijará primero un protón para formar el ácido conjugado BH^+ .



Es posible decir que cuando se ha neutralizado la mitad de la base "B":

$$[B] = [BH^+]$$

y puesto que:

$$K_A^1 = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

entonces:

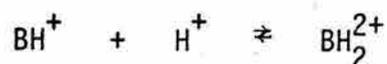
$$[H^+] = K_A^1$$

y también $pH = pK_A^1$.

Esta reacción prosigue hasta que se alcance un punto de equivalencia, en el que el número de moles agregadas de H^+ es igual a las iniciales de B. En este momento el pH tendrá un valor ma

por que pK_A^2 y menor que pK_A^1 .

- 2.1.3. Si se continúa adicionando ácido fuerte, tendrá lugar la fijación del segundo protón:



y es posible decir que cuando se ha neutralizado la mitad de BH^+ ,

$$[BH^+] = [BH_2^{2+}]$$

y como en estas condiciones:

$$K_A^2 = \frac{[BH^+][H^+]}{[BH_2^{2+}]}$$

entonces:

$$[H^+] = K_A^2$$

y también:

$$pH = pK_A^2$$

Cuando se neutraliza todo el BH^+ , el pH tendrá un valor menor que pK_A^2 .

- 2.1.4. Si se sigue agregando ácido fuerte, el pH se hará aún menor, debido a la presencia del exceso de ácido.
- 2.1.5. Por lo anteriormente mencionado se tendrán dos puntos de equivalencia, y la cuantitatividad, o sea el porcentaje transformado de la base en ellos, así como la posibilidad de su localiza-

ción, dependerá del salto de pH:

1a. Titulación:

$$\Delta pH_1 = pK_A^1 - pK_A^2$$

2a. Titulación:

$$\Delta pH_2 = pK_A^2 - pH(V_A = 3V_{10.P.eq})$$

Mientras mayores sean los ΔpH , la cuantitatividad en los puntos de equivalencia será mayor.

Recuérdese que el ΔpH , debe ser igual o mayor que 3.5 unidades de pH, para que el punto de equivalencia pueda ser bien localizado en una titulación potenciométrica.

3.0 INDICACIONES GENERALES

- 3.1. Tiempo para la realización: se ha calculado que se requieren dos horas para el trabajo experimental, si se cuenta con las sustancias y el equipo necesarios.
- 3.2. Forma de trabajo: Trabajar en equipos de dos alumnos.
- 3.3. Normas de seguridad: consultar las investigadas para la práctica No. 1.
- 3.4. Informe de trabajo: a reserva de corroborar con el profesor, el informe puede ser presentado por el equipo de alumnos en la fecha indicada por él.

4.0 REQUISITOS

- 4.1. Estudiar los fundamentos teóricos, consultar alguno de

los libros recomendados en la bibliografía y revisar los documentos que acompañan a estos manuales, que permitan resolver satisfactoriamente los requerimientos de la práctica.

- 4.2. Investigar en las fuentes de información, y entregar por escrito al profesor, antes de iniciar el trabajo experimental:
 - 4.2.1. Cuáles indicadores visuales pueden utilizarse en la titulación objeto de esta práctica.
 - 4.2.2. Cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones de titulación de la base por el ácido fuerte.
 - 4.2.3. Diagrama logarítmico de predominancia de las especies de la base titulada en esta práctica.
 - 4.2.4. A qué se llama % titulado y a qué % transformado.
- 4.3. Entregar al profesor por escrito, antes de iniciar la práctica, el estudio correspondiente a la hipótesis de trabajo, ver inciso 6.0.

5.0. PROBLEMA

El problema en esta práctica consiste en la realización de la titulación potenciométrica de una dibase, en este caso la etiléndiamina, utilizando como reactivo titulante la disolución de ácido clorhídrico $\approx 0.1M$, normalizada en la práctica No. 1.

Se continuará con el trazado de la curva $pH = f(V_A)$ en la cual se localizarán, en forma gráfica, los puntos de equivalencia,

los dos pK_A de los ácidos conjugados de la etiléndiamina, y se evaluarán los saltos del pH.

Además se calculará la concentración inicial de la etiléndiamina por medio de los volúmenes equivalentes, localizados en la curva.

Se trazarán también el diagrama logarítmico correspondiente, sin tomar en cuenta la dilución. En este diagrama se consultarán el % transformado, y el % titulado, de acuerdo al pH del punto de equivalencia localizado en forma gráfica.

Finalmente, se contrastarán los resultados experimentales representados en la curva de titulación, con las hipótesis basadas en los principios del equilibrio químico.

En esta práctica, como en las dos anteriores, se utilizará un pHmetro y los electrodos de referencia e indicador, en cuya manipulación ya se tendrá cierta habilidad, pero no por ello deben olvidarse las precauciones para su uso y protección.

Es importante percatarse que las titulaciones potenciométricas ácido-base, además de ser un medio para efectuar un análisis cuantitativo, también sirve para determinar en forma sencilla las constantes de acidez.

6.0 HIPOTESIS

La hipótesis, correspondiente a esta práctica, consiste en la predicción de las concentraciones de las especies en la disolución del sustrato como funciones del volumen de titulante agregado, V_A . Estas predicciones serán el resultado de la aplicación de los fundamentos teóricos que constituyen el marco de referencia.

Las concentraciones predichas, se representarán en las gráficas $\text{pH} = f(V_A)$, $\log C = f(\text{pH})$, en donde C es la concentración de cualquier especie en la disolución del sustrato.

Para realizar estas predicciones será necesario hacer el estudio cualitativo y cuantitativo de la titulación, basado en la siguiente información:

- Concentraciones analíticas iniciales en la disolución del sustrato:

$$C_B = 5 \times 10^{-2} \text{M}$$

C_B = concentración analítica de la etiléndiamina.

- Concentración analítica del titulante:

$$C_{\text{HCl}} = 10^{-1} \text{M}$$

- Volumen de disolución por titular = 20 ml.

- Tomar en cuenta la dilución.

7.0. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1. MATERIAL

Por equipo de dos alumnos

pHmetro

4 hojas de papel milimetrado

1 electrodo de vidrio

1 electrodo de Ag/AgCl o de calomel

1 agitador magnético (*)

1 barra magnética (*)

1 bureta de 50 ml
1 pinzas de bureta
1 soporte de bureta
1 soporte para los electrodos
1 embudo
1 pipeta volumétrica de 10 o 20 ml
1 propipeta
2 vasos de precipitado de 50 o de 100 ml
1 pizeta

7.2. SUSTANCIAS

50 ml de disolución patrón de ácido clorhídrico $\approx 10^{-1}M$, normalizada en la práctica No. 1.

20 ml de disolución de etiléndiamina $\approx 5 \times 10^{-2}M$, preparada en la práctica No. 1.

Disoluciones amortiguadoras estándar, preparadas en la práctica No. 1.

7.3. TECNICA

7.3.1. Estandarización del pHmetro.

Realizar la estandarización como se explica en 7.3.1. de la práctica No. 2.

7.3.2. Colocar 20 ml de la disolución de etiléndiamina en un vaso de precipitado, e introducir la barra magnética, evitando salpicaduras. Introducir también los electrodos vigilando su nivel, para evitar que puedan ser golpeados por la barra magnética en su movimiento giratorio.

Adicionar la disolución titulante de ácido clorhídrico, en la misma forma que se explica en la práctica No. 2. Tener cuidado de dosificar las adiciones de volumen de acuerdo a la técnica de la práctica mencionada.

No olvidar que se tienen dos puntos de equivalencia.

La última lectura se tomará cuando el volumen de titulante, V_A , sea aproximadamente de 30 ml.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

El registro de los resultados experimentales, así como las observaciones adicionales y cálculos deberán efectuarse en el cuaderno o libreta de laboratorio.

Los valores de los pH durante la titulación se anotarán en forma tabulada; y el gráfico correspondiente a la curva experimental se hará al mismo tiempo que la determinación experimental.

El trazo de las curvas deberá hacerse de acuerdo a las recomendaciones de la práctica No. 2.

- 8.1. La curva trazada durante la titulación, deberá ser repetida en otra hoja de papel milimetrado colocando a un lado, en el mismo gráfico, el diagrama logarítmico de la etiléndiamina.

Con el diagrama logarítmico, adjunto a la curva de titulación, es posible conocer las concentraciones al equilibrio en los diferentes valores de pH.

8.2. Localizar los puntos de equivalencia utilizando cualquiera de los métodos gráficos.

8.3. Localizar, en el gráfico de la curva de titulación, los indicadores seleccionados para cada punto de equivalencia.

Calcular el % titulado y el % transformado si los puntos de equivalencia se localizaran en el punto medio del intervalo de transición.

8.4. Calcular la cuantitatividad en los puntos de equivalencia teóricos.

8.5. Anotar sobre la curva de titulación:

- Los puntos de equivalencia.
- El pK_A del ácido débil.
- La pareja ácido/base conjugada en cada zona de la curva.

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

El alumno comparará la curva teórica con la experimental y establecerá cuáles son las razones que permiten explicar las semejanzas y diferencias entre ellas.

10.0 CUESTIONARIO

10.1. ¿Cuáles son los posibles errores cometidos?

10.2. Calcular mediante los resultados obtenidos en la titulación la concentración real de la etiléndiamina.

10.3. Trazar el diagrama de variación de las cantidades de materia en moles que permanecen o se forman durante la titulación.

11.0 BIBLIOGRAFIA

- 1) DICK G.J., Química Analítica., Ed.El Manual Moderno S.A. México, 1979.
- 2) GUENTHER B.W., Chemical Equilibrium. Ed.Plenum Press.USA.1975
- 3) KOLTHOFF, SANDELL, MEEHAN, BRUCKENSTEIN. Quantitative Chemical Analysis. Ed.The.Macmillan Co. U.S.A.1969. (P.43 , 1143)
- 4) QUERE ALAIN., Manual de Prácticas para Química Analítica II., Facultad de Química UNAM.México, 1982.

APENDICES.

"LOS ERRORES EXPERIMENTALES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES".

"EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO-BASE"

"INDICADORES ACIDO-BASE"

NOTA: Si se desea profundizar , consúltese la bibliografía de los apéndices.

PRACTICA No. 4

TITULACION DE UNA DIBASE DEBIL POR UN ACIDO FUERTE

MANUAL DEL MAESTRO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA

1.0 OBJETIVOS

Con esta práctica se pretende que el alumno:

- Compare los valores de pH teóricos y experimentales de la titulación potenciométrica de una dibase débil, con un ácido fuerte.

- Explique las semejanzas y diferencias entre los datos teóricos y los experimentales, y de esta forma, hará una evaluación del modelo teórico del equilibrio químico, el cual se presenta como hipótesis del trabajo experimental.

- Al obtener de los datos experimentales los valores de pK_A , constate que es posible hacer determinaciones experimentales de constantes de disociación de ácidos débiles, con experiencias sencillas y que los dos equilibrios de hidrólisis de una dibase débil, se caracterizan cada uno por un valor de pK_A .

- Alcance los objetivos generales a todas las prácticas, que comprenden: la adquisición de habilidad en la manipulación del equipo, hábitos de trabajo y estudio, orden, disciplina, actitudes positivas frente al trabajo experimental, reflexivas frente al estudio y cuidado y protección del instrumental empleado.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

Consultar el manual del alumno, los documentos recomendados y alguno de los libros anotados en las bibliografías de la práctica o de los apéndices.

3.0 INDICACIONES GENERALES

3.1. a 3.4. Consultar el manual del alumno.

- 3.3. Normas de seguridad: Consultar manual del maestro de la práctica No. 1.

4.0 REQUISITOS

- 4.1. Consultar el manual del alumno.

- 4.2. Investigación en las fuentes de información.

- 4.2.1. Después de trazar la curva teórica $\text{pH} = f(V_A)$, es posible seleccionar los indicadores que pueden ser utilizados.

Como una aproximación, pueden proponerse aquellos que estén alrededor de los puntos de equivalencia. Para ello, se calcularán los pH en los puntos de equivalencia.

1er. Punto de equivalencia:

El sustrato en este momento está constituido por la disolución del anfolito EnH^+ , de concentración menor que $5 \times 10^{-2}\text{M}$, debido a la dilución provocada por el titulante. A pesar de la dilución, como el pH de un anfolito no depende de su concentración, entre ciertos límites, el pH es igual a:

$$\frac{\text{pK}_A^1 + \text{pK}_A^2}{2} = \text{pH}$$

$$\frac{10.11 + 7.3}{2} = 8.87$$

2do. Punto de equivalencia.

El sustrato en este punto, consiste de la disolución del ácido débil EnH_2^{2+} y el volumen es igual al volumen original V_B , más el volumen V_A agregado hasta este momento. De esta forma, la concentración de EnH^+ es igual a:

$$C_{\text{EnH}_2^{2+}} = \frac{5 \times 10^{-2} \times V_B}{V_A + V_B}$$

y si se considera que la concentración del titulante es 0.1M y la de la etiléndiamina original es $5 \times 10^{-2}\text{M}$, se tiene:

$$C_{\text{EnH}_2^{2+}} = \frac{5 \times 10^{-2} \times 20}{20 + 20}$$

$$C_{\text{EnH}_2^{2+}} = 0.025\text{M}$$

entonces el pH es igual a:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_A^2}{2} - \frac{1}{2} \log 0.025$$

$$\text{pH} = 4.45$$

Con los datos anteriores y considerando que los intervalos de transición de los indicadores deben estar lo más cerca posible de los puntos de equivalencia, se tiene para:

(Ver la siguiente página)

1er. Punto de equivalencia pH(teórico) = 8.87

INDICADOR (3)	Intervalo de transición
Azul de timol	9.6 (azul) 8.0 (amarillo)
Fenofaleína	9.8 (rojo-violeta) 8.0 (inoloro)

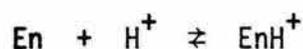
2do. Punto de equivalencia, pH (teórico) = 4.45.

INDICADOR (3)	Intervalo de transición
Verde de bromocresol	5.4 (azul) 3.8 (amarillo)
Anaranjado de metilo	4.4 (amarillo na- ranja) 3.1 (rojo)

4.2.2. Cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones de titulación de la base por el ácido fuerte.

Para calcular las constantes de equilibrio de las reacciones de titulación, se anotarán primero las reacciones de titulación.

Primera titulación:



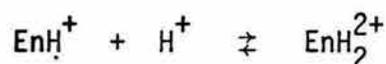
$$K^1_{\text{eq}} = \frac{[\text{EnH}^+]}{[\text{En}][\text{H}^+]} = \frac{1}{K^1_A} = \frac{1}{10^{-10.11}}$$

$$(K_A^1 = 10^{-10.11} \text{ a } \mu = 0.1 \text{ y } 25^\circ\text{C}) (3)$$

$$K_{eq}^1 = 10^{10.11}$$

La constante es muy grande, lo cual indica que la reacción es muy cuantitativa.

Segunda titulación:



$$K_{eq}^2 = \frac{[\text{EnH}_2^{2+}]}{[\text{EnH}^+][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_A^2} = \frac{1}{10^{-7.3}}$$

$$(K_A^2 = 10^{-7.3} \text{ a } \mu = 0.1 \text{ y } 25^\circ\text{C}) (3)$$

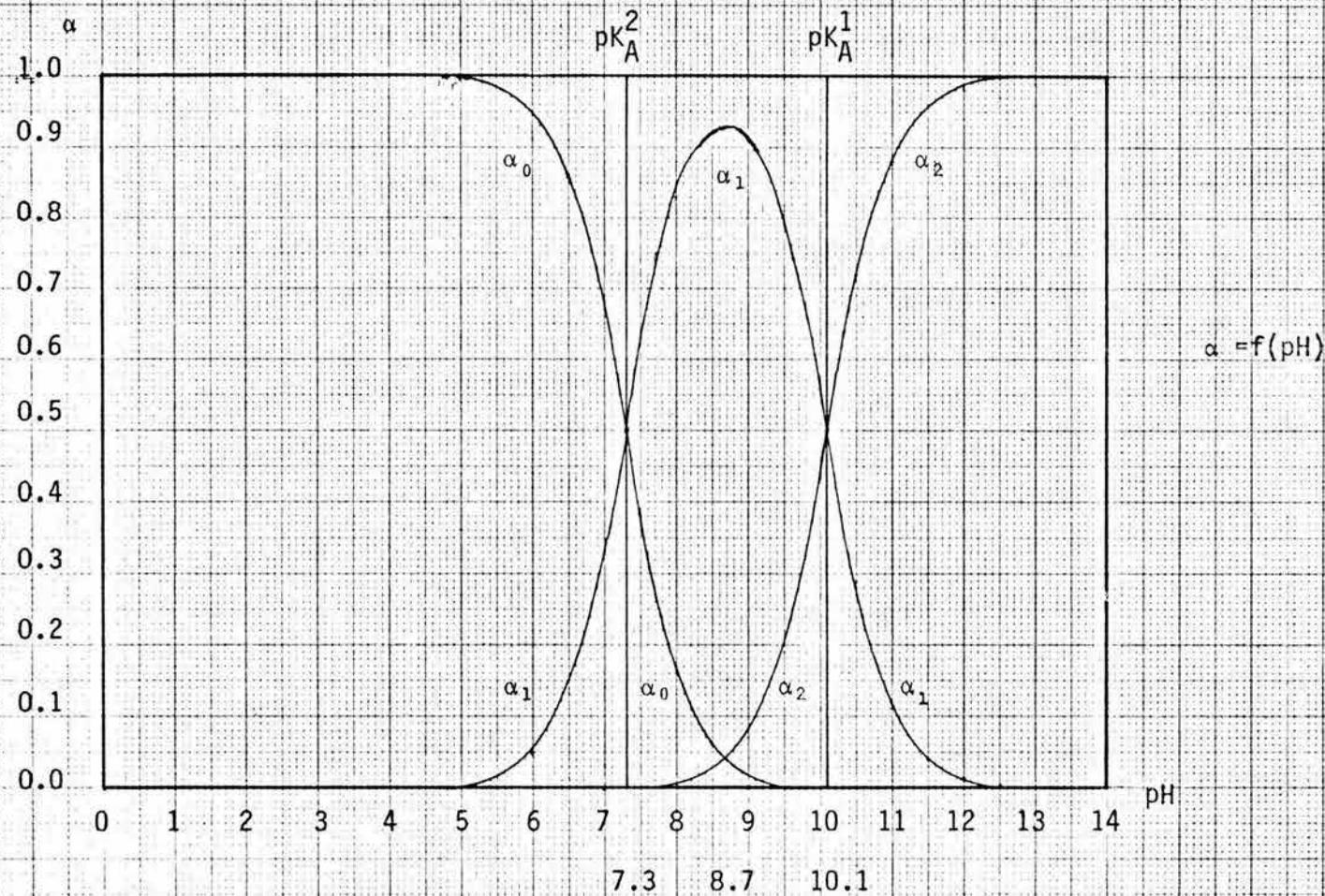
$$K_{eq}^2 = 10^{7.3}$$

En esta segunda titulación, la constante también es grande, lo que indica también una reacción muy cuantitativa.

4.2.3. Diagrama logarítmico de predominancia de las especies de la base titulada en esta práctica.

El diagrama se trazará para una concentración analítica de etiléndiamina constante, igual a $5 \times 10^{-2} \text{ M}$. Sin embargo, recuérdese que en la práctica No. 3 se hizo la aclaración que la concentración analítica del sustrato cambia por los efectos de dilución.

Consultar los diagramas 1-A y 1-B y las tablas de las ecuaciones que se utilizaron para su trazo.



$$\alpha_0 = \frac{[En]}{C_B}$$

$$\alpha_1 = \frac{[EnH^+]}{C_B}$$

$$\alpha_2 = \frac{[EnH_2^{2+}]}{C_B}$$

GRAFICO No 1-B

DIAGRAMA DE PREDOMINANCIA RELATIVA DE LAS ESPECIES DE LA ETILENDIAMINA

MMP-IV/7

205

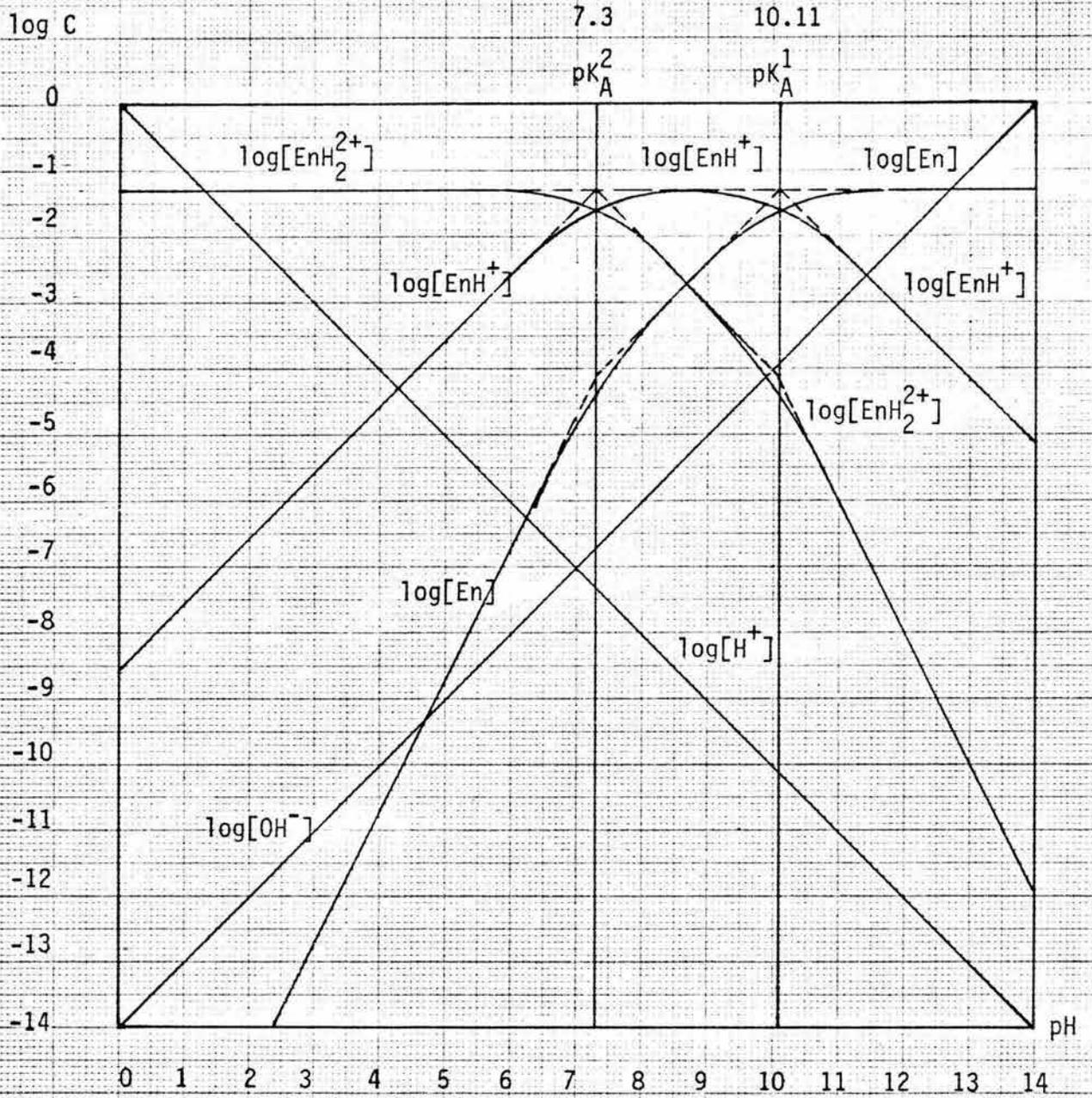


DIAGRAMA LOGARITMICO DE PREDOMINANCIA DE LAS ESPECIES DE LA ETILEN-DIAMINA. $C_B = 0.05 \text{ M}$

GRAFICO No 1 - A

ECUACIONES PARA EL TRAZO DEL DIAGRAMA LOGARITMICO

ESPECIE	ECUACION GENERAL	INTERVALO DE pH	ECUACION APROXIMADA	Log C = f(pH)
En	$[En] = \frac{C_B}{\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1}$	pH > 10.11	$[En] \approx C_B$	$\log[En] \approx \log C_B$
		pH = 10.11	$[En] = \frac{C_B}{2}$	$\log[En] = \log C_B - \log 2$
		7.3 < pH < 10.11	$[En] \approx \frac{K_1 C_B}{[H^+]}$	$\log[En] \approx pH - pK_1 + \log C_B$
		pH = 7.3	$[En] = \frac{K_1 C_B}{2[H^+]}$	$\log[En] = \log C_B - pK_1 - \log 2 + pH$
		pH 7.3	$[En] \approx \frac{K_1 K_2 C_B}{[H^+]^2}$	$\log[En] \approx \log C_B - pK_1 - pK_2 + 2pH$

(2) ECUACIONES PARA EL TRAZO DEL DIAGRAMA LOGARITMICO

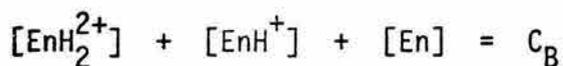
ESPECIE	ECUACION GENERAL	INTERVALO DE pH	ECUACION APROXIMADA	Log C = f(pH)
[EnH ⁺]	$[EnH^+] = \frac{C_B}{\frac{[H^+]}{K_2} + 1 + \frac{K_1}{[H^+]}}$	pH > 10.11	$[EnH^+] \approx \frac{C_B [H^+]}{K_1}$	$\log [EnH^+] \approx \log C_B + pK_1 - pH$
		pH = 10.11	$[EnH^+] = \frac{C_B}{2}$	$\log [EnH^+] = \log C_B - \log 2$
		7.3 < pH < 10.11	$[EnH^+] \approx C_B$	$\log [EnH^+] \approx \log C_B$
		pH = 7.3	$[EnH^+] = \frac{C_B}{2}$	$\log [EnH^+] = \log C_B - \log 2$
		pH < 7.3	$[EnH^+] \approx \frac{K_2 C_B}{[H^+]}$	$\log [EnH^+] \approx \log C_B - pK_2 + pH$

(3) ECUACIONES PARA EL TRAZO DEL DIAGRAMA LOGARITMICO

ESPECIE	ECUACION GENERAL	INTERVALO DE pH	ECUACION APROXIMADA	Log C = f(pH)
EnH_2^{2+}	$[\text{EnH}_2^{2+}] = \frac{C_B}{1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}}$	pH > 10.11	$[\text{EnH}_2^{2+}] \cong \frac{C_B [\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}$	$\cong \log C_B + pK_1 + pK_2 - 2pH$
		pH = 10.11	$[\text{EnH}_2^{2+}] = \frac{C_B [\text{H}^+]}{2K_2}$	$= \log C_B + pK_2 - \log 2 - pH$
		7.3 < pH < 10.11	$[\text{EnH}_2^{2+}] \cong \frac{C_B [\text{H}^+]}{K_2}$	$\cong \log C_B + pK_2 - pH$
		pH = 7.3	$[\text{EnH}_2^{2+}] = \frac{C_B}{2}$	$\log [\text{EnH}_2^{2+}] = \log C_B - \log 2$
		pH < 7.3	$[\text{EnH}_2^{2+}] \cong C_B$	$\log [\text{EnH}_2^{2+}] \cong \log C_B$

MMP-IV/11

Para plantear las ecuaciones se utilizaron las expresiones siguientes:



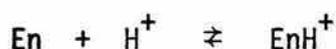
$$K_A^1 = \frac{[\text{H}^+][\text{En}]}{[\text{EnH}^+]}$$

$$K_A^2 = \frac{[\text{H}^+][\text{EnH}^+]}{[\text{EnH}_2^{2+}]}$$

NO SE CONSIDERO LA DILUCION.

4.2.4. A qué se llama % titulado y a qué % transformado.

En el caso de la etiléndiamina, si la titulación termina en el primer punto de equivalencia, el porcentaje allí titulado sería 100 % y tomando como referencia las relaciones estequiométricas de la ecuación de titulación, para antes o después del punto de equivalencia, sería:



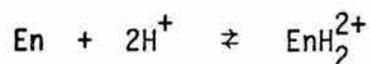
$$\% \text{ titulado} = \frac{n(\text{HCl}) \text{ agregado}}{n(\text{En}) \text{ original}} \times 100$$

y en otra forma:

$$\% \text{ titulado} = \frac{C_A V_A}{C_B V_B} \times 100$$

Si se considera que la titulación termina hasta el segundo punto de equivalencia, en éste se tendrá el 100% titulado y de acuerdo a la

relación estequiométrica de la ecuación química global siguiente:



el % titulado antes o después del punto de equivalencia será:

$$\% \text{ titulado} = \frac{\frac{n}{2} (\text{HCl}) \text{ agregado}}{n (\text{En}) \text{ original}} \times 100$$

o en otra forma:

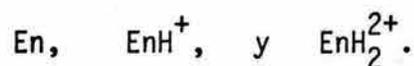
$$\% \text{ titulado} = \frac{2C_A V_A}{C_B V_B} \times 100$$

En conclusión, el % titulado, en el caso de una base, o de un ácido con dos valores de pK_A dependerá de cual es la ecuación de titulación considerada.

Obsérvese que si al % titulado se le resta 100, se obtiene el error de titulación $\Delta r\%$, que ya ha sido calculado en prácticas anteriores, cuando se solicita evaluar el error de titulación por el cambio de color del indicador.

$$\Delta r\% = \% \text{ titulado} - 100$$

En lo que concierne al % transformado, éste representa en el balance de materia del sustrato todo aquello que, en el equilibrio, no se encuentra como la especie original. Por ejemplo, la disolución inicial de etiléndiamina está constituida por todos los productos de la hidrólisis de este compuesto y por ella misma:



de esta manera el balance de materia es:

$$C_B = [\text{En}]_{\text{total}} = [\text{En}] + [\text{EnH}^+] + [\text{EnH}_2^{2+}]$$

C_B = concentración analítica de la etiléndiamina.

En consecuencia el % transformado de En, es:

$$\% \text{ transformado} = \frac{[\text{EnH}^+] + [\text{EnH}_2^{2+}]}{[\text{En}]_{\text{total}}} \times 100$$

Esto significa que antes de empezar a titular, ya existe un cierto % transformado y en cambio, el % titulado es cero, ya que no se ha agregado titulante.

En el curso de la titulación, el % transformado, lo siguen constituyendo:

$$\% \text{ transformado} = \frac{[\text{EnH}^+] + [\text{EnH}_2^{2+}]}{[\text{En}]_{\text{total}}} \times 100$$

Por lo anterior es posible constatar que el % titulado es diferente del % transformado.

En tanto el % titulado es una forma de expresar el error en la titulación, el % transformado es una consecuencia del equilibrio químico y del valor de las constantes. Es así que mientras mayor sea el % transformado en el punto de equivalencia, más cuantitativa es la reacción y más grande el salto de pH, lo que depen

de de los valores de las constantes de acidez.

4.3. Consultar 6.0 HIPOTESIS.

5.0 PROBLEMA

Consultar el manual del alumno.

6.0 HIPOTESIS

Las hipótesis como ya se anotó en el manual del alumno, consisten en la predicción y representación gráfica de las concentraciones como funciones de V_A , volumen de titulante agregado. El estudio que permitirá hacer las predicciones se desarrollará a continuación.

6.1. DETERMINACION DE LA POSIBILIDAD DE LA TITULACION

6.1.1. Identificación de las especies por titular.

La disolución por titular consiste de una base débil, En , $\cong 5 \times 10^{-2}M$, que puede reaccionar con el agua y formar EnH^+ , EnH_2^{2+} y OH^- , no obstante la formación de estas especies, la predominante es En .

6.1.2. Identificación de las especies existentes en el agente titulante.

El agente titulante está constituido por una disolución $\cong 10^{-1}M$ de ácido clorhídrico.

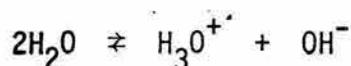
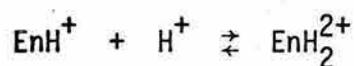
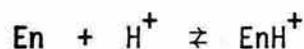
El ácido clorhídrico se disocia totalmente en agua:



Por lo tanto, en el titulante existen en forma predominante las especies H^+ y Cl^- .

6.1.3. Selección de las constantes involucradas.

De acuerdo con las especies existentes en las disoluciones por titular, en el electrolito titular, y tomando en cuenta los equilibrios establecidos entre ellos, los cuales se anotarán a continuación:



Las constantes necesarias para evaluar las concentraciones al equilibrio en disolución son:

$$K_A^1 = \frac{[\text{En}][\text{H}^+]}{[\text{EnH}^+]} = 10^{-10.11} \quad (\mu = 0.1 \text{ y } 25^\circ\text{C})$$

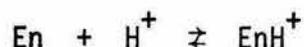
$$K_A^2 = \frac{[\text{EnH}^+][\text{H}^+]}{[\text{EnH}_2^{2+}]} = 10^{-7.3} \quad (\mu = 0.1 \text{ y } 25^\circ\text{C})$$

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$$

6.1.4. Predicción de las reacciones que ocurren.

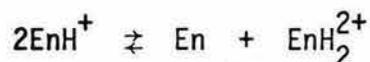
De acuerdo a lo anotado en los documentos teóricos, la dibase En, fijará primero un protón

para formar el ácido conjugado EnH^+ :



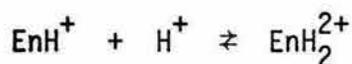
Esta ecuación representa sólo la mecánica de la titulación; la realidad es más complicada ya que antes de agregar el ácido clorhídrico, y durante su adición, coexisten todas las especies En , EnH^+ , EnH_2^{2+} , puesto que se deben de satisfacer las condiciones del equilibrio. Por lo tanto, las concentraciones de En , EnH^+ y EnH_2^{2+} variarán a lo largo de toda la titulación.

Esta primera protonación termina teóricamente en el primer punto de equivalencia, cuando todo el En se ha transformado en EnH^+ ; en realidad, debido al equilibrio de dismutación, se tiene:



lo que implica que $[\text{En}] = [\text{EnH}_2^{2+}]$.

Después de fijado el primer protón, la especie EnH^+ fijará un segundo:



En este momento también coexisten todas las especies En , EnH^+ y EnH_2^{2+} . Al término de la segunda protonación, predominará EnH_2^{2+} .

Por lo anterior se puede decir que:

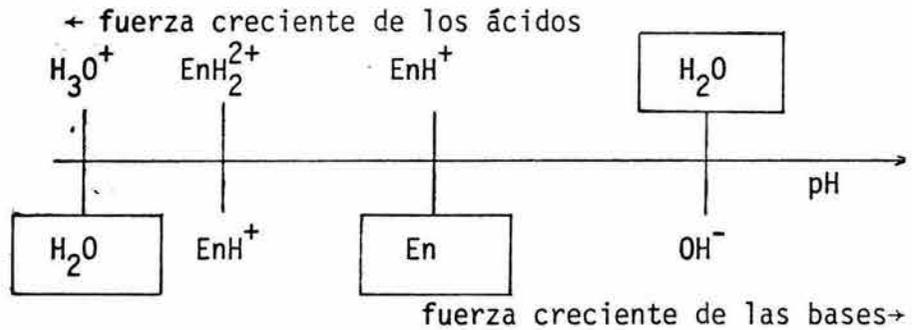
- Habrá dos puntos de equivalencia.

- En el transcurso de fijación del primer protón habrá un momento en que el pH será igual al pK_A^1 , cuando $[En] = [EnH^+]$.

- En el transcurso de fijación del segundo protón habrá un momento en que el pH será igual a pK_A^2 , cuando $[EnH^+] = [EnH_2^{2+}]$.

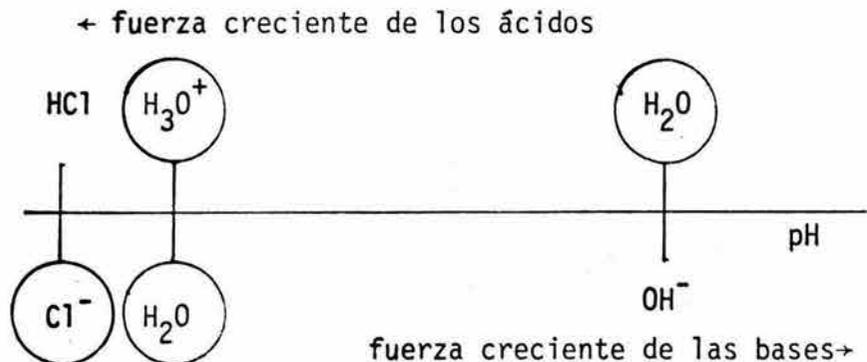
DISOLUCION POR TITULAR.

Las especies más abundantes que se encuentran presentes en la disolución de En, se anotan y se encuadran en el siguiente esquema:



DISOLUCION TITULANTE.

Las especies más abundantes presentes en la disolución de HCl se anotan encerradas en un círculo en el siguiente esquema:



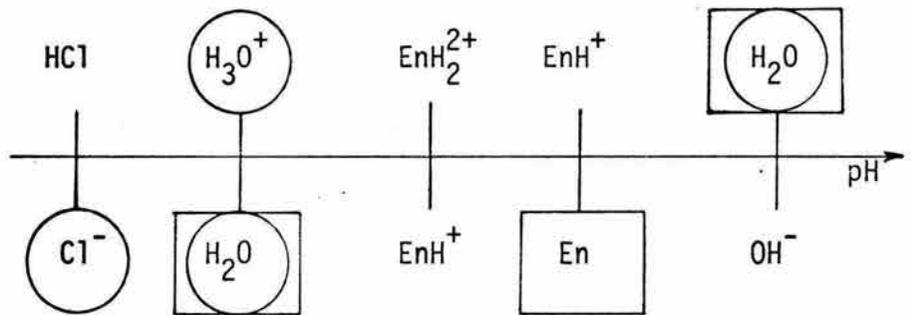
La especie HCl, no existe prácticamente en disolución acuosa diluída ya que como se dijo antes, se disocia totalmente, formando los iones solvatados H_3O^+ y Cl^- .



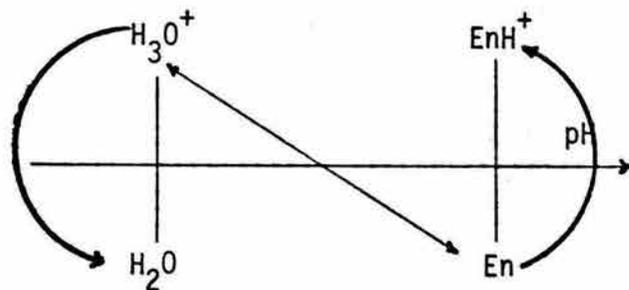
REACCIONES QUE TIENEN LUGAR.

1a. Parte de la titulación.

Si las dos escalas anotadas anteriormente se colocan una sobre la otra, se tiene:



Se puede observar que el ácido más fuerte es el H_3O^+ , agregado en la disolución titulante, y la base más fuerte es En, presente en la disolución por titular. Por lo tanto, como la reacción preferente siempre tiene lugar entre el ácido más fuerte y la base más fuerte, la primera reacción será:

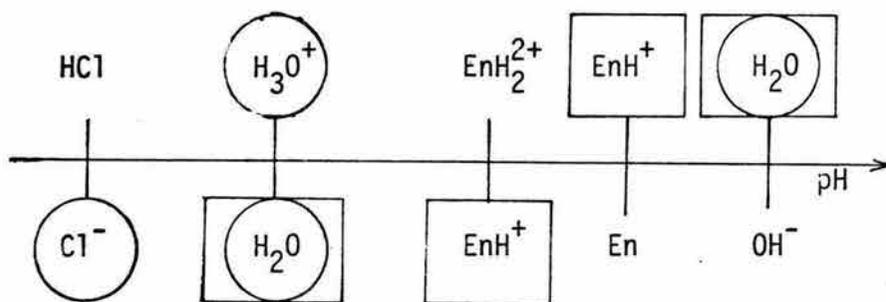


o en forma simplificada:

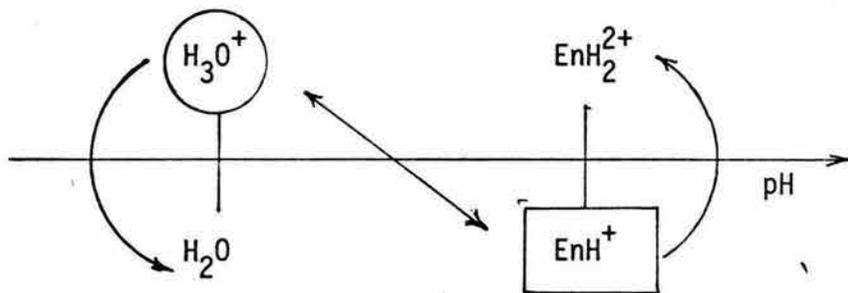


2a. Parte de la titulación.

Con razonamiento similar al anterior, las especies más abundantes presentes después de la fijación del primer protón, en la disolución por titular y en el titulante, son:



Ahora la base más fuerte es EnH^+ y el ácido más fuerte es H_3O^+ . La especie EnH^+ también es ácido, pero es muy débil frente al H_3O^+ . En consecuencia, la reacción ocurre entre EnH^+ y H_3O^+ .



6.1.5. Cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones de titulación. Posibilidad de titulación.

Este aspecto se encuentra resuelto en 4.2.2.

6.2. Estudio de la variación de las concentraciones y del pH durante la titulación, en función de V_A , volumen de titulante agregado.

6.2.1. Primera parte de la titulación.

Fijación del primer protón.

Ecuación de titulación:

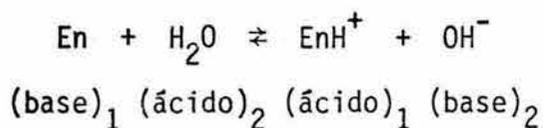


Al inicio de la titulación, en el sustrato se tienen las siguientes especies:

H_2O , ácido o base sumamente débil.

En, dibase débil.

Debido a esto, el equilibrio que determina el pH es el que se establece entre la base más fuerte y el ácido más fuerte presentes, o sea:



El valor del pH, en estas condiciones, se calcula con la siguiente expresión:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_A^1 + \frac{1}{2}\log C_B$$

C_B = concentración analítica de la etiléndiamina.

$$\text{pK}_A^1(\text{En}/\text{EnH}^+) = 10.11 \quad (\mu = 0.1 \text{ y } 25^\circ\text{C})$$

$$\text{pH} = 7 + 5.055 - 0.65$$

$$\text{pH} = 11.40$$

Si se adiciona un volumen V_A (l) de disolución patrón de ácido clorhídrico 0.1M, para:

$$0 < V_A < V \text{ (1er. P. equiv.)}$$

$$0 < V_A < 0.010 \text{ litros}$$

el número de moles agregadas de HCl, es:

$$0.1V_A \text{ moles}$$

estas moles reaccionan con $0.1V_A$ moles de En, según la ecuación:



por lo tanto, durante la primera parte de la titulación la concentración de En disminuye y la de EnH^+ aumenta.

En estas condiciones el valor del pH puede calcularse con la expresión para la constante de equilibrio.

$$K_A^1 = \frac{[\text{H}^+][\text{En}]}{[\text{EnH}^+]}, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_A^1 [\text{EnH}^+]}{[\text{En}]}$$

o en su forma logarítmica:

$$\text{pH} = \text{p}K_A^1 + \log \frac{[\text{En}]}{[\text{EnH}^+]}$$

Las concentraciones de EnH^+ , pueden calcularse en función del volumen agregado V_A .

$$[\text{En}] = \frac{\text{moles iniciales} - \text{moles de HCl agregados}}{V_B + V_A}$$

V_B = volumen inicial del sustrato = 0.020 litros.

$$[\text{En}] = \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_B + V_A}$$

C_B = concentración analítica inicial de etilén-diamina = $5 \times 10^{-2} \text{M}$.

$$[\text{En}] = \frac{5 \times 10^{-2} \times 0.020 - 10^{-1} V_A}{0.020 + V_A}$$

$$[\text{EnH}^+] = \frac{\text{moles de HCl agregadas}}{V_B + V_A}$$

$$[\text{EnH}^+] = \frac{C_A V_A}{V_B + V_A}$$

$$[\text{EnH}^+] = \frac{0.1 V_A}{0.020 + V_A}$$

Con estos valores se puede escribir una expresión de pH en función de V_A .

$$\text{pH} = 10.11 + \log \frac{10^{-3} - 0.1 V_A}{0.1 V_A}$$

Cuando el término logarítmico se anula, es decir, es igual a cero, es debido a:

(Ver la siguiente página)

$$[En] = [EnH^+] \delta 10^{-3} - 0.1V_A = 0.1V_A$$

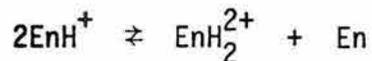
$$10^{-3} = 0.2V_A \text{ y } V_A = 5 \times 10^{-3} \text{ l}$$

Para este valor de $V_A = 0.005 \text{ l}$ el $\text{pH} = 10.11 = \text{pK}_A^1$.

Este valor particular corresponde al pH de una disolución amortiguadora del par En/EnH^+ .

Cuando $V_A = 0.010 \text{ l}$, significa que se ha agregado $0.010 \times 0.1 = 10^{-3}$ moles de HCl , y como originalmente se tenía $5 \times 10^{-2} \times .020 = 10^{-3}$ moles de En , en este momento se alcanza el primer punto de equivalencia.

La especie, con actividad ácido-base, más abundante en este primer punto de equivalencia es el EnH^+ , la que es capaz de fijar o ceder un protón, por lo que es considerada como un "anfolito". El equilibrio de dismutación es el siguiente:



El pH de un anfolito, puede ser calculado con la siguiente expresión:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_A^1 + \text{pK}_A^2}{2}$$

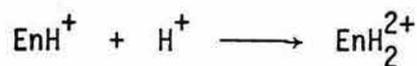
y en este caso en particular:

$$\text{pH} = \frac{10.11 + 7.3}{2} = 8.70$$

6.2.2. Segunda parte de la titulación.

Fijación del segundo protón.

Ecuación de titulación:



Cuando V_A (1er. P. de eq.) $< V_A < V_A$ (2o. P. de eq.),

se efectúa la segunda protonación de En; ahora el HCl agregado reaccionará con EnH^+ , lo que disminuirá la concentración de esta especie, al mismo tiempo que aumentará la de EnH_2^{2+} .

En estas condiciones, el pH puede calcularse con la expresión para la constante de equilibrio:

$$K_A^2 = \frac{[\text{H}^+][\text{EnH}^+]}{[\text{EnH}_2^{2+}]}, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_A^2 [\text{EnH}_2^{2+}]}{[\text{EnH}^+]}$$

o con su forma logarítmica:

$$\text{pH} = \text{p}K_A^2 + \log \frac{[\text{EnH}^+]}{[\text{EnH}_2^{2+}]}$$

Las concentraciones de EnH^+ y EnH_2^{2+} pueden calcularse en función del volumen V_A agregado:

$$[\text{EnH}^+] = \frac{C_B V_B - C_A [V_A - V_A(1\text{er. P.eq.)}]}{V_A + V_B}$$

$C_B V_B$ = número de moles de EnH^+ al iniciar la segunda protonación.

$C_A [V_A - V_A(\text{1er. P. de eq.})]$ = número de moles de titulante totales, menos las utilizadas en la primera protonación.

De esta manera, $[\text{EnH}^+]$, es:

$$[\text{EnH}^+] = \frac{10^{-3} - 0.1 (V_A - 0.010)}{0.020 + V_A}$$

Por lo que respecta a $[\text{EnH}_2^{2+}]$, su concentración se calcula:

$$[\text{EnH}_2^{2+}] = \frac{C_A [V_A - V_A(\text{1er. P. eq.})]}{V_A + V_B}$$

$$[\text{EnH}_2^{2+}] = \frac{0.1(V_A - 0.010)}{V_A + 0.020}$$

Si estos valores se sustituyen en la expresión de pH, se obtiene:

$$\text{pH} = 7.3 + \log \frac{10^{-3} - 0.1(V_A - 0.010)}{0.1(V_A - 0.010)}$$

y en esta forma se obtiene una expresión de $\text{pH} = f(V_A)$.

Cuando el término logarítmico en la expresión anterior se anula, entonces $[\text{EnH}^+] = [\text{EnH}_2^{2+}]$:

$$10^{-3} - 0.1 (V_A - 0.010) = 0.1 (V_A - 0.010)$$

$$10^{-3} = 0.2 (V_A - 0.010)$$

$$5 \times 10^{-3} = V_A - 0.010$$

$$V_A = 0.015 \text{ litros.}$$

y para este V_A , el pH es igual a :

$$\text{pH} = 7.3$$

Este valor particular corresponde a la solución amortiguadora del par $\text{EnH}^+ / \text{EnH}_2^{2+}$.

Si $V_A = 0.020$ litros, significa que se ha llegado al segundo punto de equivalencia, y que se han agregado $(0.020 - 0.010)$ 0.1 moles HCl para protonar todo el EnH^+ .

La especie más abundante en el segundo punto de equivalencia es el EnH_2^{2+} , que es un ácido débil, por lo que el pH se calcula de la siguiente forma:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A^2 - \frac{1}{2} \log C_{\text{EnH}_2^{2+}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A^2 - \frac{1}{2} \log \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

$$\text{pH} = \frac{7.3}{2} - \frac{1}{2} \log \frac{5 \times 10^{-2} \times .020}{.020 + .020}$$

$$\text{pH} = 4.45$$

6.2.3. Tercera parte de la titulación.

Exceso de titulante.

Si $V_A > 0.20$ ml, las especies más abundantes en disolución son: EnH_2^{2+} , H^+ proveniente del exceso de HCl agregado, y Cl^- . Desde el punto de vista ácido-base, el Cl^- es una base sumamente débil y EnH_2^{2+} es un ácido mucho más débil que H^+ , por lo que es éste quien determina el valor del pH.

El pH de una disolución que contiene un ácido fuerte, se calcula con la expresión:

$$\text{pH} = -\log C$$

C= concentración analítica del ácido fuerte.

En este caso C es igual a:

$$C = \frac{[V_A - 0.020] 0.1}{0.020 + V_A}$$

Por lo tanto:

$$\text{pH} = -\log \frac{(V_A - 0.020) 0.1}{0.020 + V_A}$$

6.2.4. Si se agrupan los datos obtenidos teóricamente, se tiene:

$V_A(1)$	pH
0	11.40
$0 < V_A < 0.010$	$\text{pH} = 10.11 + \log \frac{10^{-3} - 0.1V_A}{V_A + 0.020}$
0.005	pH = 10.11 Disolución amortiguadora En/EnH ⁺
0.010	pH = 8.70 1er. P. de equivalencia
$0.010 < V_A < 0.020$	$\text{pH} = 7.3 + \log \frac{10^{-3} - 0.1(V_A - 0.10)}{0.1(V_A - 10)}$
0.015	pH = 7.3 Disolución reguladora EnH ⁺ /EnH ₂ ²⁺
0.020	pH = 4.45 2o. P. de equivalencia
$0.020 < V_A$	$\text{pH} = -\log \frac{(V_A - 0.020)0.1}{0.020 + V_A}$
0.030	pH = 1.7

Hasta aquí se ha presentado el estudio teórico cuantitativo de la titulación.

Estas serán las ecuaciones que encontrará en una primera instancia, pero no debe olvidarse que las ecuaciones para $0 < V_A < 0.010$ y para

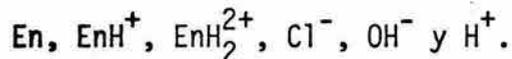
$0.010 < V_A < 0.020$, no son válidas en la vecindad de los puntos de equivalencia. (Ver práctica No. 3., 6.2.3.). El gráfico No. 2. se trazó con estas ecuaciones.

6.2.5. Ecuación general de la curva de titulación, tomando en cuenta la dilución.

Esta curva es válida para cualquier valor de V_A . La ecuación que se va a encontrar, como en prácticas anteriores es:

$$V_A = f(\text{pH})$$

Las especies presentes en el sistema en titulación para $V_A > 0$ son:



Las ecuaciones que relacionan estas especies son:

Balances de materia:

$$[\text{En}] + [\text{EnH}^+] + [\text{EnH}_2^{2+}] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \quad \text{--- 1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \quad \text{--- 2}$$

Constantes de equilibrio:

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] \quad \text{--- 3}$$

$$K_A^1 = \frac{[\text{En}][\text{H}^+]}{[\text{EnH}^+]} \quad \text{--- 4}$$

$$K_A^2 = \frac{[EnH^+][H^+]}{[EnH_2^{2+}]} \quad \text{--- 5}$$

Ecuación de electroneutralidad:

$$[H^+] + [EnH^+] + 2[EnH_2^{2+}] = [OH^-] + [Cl^-] \quad \text{--- 6}$$

Utilizando las cinco primeras ecuaciones, se obtienen los valores de cada concentración de la ecuación (6), y si se sustituyen en la misma ecuación (6), se tiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} [H^+] + \frac{C_B V_B}{(V_A + V_B) \left(\frac{[H^+]}{K_2} + 1 + \frac{K_1}{[H^+]} \right)} + \frac{2 C_B V_B [H^+]}{(V_A + V_B) \left(\frac{[H^+]}{K_2} + 1 + \frac{K_1}{[H^+]} \right) K_2} \\ = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \end{aligned}$$

Si de esta expresión se despeja V_A , se tiene:

$$V_A = \frac{\frac{C_B V_B (1 + 2 \times 10^{pK_2 - pH})}{10^{pK_2 - pH} + 1 + 10^{pH - pK_1}} - V_B (10^{pH - pK_w} - 10^{-pH})}{C_A + 10^{pH - pK_w} - 10^{-pH}}$$

Si se dan valores al pH, se obtienen los correspondientes de V_A . Con estos valores se trazó el gráfico No. 3., el cual debe parecerse más a la curva experimental del gráfico No. 4. En el gráfico No. 5., se trazaron las tres curvas con objeto de compararlas.

6.2.6. Tabla de variación de las concentraciones en función de V_A , volumen de titulante agregado. (Ver página siguiente).

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1. MATERIAL

Consultar el manual del alumno.

7.2. SUSTANCIAS

Consultar el manual del alumno y la práctica No. 1.

7.3. TECNICA

Consultar el manual del alumno.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

8.1. Consultar el gráfico No. 2.

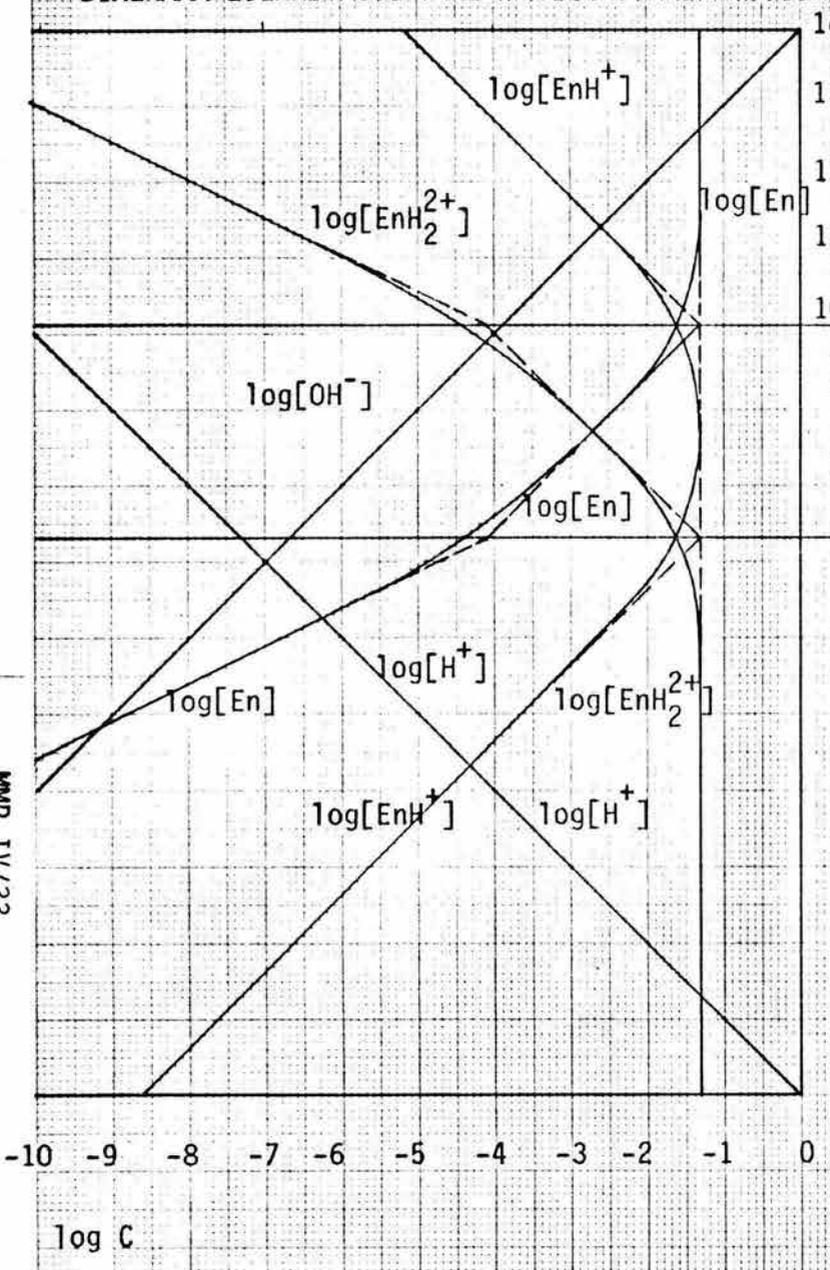
8.2. Localización de los puntos de equivalencia. Consultar el gráfico No. 3. y No. 4.

8.3. Selección de indicadores.

Consultar el gráfico No. 3.

Cálculo del % titulado y el % transformado, si los puntos de equivalencia se localizaran en los puntos medios de los intervalos de transición de los indicadores.

DIAGRAMA LOGARITMICO DE LA ETILENDIAMINA 0.05M



CURVA TEORICA DE TITULACION DE 20 ml DE ETILENDIAMINA 0.05 M CON HCl 0.1 M. SE TOMA EN CUENTA LA DILUCION

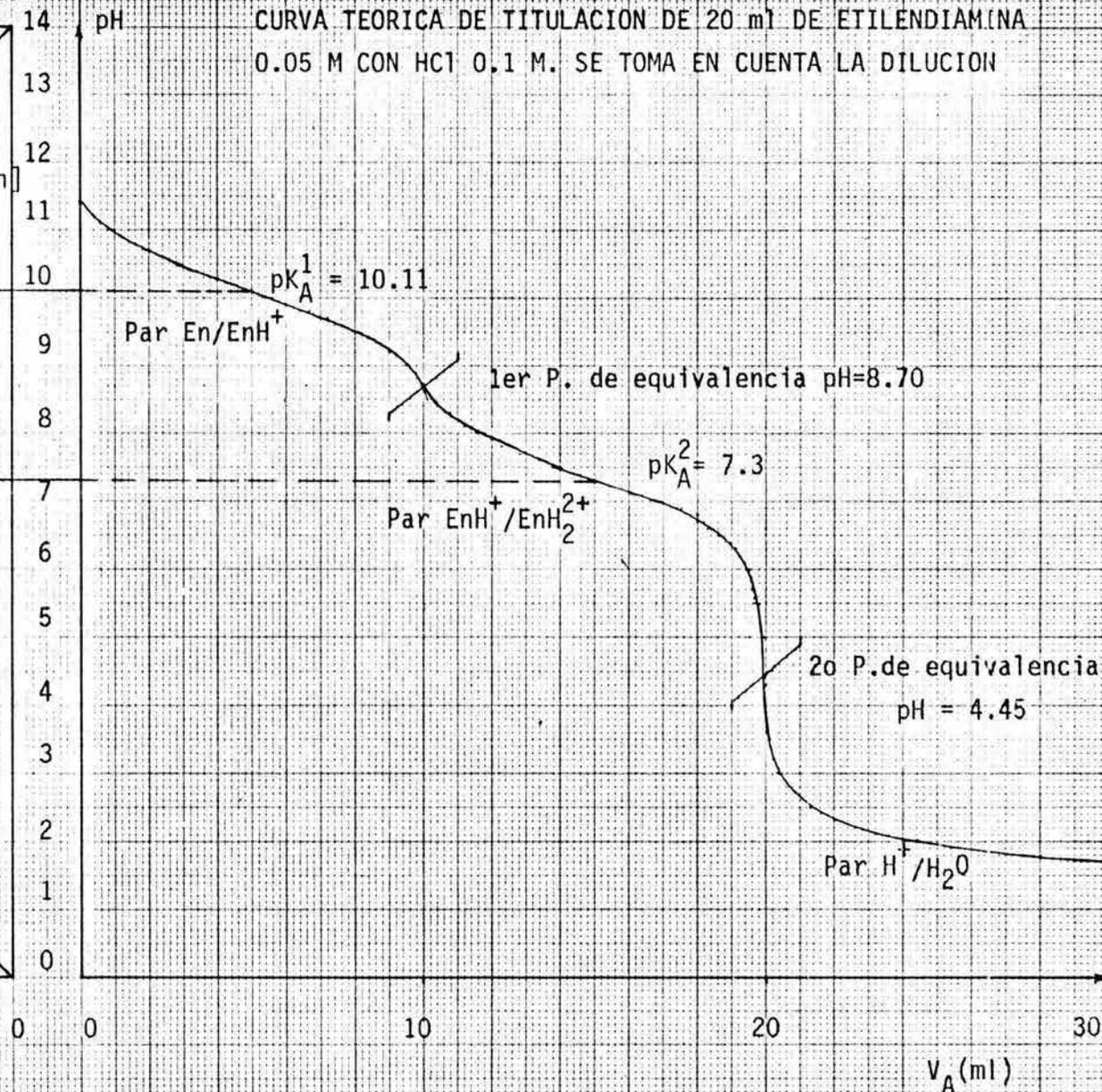


GRAFICO No 2

MMP-IV/33

231

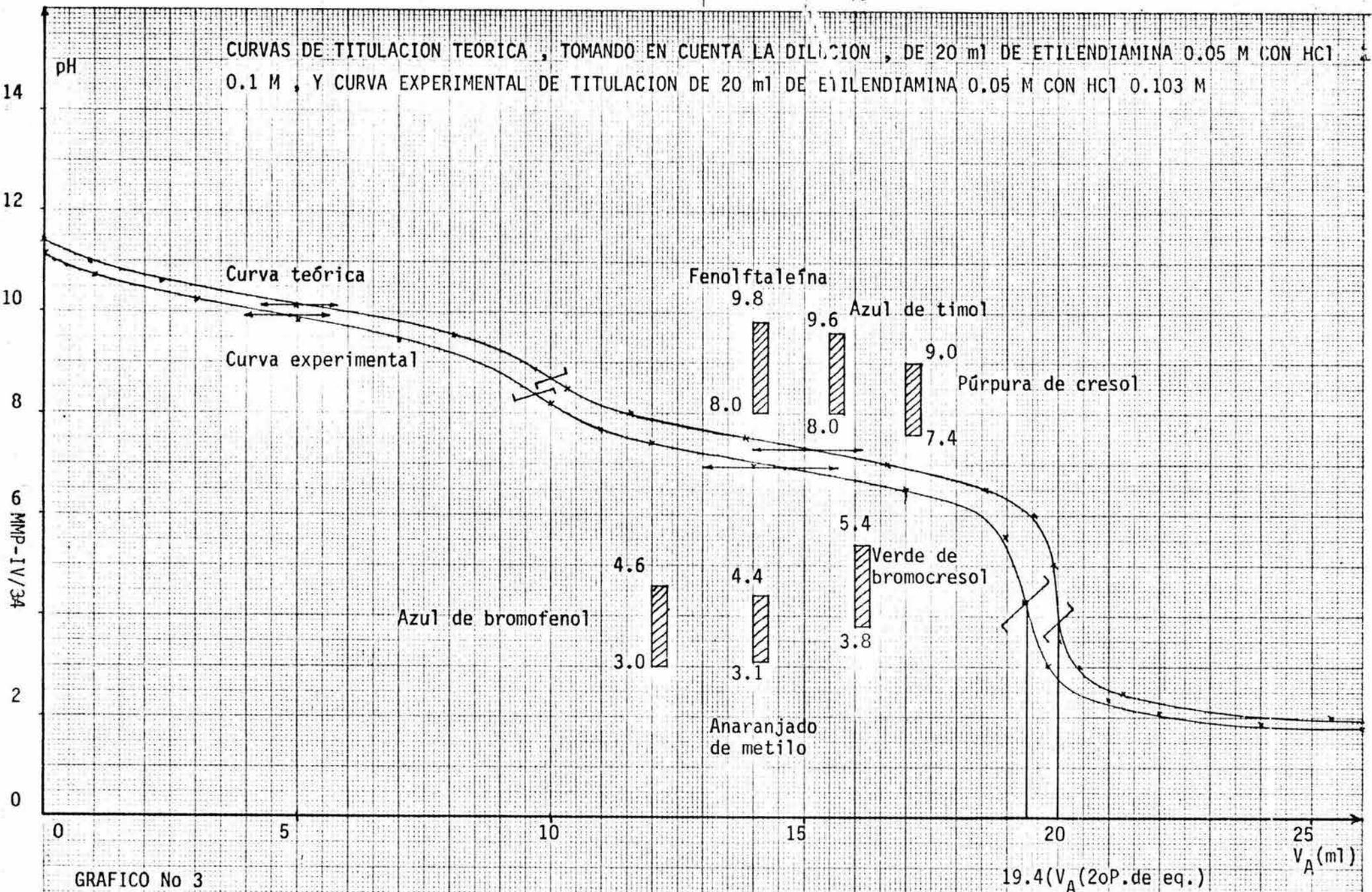


GRAFICO No 3

19.4 (V_A (2oP.de eq.))

Nota: El primer punto de equivalencia no se puede localizar con indicadores, ya que el salto de pH es de 2.8 unidades.

DETERMINACION GRAFICA DEL SEGUNDO PUNTO DE EQUIVALENCIA DE LA TITULACION EXPERIMENTAL DE 20 ml DE ETILENDIAMINA 0.05 M CON HCl 0.103 M

GRAFICO No. 4

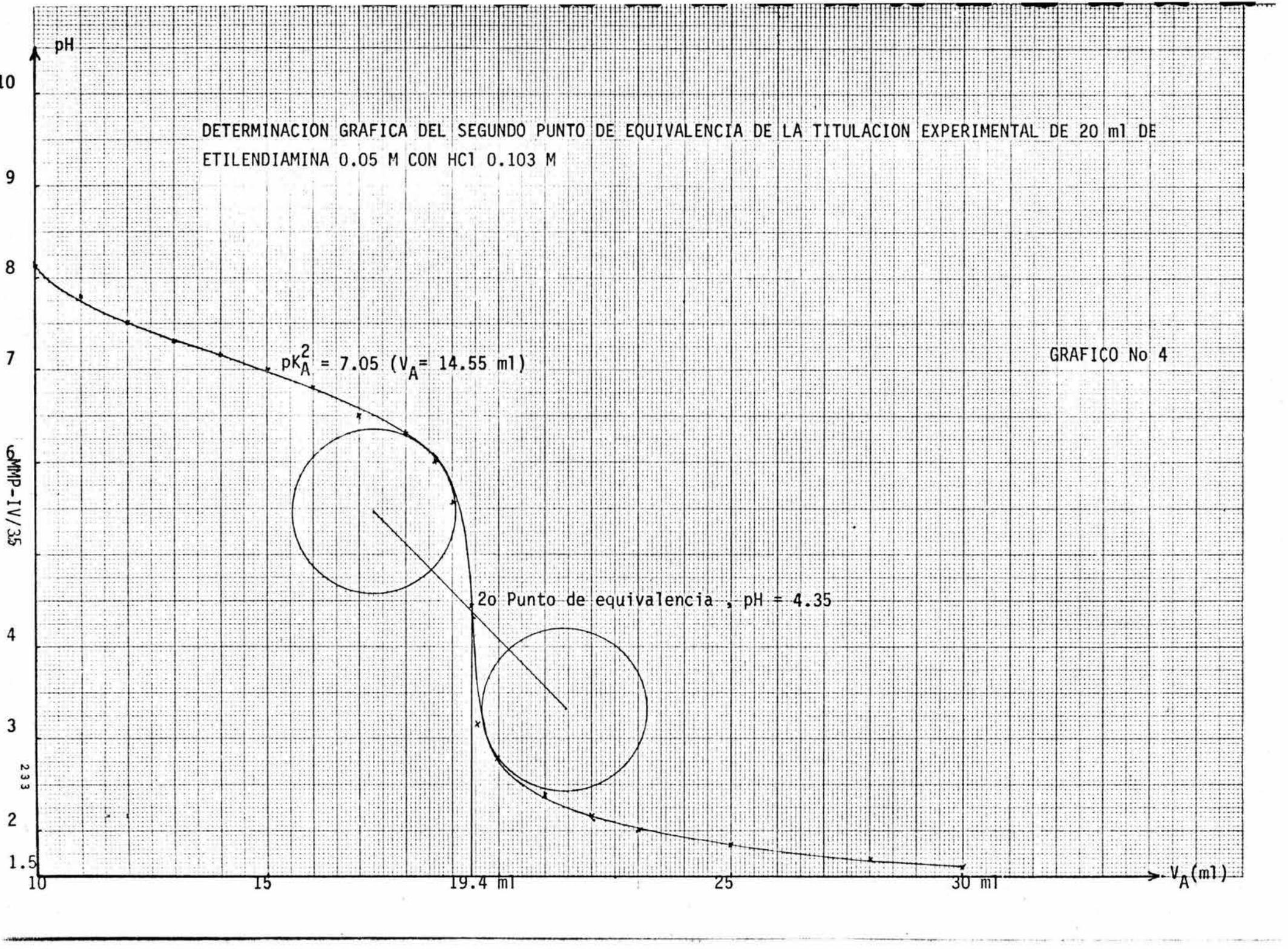


TABLA DE VARIACION DE LAS CONCENTRACIONES

TITULACION DE ETILENDIAMINA CON ACIDO CLORHIDRICO

Vol. en litros de titulante agregado. V_A .	PRIMERA PARTE DE LA TITULACION			pH		
	En	+	H^+	\rightleftharpoons	EnH^+	
0	5×10^{-2}		$10^{-11.41}$	≈ 0		$pH = 7 + \frac{10.11}{2} + \frac{1}{2} \log 5 \times 10^{-2}$ $pH = 11.41$
$0 < V_A < 0.010$	$\frac{10^{-3} - 0.1 V_A}{0.020 + V_A}$		10^{-pH}	$\frac{0.1 V_A}{0.020 + V_A}$		$pH = 10.11 + \log \frac{10^{-3} - 0.1 V_A}{0.1 V_A}$
Amortiguadora En/ EnH^+ 0.005	$\frac{10^{-3} - .5 \times 10^{-3}}{0.025} =$ $= 10^{-1.7}$		$10^{-10.11}$	$\frac{.5 \times 10^{-3}}{0.025} =$ $= 10^{-1.7}$		$pH = 10.11$
Primer P. de equivalencia 0.010	$\frac{EnH^+}{5 \times 10^{-2} \times 0.020}$ $\frac{5 \times 10^{-2} \times 0.020}{0.020 + 0.010}$ $\approx 10^{-1.487}$ (*)	+	H^+ $10^{-8.70}$	\rightleftharpoons	EnH_2^{2+} $\approx 10^{-2.88}$ (*)	$pH = \frac{pK_A^1 + pK_A^2}{2}$ $pH = \frac{10.11 + 7.3}{2} = 8.70$

V_A	EnH^+	$+$	H^+	\neq	EnH_2^{2+}	pH
$0.010 < V_A < 0.020$	$\frac{10^{-3} - 0.1(V_A - 0.010)}{0.020 + V_A}$				$\frac{0.1(V_A - 0.010)}{0.020 + V_A}$	$\text{pH} = 7.3 + \log \frac{10^{-3} - 0.1(V_A - 0.010)}{0.1(V_A - 0.010)}$
Amortiguadora $\text{EnH}^+/\text{EnH}_2^{2+}$ 0.015	$10^{-1.845}$		$10^{-7.3}$		$10^{-1.845}$	$\text{pH} = 7.3$
Segundo P. de equivalencia 0.020	≈ 0		$10^{-4.45}$		$2.5 \times 10^{-2} = 10^{-1.602}$	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A^2 - \frac{1}{2} \log \frac{10^{-3}}{0.040}$ $\text{pH} = 4.45$
$V_A > 0.020$	≈ 0		$\frac{0.1(V_A - 0.020)}{0.020 + V_A}$		$\frac{10^{-3}}{0.020 + V_A}$	$\text{pH} = -\log \frac{(V_A - 0.020)0.1}{0.020 + V_A}$
$V_A = 0.030$	≈ 0		$\frac{10^{-3}}{0.050} = 10^{-1.699}$ $= 2 \times 10^{-2}$		$\frac{10^{-3}}{0.050}$ $= 2 \times 10^{-2}$	$\text{pH} = 1.7$

El % transformado, será igual a:

$$\frac{(V_A + V_B)([EnH^+] + [EnH_2^{2+}])}{C_B \times V_B} \times 100 = \% \text{ transformado}$$

y el % titulado con respecto a la primera ecuación de titulación:

$$\frac{C_A V_A}{C_B V_B} \times 100 = \% \text{ titulado}$$

Si se considera esta ecuación, el % titulado en el 1er. punto de equivalencia es 100 y en el 2o. es de 200.

Para el % transformado, $[EnH^+]$, $[EnH_2^{2+}]$ y $[En]$, al equilibrio, se calculan con las ecuaciones generales respectivas:

$$[En] = \frac{C_B V_B}{(V_A + V_B) \left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1 \right)}$$

$$[EnH^+] = \frac{C_B V_B}{(V_A + V_B) \left(\frac{[H^+]}{K_2} + 1 + \frac{K_1}{[H^+]} \right)}$$

$$[EnH_2^{2+}] = \frac{C_B V_B}{(V_A + V_B) \left(1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right)}$$

INDICADOR	INTERVALO DE TRANSICION	pH _{trans}	V _A (ml)	% tit. (*)	Δr%	% trans- formado
PRIMER PUNTO DE EQUIVALENCIA (Este punto no se puede localizar con indicadores)						
Púrpura de cresol	9.0 - 7.4	8.2	11.00	110.00	+ 10.00	98.92
Azul de timol	9.6 - 8.0	8.8	9.84	98.40	- 1.60	95.47
Fenolftaleína	9.8 - 8.0	8.9	9.66	96.60	- 3.40	94.33
SEGUNDO PUNTO DE EQUIVALENCIA						
Verde de bromocresol	5.4 - 3.8	4.6	19.99	199.90	- 0.10	99.9999
Anaranjado de metilo	4.4 - 3.1	3.75	20.07	200.70	+ 0.70	100.00
Azul de bromofenol	4.6 - 3.0	3.8	20.06	200.60	+ 0.60	100.00

(*) El % titulado se calculó con respecto a la primera protonación.

Si se calculara con respecto a la segunda protonación, el % titulado para el segundo punto de equivalencia sería 99.90% , 100.70% y 100.60%.

Para el % titulado, con el valor del pH se calcula V_A de la expresión:

$$V_A = \frac{\frac{C_B V_B (1 + 2 \times 10^{pK_2 - pH})}{10^{pK_2 - pH} + 1 + 10^{pH - pK_1}} - V_B (10^{pH - pK_w} - 10^{pH})}{C_A + 10^{pH - pK_w} - 10^{-pH}}$$

y con este valor se obtiene:

$$\frac{C_A V_A}{C_B V_B} \times 100 = \% \text{ titulado}$$

y también:

$$\Delta r\% (1er. P.eq.) = \% \text{ titulado} - 100$$

$$\Delta r\% (2o. P.eq.) = \% \text{ titulado} - 200$$

8.4.

Calcular la cuantitatividad en los puntos de equivalencia.

La cuantitatividad en los puntos de equivalencia se calcula con el % transformado.

En el primer punto de equivalencia, (no confundirlo con el primer punto final) el % transformado es igual a :

$$\frac{[EnH^+] + [EnH_2^{2+}]}{\frac{5 \times 10^{-2} \times 0.020}{0.030}} \times 100 = \% \text{ transformado}$$

Para calcular $[EnH^+]$ y $[EnH_2^{2+}]$, se anota el equilibrio de dismutación en el 1er. punto de equivalencia:

	$2EnH^+$	\rightleftharpoons	En	+	EnH_2^{2+}
Concentración molar inicial.	$Co = \frac{5 \times 10^{-2} \times 0.020}{0.030}$ $= 0.0333 = 10^{-1.477}$				
Concentración al equilibrio.	$Co (1 - 2x)$		xCo		xCo

La constante de este equilibrio es:

$$\frac{[En][EnH_2^{2+}]}{[EnH^+]^2} = \frac{K_A^1}{K_A^2} = 10^{-2.81} = \frac{x^2}{(1-2x)^2}$$

$$10^{-1.405} = \frac{x}{1-2x}$$

$$10^{-1.405} - 10^{-1.104}x = x$$

$$x = 0.0365$$

La cuantitatividad es:

$$\frac{Co (1 - 2x) + xCo}{Co} \times 100 = \frac{Co (1 - x)}{Co} = 100$$

$$\% \text{ transformado} = 96.35\%$$

En este momento, el % titulado, considerando sólo la primera protonación, es 100%.

Para el segundo punto de equivalencia se utilizarán las ecuaciones generales, anotadas en la tabla de agrupación de ecuaciones para el trazo del diagrama logarítmico, pero considerando la dilución, para esto las ecuaciones se multiplicarán por $\frac{V_B}{V_A + V_B}$.

$$[En] = \frac{C_B V_B}{(V_A + V_B) \left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1 \right)}$$

$$[EnH^+] = \frac{C_B V_B}{(V_A + V_B) \left(\frac{[H^+]}{K_2} + 1 + \frac{K_1}{[H^+]} \right)}$$

En el segundo punto de equivalencia, $pH = 4.45$, $V_A = 0.020$, de esta manera:

$$[En] = 7.71 \times 10^{-11} M = 10^{-10.11} M$$

$$[EnH^+] = 3.53 \times 10^{-5} M = 10^{-4.45} M$$

$$\% \text{ transformado del En original} = \frac{2.5 \times 10^{-2} - 10^{-10.11}}{2.5 \times 10^{-2}} \times 100$$

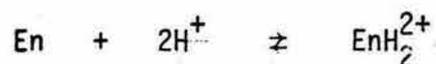
% transformado del En original $\approx 100\%$

$$\% \text{ No transformado de En} = \frac{10^{-10.11} \times 100}{2.5 \times 10^{-2}} = 10^{-6.51} \%$$

$$\% EnH^+ = \frac{10^{-4.45} \times 100}{2.5 \times 10^{-2}} = 0.1419\%$$

$$\% EnH_2^{2+} = 100 - 0.1419 - 10^{-6.51} \approx 99.86\%$$

En el segundo punto de equivalencia, el % titulado, con respecto a la ecuación:



es el 100% y si se considera la primera ecuación de titulación, el % titulado en este punto es el 200.

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

De acuerdo a lo anotado en 6.1.4., al observar la curva experimental se puede decir:

- Efectivamente la curva presenta dos zonas de pendiente grande, correspondientes a dos puntos de equivalencia.
- Durante la primera parte de la titulación $0 < V_A < 0.010$ litros, se presenta una zona con pendiente pequeña, correspondiente a la presencia de un par conjugado con capacidad amortiguadora. El pH correspondiente a un $V_A = 4.85\text{ml}$ (V_A (2o. P.eq.)/4) es igual a 9.95, el cual es muy cercano al valor del $\text{pK}_A^1 = 10.11$ ($\mu = 0.1$, $t = 25^\circ\text{C}$).

La diferencia, de 0.16 unidades de pH, puede tener varias razones, entre ellas la diferencia en fuerza iónica. Para saber si ésta es la causa, se calculará a continuación su valor y su influencia en el K_A .

Cálculo de μ , para $V_A = 4.85\text{ ml}$.

En este momento se tienen en disolución:

$$[\text{EnH}^+] = [\text{En}] = \frac{5 \times 10^{-2}}{2(20 + 4.85)} \approx 10^{-3}\text{M}$$

$$a_{H^+} = 10^{-9.95} M \approx [H^+]$$

$$[Cl^-] = \frac{4.85 \times 0.103}{24.85} = 0.02M$$

$$a_{OH^-} = 10^{-4.05} M$$

La fuerza iónica se calcula con la expresión:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$$\mu = \frac{1}{2} (10^{-3} + 10^{-4.05} + 10^{-9.95} + 0.02)$$

$$\mu \approx 0.01$$

Esta fuerza iónica, es diferente de 0.1, a la cual están determinados los pK_A consultados.

Puesto que:

$$K_A^\mu = \frac{C_{H^+} C_{En}}{C_{EnH^+}}$$

$$y a = f C$$

(a = actividad y C = concentración).

entonces; para calcular K_A a fuerza iónica 0.01, y comparar este valor con el obtenido experimentalmente, se plantean las siguientes expresiones:

$$K_A^{0.1} = 10^{-10.11} = \frac{a_{H^+} a_{En} f_{EnH^+}^{0.01}}{f_{H^+}^{0.01} f_{En}^{0.01} a_{EnH^+}}$$

$$K_A^{0.01} = \frac{a_{H^+} a_{En} f_{EnH^+}^{0.01}}{f_{H^+}^{0.01} f_{En}^{0.01} a_{EnH^+}}$$

Si se dividen estas expresiones, se tiene:

$$\frac{K_A^{0.1}}{K_A^{0.01}} = \frac{10^{-10.11}}{K_A^{0.01}} = \frac{f_{EnH^+}^{0.1} f_{H^+}^{0.01} f_{En}^{0.01}}{f_{H^+}^{0.1} f_{En}^{0.1} f_{EnH^+}^{0.01}}$$

Si ahora se calculan los valores de "f", de acuerdo a la expresión:

$$-\log f_i = \frac{AZi^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}$$

se tiene:

$$f_{EnH^+}^{0.1} = 0.77 (3) \quad f_{EnH^+}^{0.01} = 0.90 (3)$$

$$-\log f_{H^+}^{0.1} = \frac{0.509 \times 1^2 \sqrt{0.1}}{1 + 0.33 \times 9 \sqrt{0.1}} = 0.0830$$

$$-\log f_{H^+}^{0.01} = \frac{0.509 \times 1^2 \sqrt{0.01}}{1 + 0.33 \times 9 \sqrt{0.01}} = 0.0392$$

$$f_{H^+}^{0.1} = 0.8260$$

$$f_{H^+}^{0.01} = 0.9136$$

Los valores de a_{En} pueden considerarse constantes por tratarse de una especie no cargada.

Con los valores anteriores se tiene:

$$\frac{10^{-10.11}}{K_A^{0.01}} = \frac{0.77 \times 0.9136}{0.8260 \times 0.90} = 0.9463$$

$$K_A^{0.01} = 10^{-10.11 + 0.0240} = 10^{-10.08}$$

Por lo anterior, se puede observar que $10^{-10.08}$ se acerca más a $10^{-9.95}$, en consecuencia, la fuerza iónica es responsable en parte de la diferencia, pero deben existir otros factores que colaboran a ello, como por ejemplo:

- Respuesta defectuosa del electrodo de vidrio.
- Calibración del pHmetro.
- Calibración con amortiguador de pH ácido.
- En la segunda parte de la titulación, donde tiene lugar la fijación del segundo protón, para V_A (1er. P. eq.) $< V_A < V_A$ (2o.- P.eq.), se presenta una zona con pendiente pequeña, correspondiente a un par conjugado con capacidad amortiguadora. El pH para un $V_A = 14.55$ ml (V_A (2o. P.eq.) $\times 3/4$) es igual a 7.05, el cual es muy cercano al valor del $pK_A^2 = 7.3$ ($\mu = 0.1$, $t = 25^\circ\text{C}$). La diferencia de 0.25 unidades de pH, puede tener las mismas razones que en el caso del pK_A^1 .

Si se calcula " μ " para este momento, se encuentra que es 0.024, que también es menor que 0.1, por lo cual si se calculan los coeficientes de actividad, y la K_A^2 para fuerza iónica 0.024, se encontrará que ésta última será mayor que $10^{-7.3}$ encontrada en las fuentes de información, para $\mu = 0.1$.

Por lo que respecta a las semejanzas y diferencias entre

Las curvas teórica y experimental, se puede decir que en la curva experimental los pH son menores que los calculados para trazar la curva teórica. Una de las razones es la fuerza iónica, que ya fué analizada con respecto al valor del pK_A teórico y experimental; las otras razones, pueden ser:

- Respuesta defectuosa del electrodo de vidrio.
(Consultar el apéndice "LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES").
- Calibración incorrecta del pHmetro.
- Que las concentraciones reales sean diferentes de las utilizadas para calcular la curva teórica.

CONCLUSION :

De la comparación de los resultados teóricos con los experimentales se puede concluir que el modelo teórico basado en los principios del equilibrio químico para la titulación de una dibase débil se acerca mucho a la realidad y que las diferencias o bien se deben a que la ley del equilibrio es una ley límite que no considera la influencia de otros factores (entre ellos la fuerza iónica), o a los sistemas de medición.

10.0 CUESTIONARIO

10.1. ¿Cuáles son los posibles errores cometidos?

Consultar el apéndice "LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES".

10.2. Cálculo de la concentración de la etiléndiamina.

Ya que el salto de pH es mayor en el segundo punto de

equivalencia, la concentración de la etiléndiamina se calculará con los datos correspondientes a este punto:

$$V_A(2o. P.eq.) = 0.0194 \text{ l}$$

$$C_A = 0.103 \text{ M}$$

$$V_B = 0.020 \text{ l}$$

$$C_B = ?$$

$$C_B = \frac{0.0194 \times 0.103}{0.020 \times 2}$$

$$C_B = 0.04995\text{M} \cong 0.0500\text{M}$$

- 10.3. Trazar el diagrama de variación de las cantidades de materia en moles que permanecen o se forman durante la titulación.

Para el trazo de este diagrama, las reacciones de titulación se consideran 100% cuantitativas.

Ecuaciones para el trazo de la curva:

- Para $V_A \leq V_A(1er. P. eq.)$

$$n(\text{En}) = n(\text{En})_0 - V_A C_A$$

$$n(\text{EnH}^+) = V_A C_A$$

$$n(\text{EnH}_2^{2+}) = 0$$

$$n(\text{Cl}^-) = V_A C_A$$

$$n(\text{H}^+) = 0$$

- Para $V_A(1\text{er. P. eq.}) \leq V_A \leq V_A(2\text{o. P. eq.})$

$$n(\text{En}) = 0$$

$$n(\text{EnH}^+) = [2V_A(1\text{er. P. eq.}) - V_A] C_A$$

$$n(\text{EnH}_2^{2+}) = [V_A - V_A(1\text{er. P. eq.})] C_A$$

$$n(\text{Cl}^-) = V_A C_A$$

$$n(\text{H}^+) = 0$$

- Para $V_A > V_A(2\text{o. P. eq.})$

$$n(\text{En}) = 0$$

$$n(\text{EnH}^+) = 0$$

$$n(\text{EnH}_2^{2+}) = C_A V_A(1\text{er. P. eq.})$$

$$n(\text{Cl}^-) = V_A C_A$$

$$n(\text{H}^+) = [V_A - V_A(2\text{o. P. eq.})] C_A$$

11.0 BIBLIOGRAFIA.

Consultar el manual del alumno.

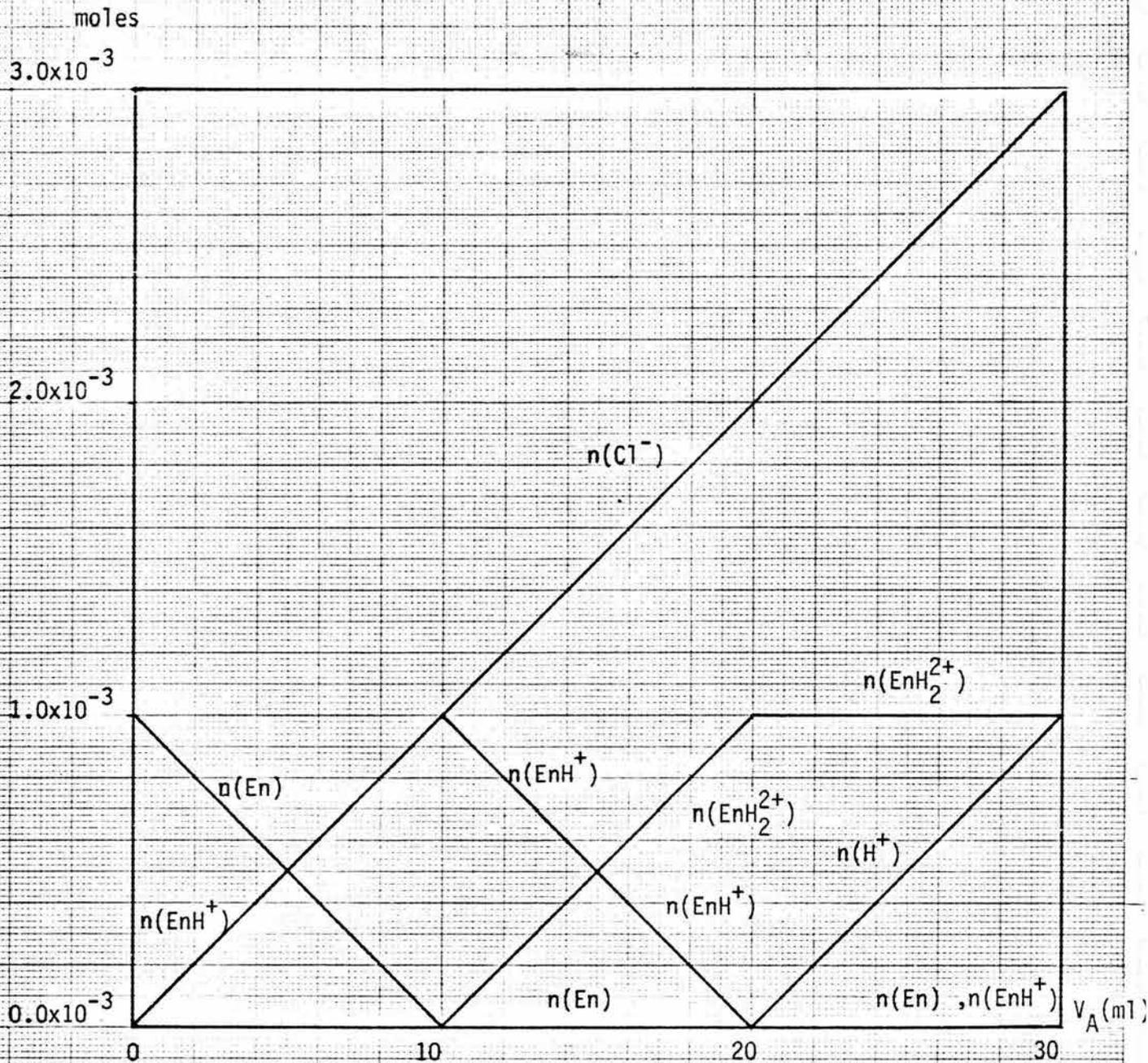


DIAGRAMA DE VARIACION DE LA CANTIDAD DE MATERIA DE CADA ESPECIE QUE PERMANECE O QUE SE FORMA DURANTE LA TITULACION DE ETILENDIAMINA 0.05M (20 ml) CON HCl.

GRAFICO No 5

Práctica No 5

TITULACION DE UN ACIDO POLIPROTICO Y DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE SUS SALES EN MEZCLAS.

MANUAL DEL ALUMNO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA

APENDICES DE LA PRACTICA.

· Titulación de un ácido H_3A , con tres acideces, por medio de una base fuerte

· Ecuaciones para cálculos en el equilibrio y trazo de diagramas de ácidos dipróticos y tripróticos , como funciones del pH



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.

1.0 OBJETIVOS

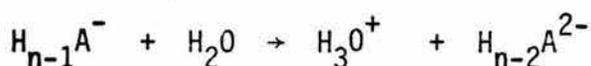
El alumno:

- 1.1. Trazará la curva teórica de titulación potenciométrica, $\text{pH} = f(V_B)$, donde V_B es igual al volumen de base fuerte agregado a una disolución de un ácido poliprótico H_3A .
- 1.2. Trazará la curva experimental de titulación potenciométrica, $\text{pH} = f(V_B)$, donde V_B es el volumen de base fuerte agregado a una disolución de un ácido poliprótico H_3A .
- 1.3. Determinará en forma experimental los puntos de equivalencia, los valores de pK_A y la concentración de un ácido triprótico.
- 1.4. Determinará, por medio de una titulación potenciométrica, el contenido de H_3A , H_2A^- , HA^{2-} y A^{3-} en una mezcla.
- 1.5. Analizará la posibilidad de titulación de mezclas de H_3A , H_2A^- , HA^{2-} y A^{3-} , por medio de una base fuerte o de un ácido fuerte.
- 1.6. Analizará la posibilidad de determinar los puntos de equivalencia de una titulación de un ácido triprótico, H_3A , por medio de indicadores visuales.

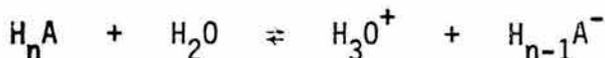
Nota: Deberá tenerse en cuenta, además de los objetivos específicos de cada una de las prácticas, los objetivos generales de todas ellas, anotados al principio de estos manuales.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

Un ácido poliprótico es aquel que es capaz de donar dos ó más protones en una reacción ácido-base. Si uno o más de los protones son cedidos en forma irreversible al agua, al efectuar la disolución del ácido, se dice que el ácido es fuerte con respecto a esos protones, ejemplo:



Pero si los protones no son cedidos en forma irreversible, o dicho de otra forma, el ácido es capaz de volver a fijarlos, se dice que el ácido no es fuerte con respecto a esos protones, por ejemplo:



Estas consideraciones, conducen a la posibilidad de definir constantes de acidez.

Los ácidos polipróticos, tendrán tantos valores de pK_A , como protones puedan ceder en forma reversible.

Al efectuar una titulación de un ácido poliprótico con una base fuerte, el ácido irá perdiendo en forma paulatina sus protones.

Las curvas de titulación potenciométrica de un ácido poliprótico presentarán, en general:

a) Tantos puntos de equivalencia como protones sea capaz de ceder el ácido. Los puntos de equivalencia serán distinguibles uno del otro dependiendo del salto de pH.

b) Igual número de mesetas (pH con poca variación) que de pK_A . De estas zonas se puede decir lo mismo que de los puntos de equivalencia, es decir, serán distinguibles, dependiendo de los ΔpK_A .

c) Saltos de pH, cuya magnitud dependerá de las diferencias entre los pK_A , o entre el pH_{final} y el pK_A anterior.

Consultar los apéndices de esta práctica.

3.0 INDICACIONES GENERALES

3.1. Tiempo para la realización: se ha calculado que se requiere de dos sesiones de dos horas para el trabajo experimental, si se cuenta con las sustancias y el equipo necesarios.

3.2. Forma de trabajo: trabajar en equipos de dos alumnos.

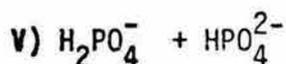
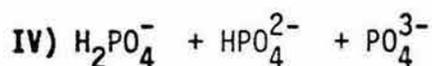
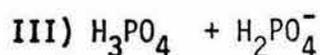
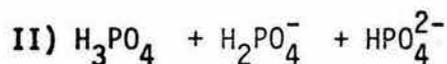
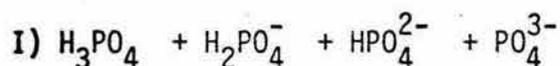
3.3. Normas de seguridad: consultar las investigadas para la práctica No. 1.

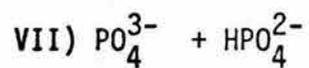
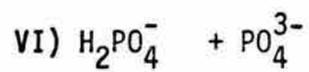
3.4. Informe de trabajo: a reserva de corroborar con el profesor, el informe puede ser presentado por el equipo de alumnos en la fecha indicada por él.

4.0 REQUISITOS

4.1. Estudiar los fundamentos teóricos, consultar alguno de los libros recomendados en la bibliografía y revisar los documentos que acompañan a estos manuales, que permitan resolver satisfactoriamente los requerimientos de la práctica.

- 4.2. Investigar en las fuentes de información, y entregar por escrito al profesor, antes de iniciar el trabajo experimental lo solicitado a continuación.
- 4.2.1. Los valores de los pK_A del H_3PO_4 y la fuerza iónica a la cual fueron determinados.
- 4.2.2. Cuáles indicadores visuales pueden utilizarse en las titulaciones por realizar en esta práctica.
- 4.2.3. Cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones de titulación.
- 4.2.4. Diagrama logarítmico de predominancia de las especies del ácido titulado en esta práctica.
- 4.2.5. Calcular el equivalente químico del ácido triprótico para cada uno de los puntos de equivalencia.
- 4.2.6. Argumentar por escrito, el por qué pueden o no coexistir las siguientes especies en una disolución acuosa: (utilizar la escala de pH).





- 4.3. Entregar al profesor por escrito, antes de iniciar la práctica, el estudio correspondiente a la hipótesis de trabajo, ver inciso 6.0.

5.0 PROBLEMA

El problema en esta práctica, consiste en la realización de la titulación potenciométrica de un ácido triprótico, en este caso el ácido fosfórico, utilizando como reactivo titulante la disolución de hidróxido de sodio $\cong 0.1M$, normalizado en la práctica No. 1.

Como en las prácticas anteriores, se trazará la curva $pH=f(V_B)$, en la cual se localizarán en forma gráfica los puntos de equivalencia, los pK_A , y se evaluarán los saltos de pH.

Se calculará la concentración analítica inicial del ácido fosfórico, seleccionando el punto de equivalencia más idóneo.

Además, se realizará una titulación de una mezcla de especies compatibles del ácido fosfórico y fosfatos. Para ésto, se analizará previamente cuáles son las especies compatibles y cuál es el proceso de titulación a seguir.

Se trazará el diagrama logarítmico correspondiente, sin tomar en cuenta la dilución, y además el diagrama de $\alpha_n = F(pH)(*)$, los cuales son representativos de las proporciones de las especies a diferentes valores de pH.

Finalmente, se contrastarán los resultados experimentales con las hipótesis basadas en los principios del equilibrio químico.

6.0 HIPOTESIS

Las hipótesis que el alumno plantee, deberán tener como marco

(*) α_n , representa la fracción relativa de la especie "n"

de referencia los principios del equilibrio químico, y consistirán en predecir la curva de titulación, lo que implica el cálculo previo de las concentraciones de las especies al equilibrio mediante el planteamiento de las ecuaciones que las relacionan.

Otras hipótesis estarán relacionadas con la posible composición de la mezcla de fosfatos de acuerdo al pH experimental, y la probabilidad de su titulación.

Las concentraciones predichas se representarán en las gráficas $\text{pH} = f(V_B)$, $\log C = f(\text{pH})$, en donde C es la concentración de cualquier especie en la disolución del sustrato.

Para realizar estas predicciones será necesario hacer el estudio cualitativo y cuantitativo de la titulación, basado en la siguiente información:

- Concentraciones analíticas iniciales en la disolución del sustrato.

$$C_{\text{H}_3\text{A}} = 5 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$C_{\text{H}_3\text{A}} = \text{concentración analítica inicial del } \text{H}_3\text{PO}_4.$$

- Concentración analítica del titulante:

$$C_{\text{NaOH}} \approx 10^{-1} \text{M}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \text{concentración obtenida por normalización en la práctica No. 1.}$$

- Volumen de disolución por titular $V_A = 20 \text{ ml.}$

- Tomar en cuenta la dilución.

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1. MATERIAL

Por equipo de dos alumnos.

pHmetro.

7 hojas de papel milimetrado.

1 electrodo de vidrio.

1 electrodo de Ag/AgAl o de calomel.

1 agitador magnético. (*)

1 barra magnética. (*)

(*) En caso de no tenerlos, usar un agitador de varilla de vidrio.

1 bureta de 50 ml.

1 pinza de bureta.

1 soporte de bureta.

1 soporte para los electrodos.

1 embudo.

1 pipeta volumétrica de 10 ó 20 ml.

1 propipeta.

1 pizeta.

3 vasos de precipitado de 100 ml.

7.2. SUSTANCIAS

-150 ml de disolución patrón \approx 0.1M de NaOH, normalizada en la práctica No. 1.

-50 ml de disolución patrón \approx 0.1M de HCl, normalizada en la práctica No. 1.

-20 ml de disolución \approx 5×10^{-2} M de H_3PO_4 , preparada en la práctica No. 1.

Disoluciones amortiguadoras estándar, preparadas en la práctica No. 1.

-100 ml de disolución de un fosfato o mezcla de ellos, proporcionados por el profesor.

7.3. TECNICA

7.3.1. Estandarización del pHmetro.

Realizar la estandarización como se explica en 7.3.1. de la práctica No. 2.

7.3.2. En un vaso de precipitados, colocar 20 ml de disolución de ácido fosfórico e introducir la barra magnética, evitando salpicaduras. Introducir también los electrodos y vigilar su nivel para evitar que puedan ser golpeados por la barra magnética en su movimiento giratorio.

Adicionar la disolución titulante patrón de NaOH en la misma forma que se explica en la práctica No. 2. Tener cuidado de dosificar las adiciones de volumen, con objeto de tener más puntos en las inmediaciones del punto de equivalencia y no tener que repetir la operación.

No olvidar que se obtiene más de un punto de equivalencia.

La última lectura se tomará cuando el volumen agregado sea aproximadamente 40 ml.

7.3.3. Determinación de las concentraciones en una mezcla de fosfatos.

Se entregará a cada equipo un volumen de 100 ml de una disolución que contenga algún fosfato alcalino o una mezcla de ellos.

a) Medir el pH de la disolución con el potenciómetro, con objeto de poder predecir la composición cualitativa.

b) Plantear hipótesis acerca de cuáles son las especies más abundantes en la muestra.

c) De acuerdo a lo propuesto en "b", tomar una muestra de 20 ml y titular de acuerdo al procedimiento seleccionado, ya sea con NaOH o con HCl.

d) Proceder en forma similar a lo descrito en 7.3.1. y 7.3.2.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

El registro de los resultados experimentales, así como las observaciones adicionales y cálculos, deberán efectuarse en el cuaderno o libreta de laboratorio.

Los valores de los pH durante la titulación, se anotarán en forma tabulada, y el gráfico correspondiente a la curva experimental se hará al mismo tiempo que la determinación experimental.

El trazo de las curvas deberá hacerse de acuerdo a las recomendaciones de la práctica No. 2.

- 8.1. Repetir la curva $\text{pH} = f(V_B)$, trazada durante la titulación del H_3PO_4 , en otra hoja de papel milimetrado. Junto a esta curva, en el mismo papel, trazar el diagrama logarítmico del H_3PO_4 .
- 8.2. Localizar los puntos de equivalencia de la titulación de H_3PO_4 , utilizando cualquiera de los métodos gráficos.
- 8.3. Localizar en el gráfico de la curva de titulación del H_3PO_4 los indicadores seleccionados para cada punto de equivalencia.
- 8.4. Trazar la curva de titulación de la mezcla de fosfatos.
- 8.5. Localizar los puntos de equivalencia en la curva de titulación de la mezcla de fosfatos, utilizando cualquiera de los métodos gráficos.
- 8.6. Calcular la cuantitatividad o el % transformado en los puntos de equivalencia teóricos.
- 8.7. Registrar sobre los gráficos:
 - los valores y posición de los pK_A .
 - las parejas ácido-base conjugadas en cada zona de la curva.

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

El alumno comparará sus resultados experimentales con los teóricos, y argumentará sobre las semejanzas y diferencias entre ellos.

10.0 CUESTIONARIO

- 10.1. ¿Cuáles son los posibles errores cometidos?
- 10.2. Calcular mediante los resultados obtenidos en la titulación, la concentración del H_3PO_4 .
- 10.3. Explicar las diferencias, si las hay, entre los pK_A teóricos y los experimentales.
- 10.4. Calcular:
 - 10.4.1. La concentración inicial del H_3PO_4
 - 10.4.2. La concentración de los fosfatos contenidos en la mezcla.
- 10.5. Explicar como se podría efectuar la titulación de la mezcla de fosfatos analizada, utilizando indicadores visuales.
- 10.6. Trazar el diagrama de variación de las cantidades de materia en moles que permanecen o se forman durante la titulación del H_3PO_4 .

11.0 BIBLIOGRAFIA

- 1) DICK. G. J., Química Analítica., Ed. El manual Moderno, S.A. México, 1979.
- 2) GUENTHER, B.W., Chemical Equilibrium., Ed. Plenum Press. U.S.A. 1975.
- 3) KOLTHOFF, SANDELL, MEEHAN, BRUCKENSTEIN. Qualitative Chemical Analysis. Ed. Th Macmillan Co. U.S.A. 1969.

4) QUERE ALAIN, Manual de Prácticas para Química Analítica II., Facultad de Química., UNAM, México, 1982.

APENDICES

"LOS ERRORES EXPERIMENTALES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES."

"EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO-BASE."

"INDICADORES ACIDO-BASE."

5) MEITES LOUIS., An introduction to chemical equilibrium and Kinetics. Ed. Pergamon Press. Hungría (1981)

6) PATAKI L., ZAPP E., Basic analytical chemistry. Pergamon Press Hungría (1980).

APENDICE DE LA PRACTICA No. 5. " TITULACION DE UN ACIDO H_3A , CON TRES ACIDEDES, POR MEDIO DE UNA BASE FUERTE.

Un ácido con tres acideces, cada una caracterizada por un valor de pK_A , es capaz de ceder 3 protones. La cesión de los protones dependerá de los valores de pK_A .

Una forma de estudiar las titulaciones de los ácidos tripróticos, es clasificarlas por casos atendiendo a las diferencias entre los pK_A sucesivos y el pK_A más alcalino y el pH final. Estas diferencias establecerán los ΔpH entre los puntos de equivalencia.

Si se estudian las curvas de titulación $pH = f(x)$, donde x = fracción de reactivo agregado, y sin tomar en cuenta la dilución, el punto final de la titulación corresponde a un valor de $x = 4$.

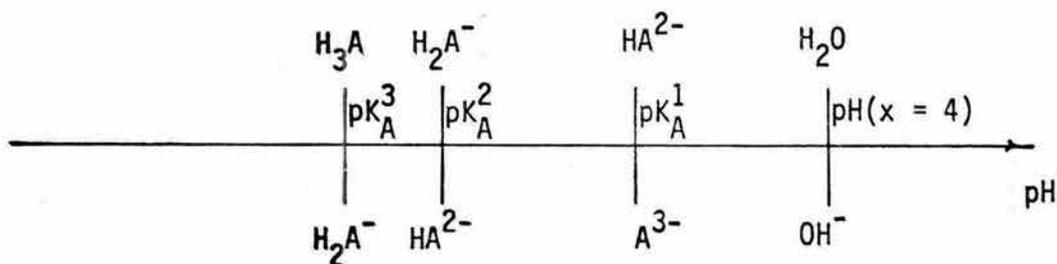
Entre los casos que se pueden presentar, se seleccionarán los dos siguientes, por considerarse rerepresentativos de todos los posibles, en cuanto a la precisión con que se pueden determinar los puntos de equivalencia.

Caso I

$$pK_A^2 - pK_A^3 \ll pK_A^1 - pK_A^2$$

$$y \quad pK_A^1 - pK_A^2 \cong pH(x = 4) - pK_A^1$$

Representando lo anterior en una escala de pH, se tiene:

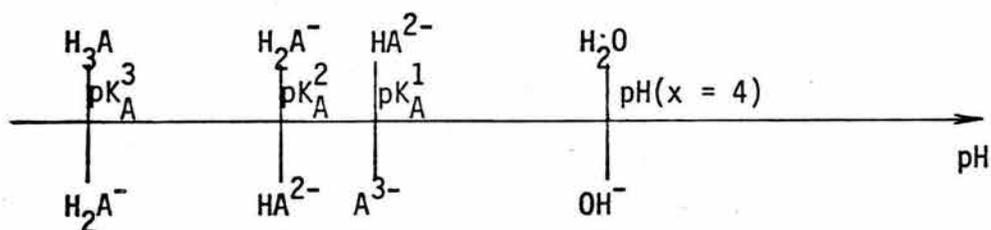


Caso II

$$pK_A^2 - pK_A^3 \gg pK_A^1 - pK_A^2$$

$$y \quad pK_A^1 - pK_A^2 \ll \text{pH}(x = 4) - pK_A^1$$

Representando lo anterior en una escala se tiene:



Después de analizar estos dos casos, es evidente que los puntos de equivalencia que se pueden detectar con precisión, son aquellos que están comprendidos en un ΔpK_A grande, o en un $\text{pH}(x = 4) - pK_A^1$ también grande. Este salto de pH, debe ser para determinaciones potenciométricas igual o mayor que 3.5 unidades de pH, y para detección de punto final con indicador, igual o mayor que 6 unidades de pH. Consultar los apéndices sobre: "INDICADORES ACIDO-BASE" y "ERROR DE TITULACION".

Para hacer más claro lo anterior se ejemplificarán los dos casos, asignando valores numéricos.

DATOS	CASO I	CASO II
pK_A^3	3	3
pK_A^2	4	7
pK_A^1	8.5	9
C_{H_3A}	$10^{-1}M$	$10^{-1}M$

Titulante agregado, MOH (base fuerte), x = fracción de titulante agregado.

Se anotarán las ecuaciones de las curvas de titulación $\text{pH} = f(x)$, haciendo el estudio por intervalos de x .

No se consideran los efectos de dilución.

x	pH	
0	$\frac{1}{2} \text{pK}_A^3$	$- \frac{1}{2} \log C_{H_3A}$
$0 < x < 1$	pK_A^3	$+ \log \frac{x}{1-x}$
0.5	pK_A^3	un sexto de neutralización completa
1.0	$\frac{\text{pK}_A^3 + \text{pK}_A^2}{2}$	Primer punto de equivalencia.
$1 < x < 2$	pK_A^2	$+ \log \frac{x-1}{2-x}$
1.5	pK_A^2	tres sextos de neutralización completa
2.0	$\frac{\text{pK}_A^2 + \text{pK}_A^1}{2}$	Segundo punto de equivalencia
$2 < x < 3$	pK_A^1	$+ \log \frac{x-2}{3-x}$

Continúa.

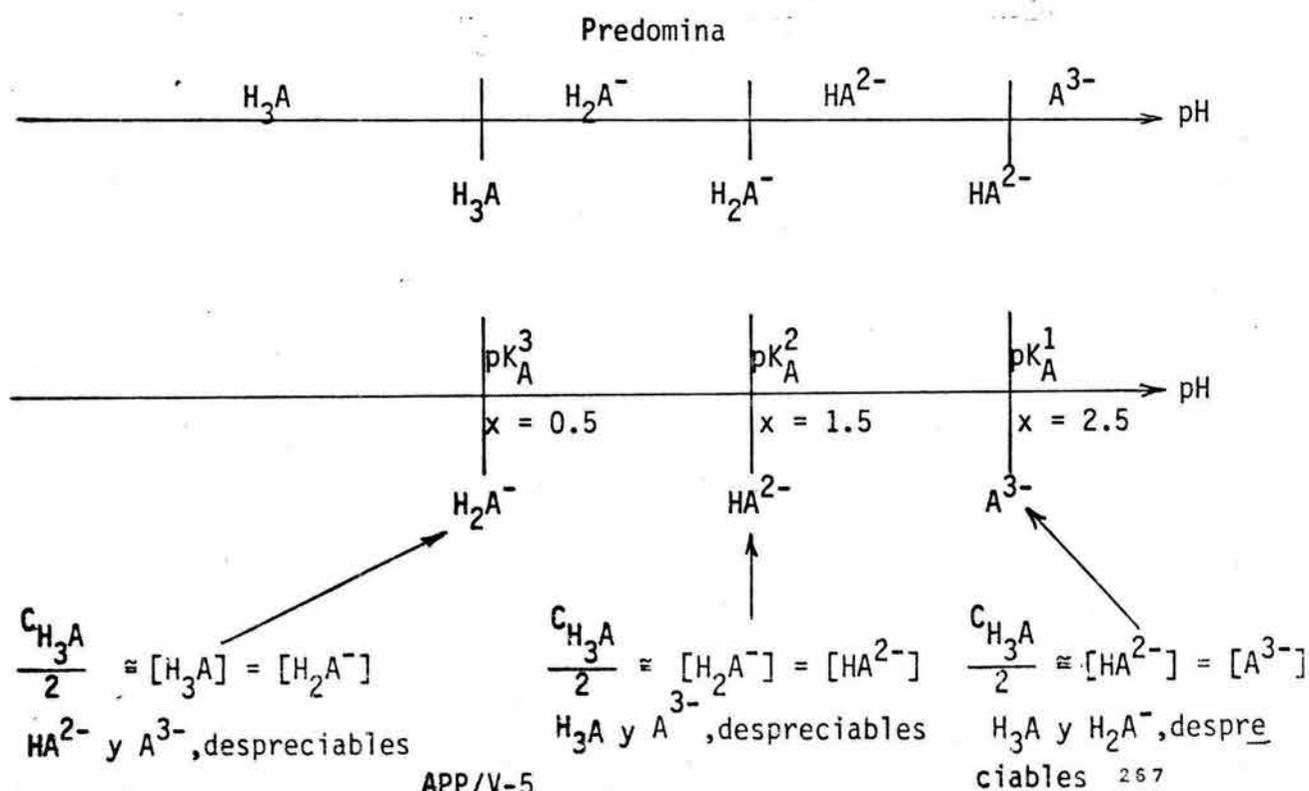
2.5	pK_A^1	cinco sextos de neutralización completa
3.0	$7 + \frac{1}{2}pK_A^1 + \frac{1}{2}\log C_{H_3A}$	
$x > 3$	$14 + \log C_{H_3A} (x - 3)$	
4.0	$14 + \log C_{H_3A} = 13$	
	$C_{H_3A} = [OH^-]$	

CASO	pK_A^3	pK_A^2	pK_A^1	$(\Delta pH)_1$ (x=.5, x=1.5)	$(\Delta pH)_2$ (x=1.5, x=2.5)	$(\Delta pH)_3$ (x=2.5, x=4)	CONCLUSIONES
I	3	4	8.5	1	4.5	4.5	<p>El primer punto de equivalencia no puede ser bien determinado, en cambio el 2o. y 3o. si pueden determinarse. (Obsérvense los ΔpH).</p> <p>Experimentalmente la concentración del ácido puede determinarse ya sea con el 2o. o 3o. punto de equivalencia.</p>

Continúa.

CASO	pK_A^3	pK_A^2	pK_A^1	$(\Delta pH)_1$ ($x=0.5,$ $x=1.5$)	$(\Delta pH)_2$ ($x=1.5,$ $x=2.5$)	$(\Delta pH)_3$ ($x=2.5,$ $x=4$)	CONCLUSIONES
II	3	7	9	4	2	4	<p>El primer punto de equivalencia y el último pueden ser bien determinados, en cambio el 2o. no puede determinarse bien. (Obsérvense los ΔpH).</p> <p>Experimentalmente la concentración del ácido puede determinarse ya sea con el primero o el tercer punto de equivalencia.</p>

Las ecuaciones para los diferentes tramos de las curvas, tienen limitaciones, ya que para plantearlos no se considera la coexistencia de todas las especies del H_3A , sino que se considera una de ellas predominante para cada intervalo, como en el siguiente esquema se muestra.



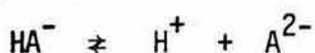
Si los valores de pK_a se acercan, significa que en los tramos de pH comprendidos entre los pK_A , ya no sólamente existir an las especies anotadas en los intervalos, sino que coexistir an varias. Esto implica que los márgenes de pH, de posibilidad de aplicación de las ecuaciones se reduce notablemente.

Para superar las limitaciones que el uso de las ecuaciones por intervalos implica, se recomienda usar la ecuación general de toda la curva, para ello consultar en este mismo apéndice: "ECUACIONES GENERALES PARA UN ACIDO TRIPROTICO".

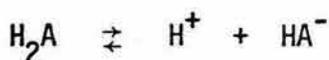
APENDICE DE LA PRACTICA No. 5. "ECUACIONES PARA CALCULOS EN EL EQUILIBRIO Y TRAZO DE DIAGRAMAS DE ACIDOS DIPROTICOS Y TRIPROTICOS, COMO FUNCIONES DEL pH."

ACIDO DIPROTICO.

Se considerará el ácido diprótico H_2A , con dos valores de pK_A :



$$K_1 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \text{ ----- (I)} \quad pK_1 = -\log K_1$$



$$K_2 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \text{ ----- (II)} \quad pK_2 = -\log K_2$$

$$y \quad K_2 > K_1 \quad \delta \quad pK_2 < pK_1$$

La concentración analítica del ácido, o concentración total, se representará por "C". Esta concentración es constante en caso de no considerar la dilución y variable cuando si se toma en cuenta la dilución.

$$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \text{ ----- (III)}$$

Cuando no se considera la dilución:

C = constante

Cuando se toma en cuenta la dilución, por ejemplo a lo largo de una titulación, en la que se agrega un volumen V_B variable de titulante, cuya concentración es C_B , a un cierto volumen V_A de ácido H_2A , de concentración analítica inicial C_A , "C" es igual a:

(Ver la siguiente página)

$$C = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

Para poder efectuar los cálculos al equilibrio y encontrar los valores de las concentraciones como funciones del pH, faltaría plantear las siguientes ecuaciones:

Equilibrio de disociación del agua:

$$K_w = [H^+][OH^-] \text{ ----- (IV)}$$

Si la variación del pH es el resultado de la adición de la base fuerte NaOH, la ecuación de electroneutralidad será:

$$[Na^+] + [H^+] = 2[A^{2-}] + [HA^-] + [OH^-] \text{ ----- (V)}$$

$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \text{ ----- (VI)}$$

(Ver tabla 1 donde se agrupan todas las ecuaciones).

Cálculo de las fracciones "α".

Se le llama "α", a la razón de la concentración de una especie de H₂A, dividido entre la concentración analítica de H₂A. De esta forma, utilizando las ecuaciones I, II y iii, se tiene:

$$\alpha_0 = \frac{[A^{2-}]}{C} = \frac{1}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1\right)}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C} = \frac{1}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1\right)}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2A]}{C} = \frac{1}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1\right)}$$

TABLA 1

ECUACIONES QUE RELACIONAN LAS ESPECIES AL EQUILIBRIO, EXISTENTES EN UN ACIDO DIPROTICO, AL CUAL SE LE ADICIONA LA BASE FUERTE NaOH.

Constantes de equilibrio del ácido H_2A :

$$I) K_1 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$II) K_2 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

Balance de materia:

$$III) C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

Sin dilución $C = \text{constante}$

$$\text{Con dilución } C = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

Disociación del agua:

$$IV) K_w = [H^+][OH^-]$$

Electroneutralidad:

$$V) [Na^+] + [H^+] = 2[A^{2-}] + [HA^-] + [OH^-]$$

$$VI) [Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_B + V_A}$$

Recuérdese que:

Sin dilución $C = \text{constante}$

$$\text{Con dilución } C = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

Las " α " también pueden expresarse como $\alpha\%$. Obsérvese que:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

$$\alpha_0\% + \alpha_1\% + \alpha_2\% = 100$$

Las ecuaciones de α o de $\alpha\%$, se utilizan para trazar los gráficos de $\alpha = f(\text{pH})$ o $\alpha\% = f(\text{pH})$. " α " representa la fracción de ----- una especie de H_2A , con respecto a la concentración total o analítica.

Cálculo de la ecuación general $V_B = f(\text{pH})$.

Si con las ecuaciones I, II, III y IV, se obtienen los valores de las concentraciones de cada especie como $f(\text{pH})$ (pueden utilizarse las α , en las cuales ya se encuentran 3 especies en $f(\text{pH})$), y se sustituyen, junto con la IV, en la ecuación V (electroneutralidad) se obtiene la expresión general:

$$V_B = \frac{V_A \left[\frac{C_A \left(2 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right)}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right]}{C_B - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+]}$$

y en otra forma:

$$V_B = \frac{V_A \left[\frac{C_A (2 + 10^{pK_1 - pH})}{(10^{pK_1 + pK_2 - 2pH} + 10^{pK_1 - pH} + 1)} + 10^{pH - pK_w} - 10^{-pH} \right]}{C_B - 10^{pH - pK_w} + 10^{-pH}}$$

Conocidos C_A , V_A , C_B y las constantes K_w , K_1 , K_2 , se pueden asignar valores al pH, y obtener el V_B , volumen de titulante que debe agregarse para obtener ese pH.

La ecuación $pH = f(V_B)$, es muy complicada, por lo que es preferible utilizarla como $V_B = f(pH)$. (*)

Una vez calculado V_B , para un cierto pH, es posible calcular el % titulado el cual es igual a:

$$\frac{C_B V_B}{C_A V_A} \times 100 = \% \text{ titulado}$$

Este % titulado es con respecto a la primera protonación (primer punto de equivalencia). Si esta expresión se utiliza para la segunda parte de la titulación, el % titulado será mayor de 100%, y en el segundo punto de equivalencia será de 200%.

Por lo que respecta al % transformado, puede calcularse con los valores de alfa. Para el caso presente, el % transformado será:

$$\alpha_0\% + \alpha_1\% = \% \text{ transformado}$$

Cálculo de la ecuación general $x = f(pH)$.

En esta ecuación general, no se considera la dilución, por lo tanto $C = \text{constante}$ y $[Na^+] = xC$, donde "x" es la fracción de titulante agregado, de esta manera "x" en el primer punto de equivalencia es

igual a uno y en el segundo, igual a dos.

Las ecuaciones utilizadas serán por tanto las I, II, la III con C = constante, la IV, la V y la VI modificada en función de "x".

$$K_1 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \text{ ----- (I)}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \text{ ----- (II)}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \text{ ----- (IV)}$$

$$C = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] \text{ -----(III)}$$

$$[Na^+] + [H^+] = 2[A^{2-}] + [HA^-] + [OH^-] \text{ -----(V)}$$

$$[Na^+] = xC \text{ -----(VI)}$$

Con estas ecuaciones, se obtiene:

$$x = \frac{\left[\frac{C \left(2 + \frac{[H^+]}{K_1} \right)}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1 \right)} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right]}{C}$$

y también:

$$x = \frac{\left[\frac{C \left(2 + 10^{\frac{pK_1 - pH}{10}} \right)}{10^{\frac{pK_1 + pK_2 - 2pH}{10}} + 10^{\frac{pK_1 - pH}{10}} + 1} + 10^{pH - pK_w} - 10^{-pH} \right]}{C}$$

Si se asignan valores al pH, se obtiene el de "x", y el % titulado, es igual a:

$$X \times 100 = \% \text{ titulado}$$

El % transformado se calcula con los valores de las α

$$\alpha_0\% + \alpha_1\% = \% \text{ transformado}$$

DIAGRAMAS

CURVAS TEORICAS DE TITULACION

Curva teórica de titulación $V_B = f(\text{pH})$.

Se utiliza la ecuación:

$$V_B = \frac{V_A \left[\frac{C_A (2 + 10^{\text{pK}_1 - \text{pH}})}{10^{\text{pK}_1 + \text{pK}_2 - 2\text{pH}} + 10^{\text{pK}_1 - \text{pH}} + 1} + 10^{\text{pH} - \text{pK}_w} - 10^{-\text{pH}} \right]}{C_B - 10^{\text{pH} - \text{pK}_w} + 10^{-\text{pH}}}$$

Curva teórica de titulación $x = f(\text{pH})$.

Se utiliza la ecuación:

$$x = \frac{\left[\frac{C_A (2 + 10^{\text{pK}_1 - \text{pH}})}{10^{\text{pK}_1 + \text{pK}_2 - 2\text{pH}} + 10^{\text{pK}_1 - \text{pH}} + 1} + 10^{\text{pH} - \text{pK}_w} - 10^{-\text{pH}} \right]}{C}$$

Diagramas de predominancia de especies α δ $\alpha\%$ = f(pH).

Se utilizan las ecuaciones:

$$\alpha_0 = \frac{[A^{2-}]}{C} = \frac{1}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1\right)}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C} = \frac{\frac{[H^+]}{K_1}}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1\right)} = \alpha_0 \frac{[H^+]}{K_1}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2A]}{C} = \frac{\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1\right)} = \alpha_0 \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} = \alpha_1 \frac{[H^+]}{K_2}$$

Sin dilución $C = \text{constante}$

$$\text{Con dilución } C = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

Nota: Obsérvese que el numerador de cada α es, en forma sucesiva, uno de los términos del denominador (1, $\frac{[H^+]}{K_1}$ y $\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}$).

Diagrama logarítmico de predominancia de las especies, $\log[\text{especie}] = f(\text{pH})$.

Para este diagrama no se encontrarán ecuaciones generales para cada especie, sino para cada intervalo de pH.

Las expresiones básicas de referencia, serán las de " α ", en las cuales se eliminarán los términos con poca influencia de acuerdo al intervalo de pH.

Cálculos para $[A^{2-}]$:

$$\alpha_0 \times C = [A^{2-}] = \frac{C}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1\right)}$$

$$pH > pK_1, \quad 1 \gg \frac{[H^+]}{K_1} \quad y \quad \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}$$

$$pH = pK_1, \quad \frac{[H^+]}{K_1} = 1 \quad y \quad \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \ll \frac{[H^+]}{K_1}$$

$$pK_2 < pH < pK_1, \quad \frac{[H^+]}{K_1} \gg \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \quad y \quad 1$$

$$pH = pK_2, \quad \frac{[H^+]}{K_1} = \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \quad y \quad 1 \ll \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}$$

$$pH < pK_2, \quad \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \gg \frac{[H^+]}{K_1} \quad y \quad 1$$

Cálculos para $[HA^-]$:

$$\alpha_1 \times C = [HA^-] = \frac{\frac{[H^+]}{K_1} \times C}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1\right)}$$

$$\alpha_2 \times C = [HA^-] = \frac{C}{\left(\frac{[H^+]}{K_2} + 1 + \frac{K_1}{[H^+]}\right)}$$

$$\text{pH} > \text{p}K_1, \quad \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \gg \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \quad \text{y} \quad 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_1, \quad \frac{K_1}{[\text{H}^+]} = 1 \quad \text{y} \quad \frac{[\text{H}^+]}{K_2} < \frac{K_1}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{p}K_2 < \text{pH} < \text{p}K_1, \quad 1 \gg \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \quad \text{y} \quad \frac{[\text{H}^+]}{K_2}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2, \quad \frac{[\text{H}^+]}{K_2} = 1 \quad \text{y} \quad \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \ll \frac{[\text{H}^+]}{K_2}$$

$$\text{pH} < \text{p}K_2, \quad \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \gg 1 \quad \text{y} \quad \frac{K_1}{[\text{H}^+]}$$

Cálculos para $[\text{H}_2\text{A}]$:

$$\alpha_2 C = [\text{H}_2\text{A}] = \frac{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \times C}{\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 \right)}$$

$$\alpha_2 C = [\text{H}_2\text{A}] = \frac{C}{1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}}$$

$$\text{pH} > \text{p}K_1, \quad \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \gg \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \quad \text{y} \quad 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_1, \quad \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \quad \text{y} \quad 1 \ll \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$pK_2 < pH < pK_1, \quad \frac{K_2}{[H^+]} \gg \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \text{ y } 1$$

$$pH = pK_2, \quad 1 = \frac{K_2}{[H^+]} \text{ y } \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \ll 1$$

$$pH < pK_2, \quad 1 \gg \frac{K_2}{[H^+]} \text{ y } \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}$$

Si con las aproximaciones anteriores para $[A^{2-}]$, $[HA^-]$ y $[H_2A]$, hechas por rangos de pH, se plantean las ecuaciones de $\log[A^{2-}]$, $\log[HA^-]$ y $\log[H_2A]$ como funciones de pH, se obtienen las expresiones agrupadas en la tabla 2.

Con estas expresiones se trazan los diagramas logarítmicos de predominancia de las especies del ácido diprótico. A estos diagramas se les agrega $\log[H^+] = f(pH)$ y $\log[OH^-] = f(pH)$.

(Ver la siguiente tabla.)

TABLA 2. ECUACIONES PARA EL TRAZO DEL DIAGRAMA LOGARITMICO DE UN ACIDO DIPROTICO.

ESPECIE	log [] para:		
	pH > pK ₁	pK ₂ < pH < pK ₁	pH < pK ₂
A ²⁻	log C	log C - pK ₁ + pH	log C - pK ₁ - pK ₂ + 2pH
	pH = pK ₁ , log [A ²⁻] = log C - log 2		pH = pK ₂ , log [A ²⁻] = log C - pK ₁ + pK ₂ - log 2
HA ⁻	log C + pK ₁ - pH	log C	log C - pK ₂ + pH
	pH = pK ₁ , log [HA ⁻] = log C - log 2		pH = pK ₂ , log [HA ⁻] = log C - log 2
H ₂ A	log C + pK ₁ + pK ₂ - 2pH	log C + pK ₂ - pH	log C
	pH = pK ₁ , log [H ₂ A] = log C + pK ₁ - pK ₂ - log 2		pH = pK ₂ , log [H ₂ A] = log C - log 2

Estos diagramas como ya se explicó anteriormente son muy útiles para saber las concentraciones a cada valor de pH en forma gráfica.

No resulta práctico trazar los diagramas con C variable, por lo que los diagramas en este trabajo se trazarán considerando C=constante.

ACIDO TRIPROTICO

Para un ácido con tres valores de pK_A , el procedimiento es el similar al del diprótico, por lo que únicamente se anotarán las tabulaciones correspondientes.

(Ver tablas)

TABLA 3

ECUACIONES QUE RELACIONAN LAS ESPECIES DE EQUILIBRIO, EXISTENTES EN UN ACIDO TRIPROTICO, AL CUAL SE LE ADICIONA LA BASE FUERTE NaOH.

Constantes de equilibrio del ácido H_3A :

$$\text{I) } K_1 = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$$

$$\text{II) } K_2 = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]}$$

$$\text{III) } K_3 = \frac{[H^+][H_2A^-]}{[H_3A]}$$

Balance de materia:

$$\text{IV) } C = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]$$

Sin dilución $C = \text{constante}$

$$\text{Con dilución } C = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

Disociación del agua:

$$\text{V) } K_w = [H^+][OH^-]$$

Electroneutralidad:

$$\text{VI) } [Na^+] + [H^+] = 3[A^{3-}] + 2[HA^{2-}] + [H_2A^-] + [OH^-]$$

$$\text{VII) } [Na^+] = \frac{C_B V_B}{C_A V_A}$$

TABLA 4

VALORES DE α PARA UN ACIDO TRIPROTICO.

$$\alpha_0 = \frac{[A^{3-}]}{C} = \frac{1}{\left(\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1 \right)}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^{2-}]}{C} = \frac{\frac{[H^+]}{K_1}}{\left(\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1 \right)}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2A^-]}{C} = \frac{\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}}{\left(\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1 \right)}$$

$$\alpha_3 = \frac{[H_3A]}{C} = \frac{\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3}}{\left(\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1 \right)}$$

TABLA 5

ECUACIONES GENERALES PARA ACIDO TRIPROTICO.

Ecuaciones $V_B = f(\text{pH})$.

$$V_B = \frac{V_A \left[\frac{C_A \left(3 + \frac{2[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right)}{\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1}} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right]}{C_B - \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+]}$$

$$V_B = \frac{V_A \left[\frac{C_A \left(3 + 2 \times 10^{\text{p}K_1 - \text{pH}} + 10^{\text{p}K_1 + \text{p}K_2 - 2\text{pH}} \right)}{\left(10^{\text{p}K_1 + \text{p}K_2 + \text{p}K_3 - 3\text{pH}} + 10^{\text{p}K_1 + \text{p}K_2 - 2\text{pH}} + 10^{\text{p}K_1 - \text{pH}} \right)} + 10^{\text{pH} - \text{p}K_w} - 10^{-\text{pH}} \right]}{C_B - 10^{\text{pH} - \text{p}K_w} + 10^{-\text{pH}}}$$

Ecuaciones $x = f(\text{pH})$ (Sin dilución).

$$x = \frac{C \left(3 + \frac{2[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right)}{\left(\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1 \right) + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]}$$

$$x = \frac{C \left(3 + 2 \times 10^{\text{p}K_1 - \text{pH}} + 10^{\text{p}K_1 + \text{p}K_2 - 2\text{pH}} \right)}{10^{\text{p}K_1 + \text{p}K_2 + \text{p}K_3 - 3\text{pH}} + 10^{\text{p}K_1 + \text{p}K_2 - 2\text{pH}} + 10^{\text{p}K_1 - \text{pH}} + 1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_w} - 10^{-\text{pH}}}$$

TABLA 6. ECUACIONES PARA EL TRAZO DEL DIAGRAMA LOGARITMICO DE UN ACIDO TRIPROTICO.

ESPECIE	log [] para :			
	pH > pK ₁	pK ₂ < pH < pK ₁	pK ₃ < pH < pK ₂	pH < pK ₃
A ³⁻	log C pH = pK ₁ , log[A ³⁻] = log C - log 2	log C - pK ₁ + pH pH = pK ₂ , log[A ³⁻] = log C - pK ₁ + pK ₂ - log 2	log C - pK ₁ - pK ₂ + 2pH pH = pK ₃ , log[A ³⁻] = log C - pK ₁ - pK ₂ + 2pK ₃ - log 2	log C - pK ₁ - pK ₂ - pK ₃ + 3pH
HA ²⁻	log C + pK ₁ - pH pH = pK ₁ , log[HA ²⁻] = log C - log 2	log C pH = pK ₂ , log[HA ²⁻] = log C - log 2	log C - pK ₂ + pH pH = pK ₃ , log[HA ²⁻] = log C - pK ₂ - pK ₃ + 2pH	log C - pK ₂ - pK ₃ + 2 pH
H ₂ A ⁻	log C + pK ₁ + pK ₂ - 2pH pH = pK ₁ , log[H ₂ A ⁻] = log C + pK ₁ - pK ₂ - log 2	log C - pK ₂ - pH pH = pK ₂ , log[H ₂ A ⁻] = log C - log 2	log C pH = pK ₃ , log[H ₂ A ⁻] = log C - log 2	log C - pK ₃ + pH
H ₃ A	log C + pK ₁ + pK ₃ - 3pH pH = pK ₁ , log[H ₃ A] = log C - 2pK ₁ + pK ₃ + pK ₂ - log 2	log C + pK ₃ + pK ₂ - 2pH pH = pK ₂ , log[H ₃ A] = log C - pK ₂ + pK ₃ - log 2	log C + pK ₃ - pH pH = pK ₃ , log[H ₃ A] = log C - log 2	log C

Práctica No 5

TITULACION DE UN ACIDO POLIPROTICO Y DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE SUS MEZCLAS EN SALES.

MANUAL DEL MAESTRO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA

1.0 OBJETIVOS

Con el trabajo desarrollado en esta práctica, el alumno:

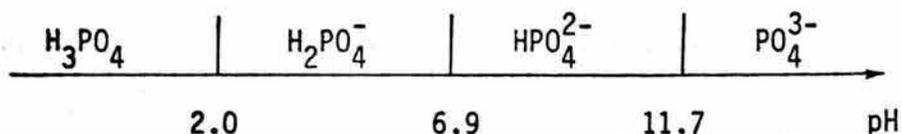
- Comparará los datos experimentales con los teóricos, después de trazar las curvas solicitadas en el manual del alumno. Al realizar la comparación, podrá darse cuenta de las limitaciones que tiene la teoría estudiada por él en los cursos de química analítica, y en esta forma se planteará la necesidad de recurrir a modelos menos simples, con objeto de acercarse más a los resultados experimentales.
- Comprenderá que la posibilidad de detectar los puntos de equivalencia, en la titulación de un ácido poliprótico, con una buena precisión, depende de la diferencia entre sus pK_A , o de la diferencia entre el pK_A más cercano al punto de equivalencia y el pH final de la titulación.
- Aplicará los principios de la titulación del ácido fosfórico a la determinación de sus sales en mezclas, por medio de titulaciones potenciométricas o con uso de indicadores visuales.

Consultar el manual del alumno.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1. Predominancia de las especies.

Los diagramas de predominancia de las especies en disolución acuosa, pueden ser de varios tipos. En primer lugar se presenta uno muy sencillo:



Cuyo significado en forma tabulada es la siguiente:

Intervalo de pH	Especies predominantes
pH < 2.0	H_3PO_4
pH = 2.0	$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
2.0 < pH < 6.9	H_2PO_4^-
pH = 6.9	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$
6.9 < pH < 11.7	HPO_4^{2-}
pH = 11.7	$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{PO}_4^{3-}]$
pH > 11.7	PO_4^{3-}

La información acerca de la predominancia de las especies, es mejor si se utilizan otras formas de representarla, por ejemplo, los diagramas $\alpha = f(\text{pH})$, o los diagramas logarítmicos. La información y ecuaciones para este tipo de diagramas, se encuentra en el apéndice de la práctica siguiente. En esta práctica se anexan los diagramas No. 1., $\alpha = f(\text{pH})$ y el No. 2., diagrama logarítmico, $\log C = f(\text{pH})$.

3.0 INDICACIONES GENERALES

3.1., 3.2. y 3.4., Consultar el manual del alumno.

3.3. Normas de seguridad. Consultar el manual del maestro de la práctica No. 1.

DIAGRAMA DE PREDOMINANCIA DE LAS ESPECIES DEL ACIDO FOSFORICO $\alpha = f(\text{pH})$

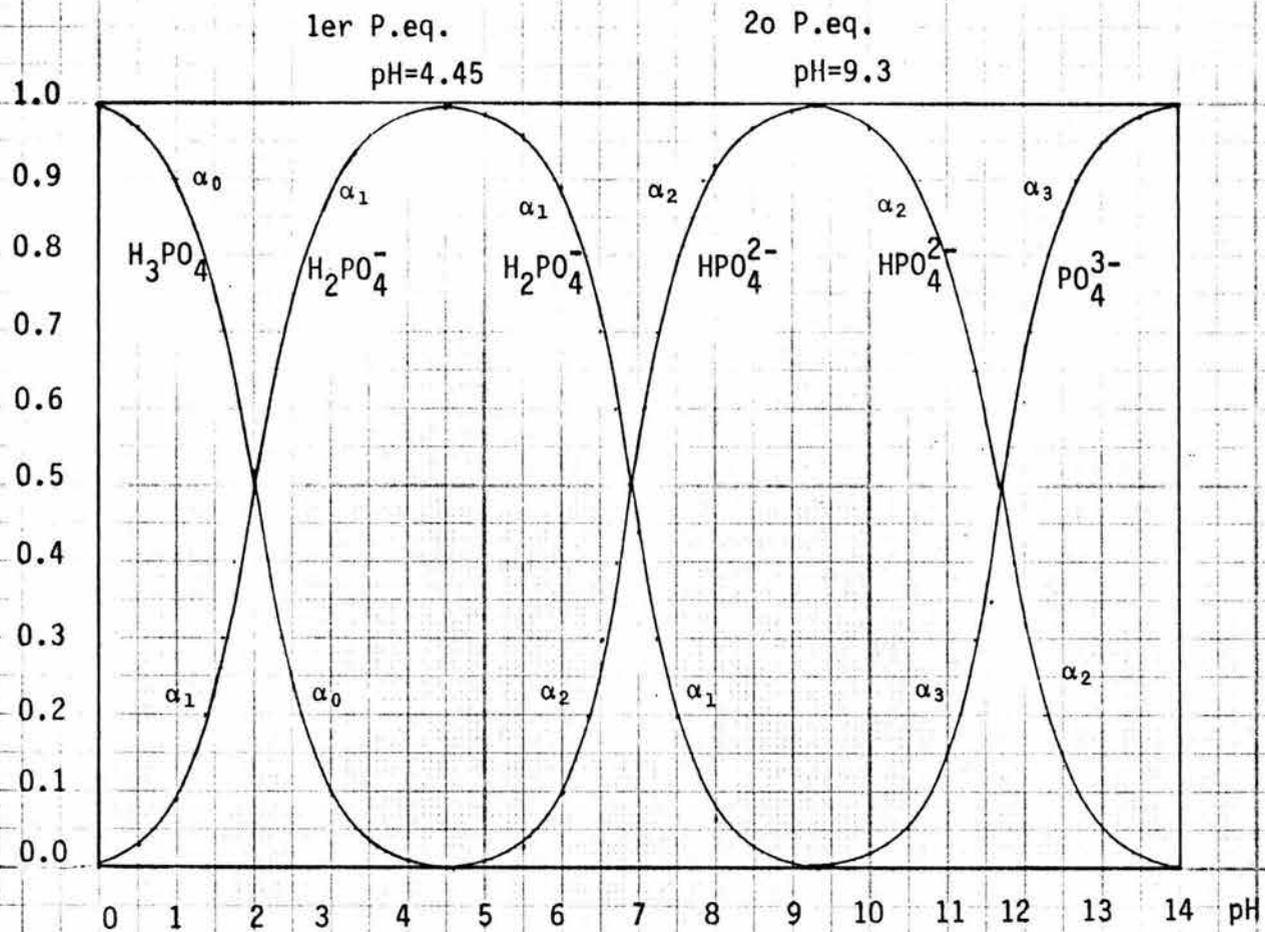


GRAFICO No 1

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \alpha_0$$

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \alpha_1$$

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \alpha_2$$

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \alpha_3$$

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ = concentración analítica del ácido fosfórico

$$\text{pK}_A^3 = 2.0$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$\text{pK}_A^2 = 6.9$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$\text{pK}_A^1 = 11.7$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{PO}_4^{3-}]$$

DIAGRAMA LOGARITMICO DE PREDOMINANCIA DE LAS ESPECIES DEL ACIDO FOSFORICO 0.05 M = C_0

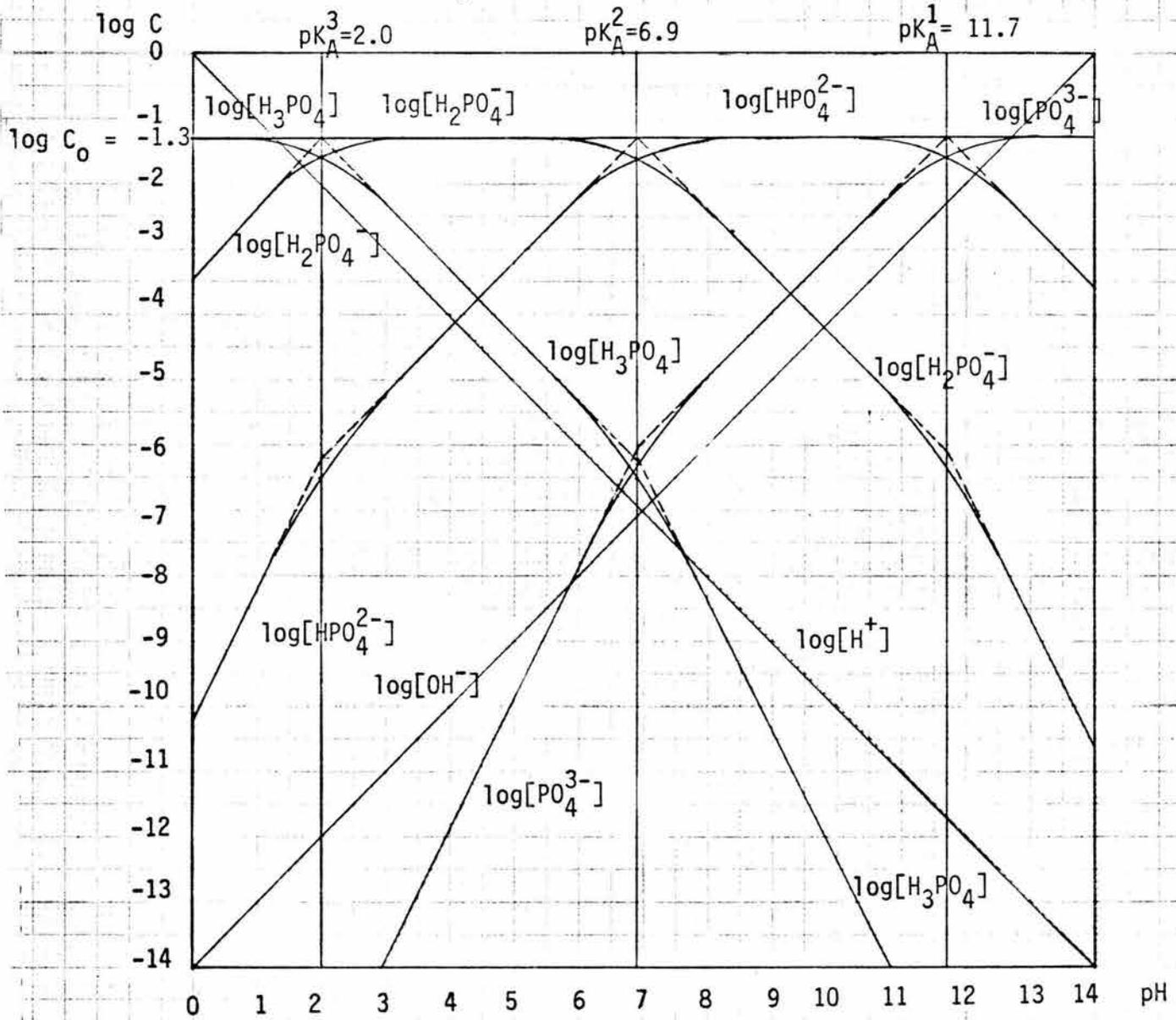


GRAFICO No 2

4.0 REQUISITOS

- 4.1. Consultar el manual del alumno.
- 4.2. Investigar en las fuentes de información, y entregar por escrito al profesor, antes de iniciar el trabajo experimental lo solicitado a continuación.
- 4.2.1. Los valores de los pK_A del H_3PO_4 y la fuerza iónica a la cual fueron determinados.

$$K_1 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

pK_1	pK_2	pK_3	T°C	μ	Ref
11.7	6.9	2.0	25°C	0.1	(6)
12.32	7.21	2.16	25°C	0.0	(6)
11.74±0.08	6.57±0.05	2.0±0.1	25°C	0.5	(7)
12.35±0.02	7.199 ±0.002	2.148±0.001	25°C	0.0	(7)

4.2.2. Cuáles indicadores visuales pueden utilizarse en las titulaciones por realizar en esta práctica.

De los indicadores visuales, que pueden usarse en esta práctica, se seleccionaron dos para cada uno de los puntos de equivalencia distinguibles, que son el primero y el segundo, ya que el tercero no puede ser determinado. (Ver gráficas No. 3., 4. y 5).

Primer punto de equivalencia.

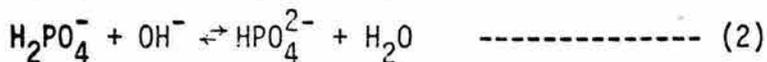
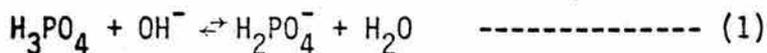
pH(P. de eq.)	Indicador	Intervalo de transición
4.5	Rojo de metilo	4.2 — 6.3
	Verde de bromocresol.	3.2 — 5.4

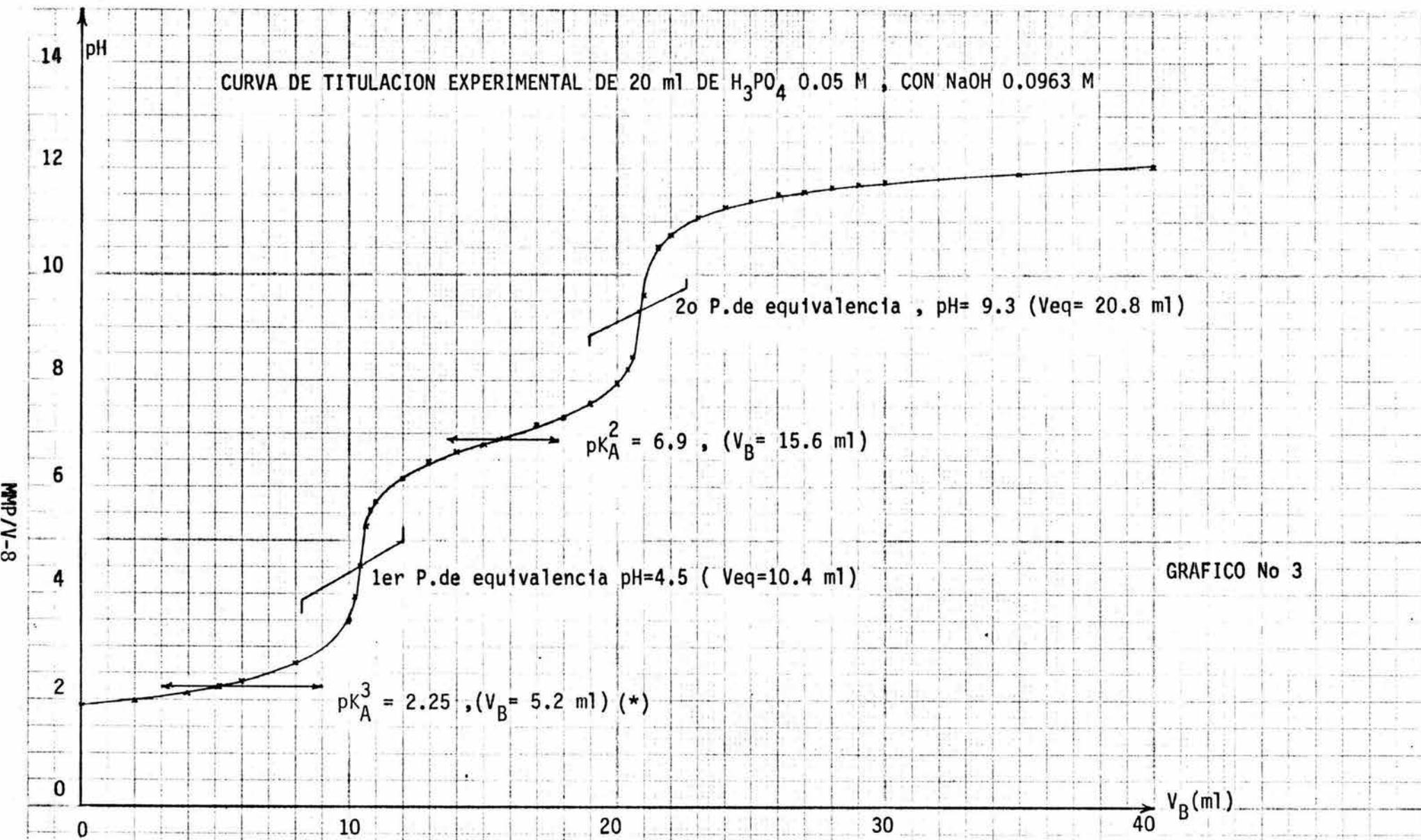
Segundo punto de equivalencia.

pH(P. de eq.)	Indicador	Intervalo de transición
9.3	Timolftaleína	8.3 — 10.5
	Fenolftaleína	8.3 — 10.0

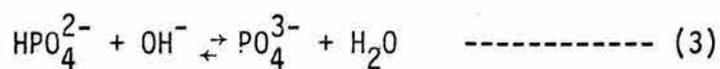
4.2.3. Cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones de titulación.

Las reacciones de titulación son:





(*) Cuando K_A/C , es menor de 10^{-1} , ya no es posible considerar el pH de media neutralización igual al pK_A



y las constantes son:

$$K(1) = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$K(2) = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}$$

$$K(3) = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}$$

Si la K(1), se multiplica y divide por $[\text{H}^+]$, se tiene:

$$K(1) = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{PO}_4]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

y puesto que:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14.0}$$

y además:

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 10^{-2.0}$$

entonces:

$$K(1) = \frac{10^{-2.0}}{10^{-14.0}} = 10^{12.00}$$

este valor, indica que la reacción es muy cuantitativa.

Si se consulta el diagrama logarítmico para $\text{pH} = \text{pH}(\text{1er. P. de eq}) = 4.45$, se observa que:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10^{-3.75} \text{ M}$$

y como $\alpha_0\% = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \times 100$

entonces $\alpha_0\% = \frac{10^{-3.75}}{0.05} \times 100$

$$\alpha_0\% = 0.36\% = 10^{-0.45\%}$$

ésto significa que para la titulación de H_3PO_4 0.05M, en el primer punto de equivalencia, se tiene una transformación de:

$$100 - 0.36 = 99.61\%$$

y la cuantitatividad de la reacción, también es del 99.61%.

Si la $K(2)$, se multiplica y divide por $[\text{H}^+]$, se tiene:

$$K(2) = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$K(2) = \frac{K_2}{K_w} = \frac{10^{-6.9}}{10^{-14}} = 10^{7.1}$$

Lo anterior significa que la reacción (2) también es muy cuantitativa, pero menos que la (1). Nuevamente, si se consulta el diagrama logarítmico, para $pH = pH(2o. P. de eq) = 9.3$, se observa que:

$$[H_2PO_4^-] = 10^{-3.7} M = [PO_4^{3-}]$$

$$[H_3PO_4] \approx 10^{-11} M \ll 10^{-3.7} M$$

y lo no transformado es:

$$\frac{2[H_2PO_4^-]}{0.05} \times 100 = 0.80\% = 10^{-0.98\%}$$

en consecuencia, lo transformado es $100 - 0.80 = 99.2\%$. Se dice entonces que la cuantitatividad de la reacción es del 99.2%.

Este valor es un poco menor que 99.61% correspondiente al primer punto de equivalencia.

Ahora, si la $K(3)$ se multiplica y divide por $[H^+]$, se tiene:

$$K_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{[OH^-][HPO_4^{2-}]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]}$$

$$K(3) = \frac{K_1}{K_w} = \frac{10^{-11.7}}{10^{-14}} = 10^{2.3}$$

lo que muestra que la reacción es muy poco cuantitativa.

Al consultar el diagrama logarítmico, para el tercer punto de equivalencia, cuyo pH es ≈ 12.20 , como se verá más adelante, se encuentra que:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10^{-7.2} \text{M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 10^{-1.9} \text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] < 10^{-14} \text{M} \ll 10^{-7.2} \text{M}$$

De esta manera, lo no transformado es:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \approx 10^{-1.9} \text{M}$$

$$\text{y también } \frac{10^{-1.9}}{0.05} \times 100 = 25.18\% = 10^{-1.4}\%$$

y lo transformado o cuantitatividad de la reacción es $100 - 25.18 = 74.82\%$. Esto corrobora el que la reacción es poco cuantitativa, lo que implica un salto pequeño de pH, $\approx 12.2 - 11.7 = 0.52$ unidades de pH, que experimentalmente no permite la localización potenciométrica, y menos aún con indicador coloreado, del punto de equivalencia.

4.2.4. Diagrama logarítmico.

Consultar el diagrama No. 2., y el apéndice de la práctica siguiente, en el cual se detallan las ecuaciones para su trazo.

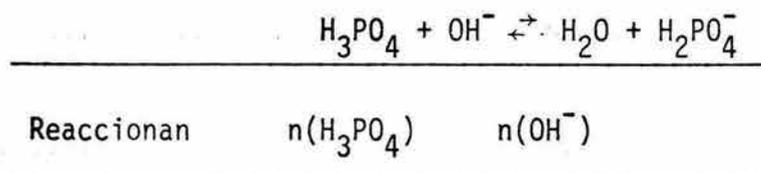
- 4.2.5. Calcular el equivalente químico del ácido triprótico para cada uno de los puntos de equivalencia.

Antes de calcular el equivalente químico, se recordará que según la IUPAC (8).

"El equivalente de un ácido o de una base, es aquella entidad que, en una reacción específica, se combina, deja en libertad o es en cualquier otra forma apropiada - equivalente a una entidad de iones hidrógeno titulables".

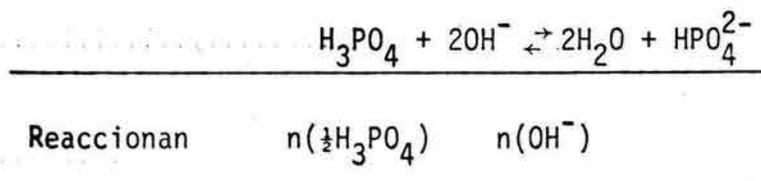
De esta forma, si se anotan las ecuaciones de titulación, y sus balances en moles, se tiene:

Primer punto de equivalencia.



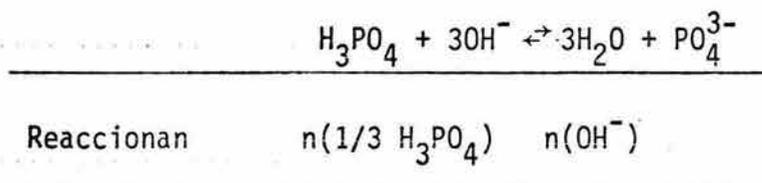
EQUIVALENTE DEL $\text{H}_3\text{PO}_4 = M(\text{H}_3\text{PO}_4), (*)$.

Segundo punto de equivalencia.



EQUIVALENTE DEL $\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2} (*)$

Tercer punto de equivalencia.

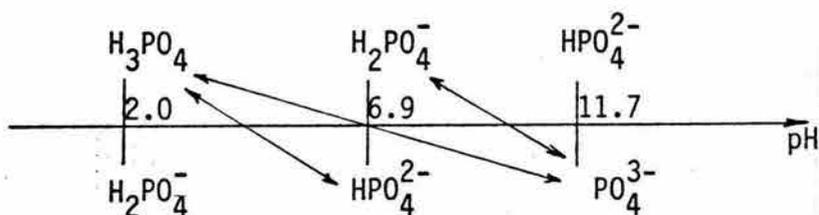


$$\text{EQUIVALENTE DEL } \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{3} \quad (*)$$

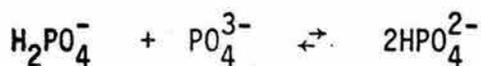
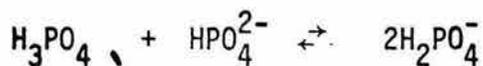
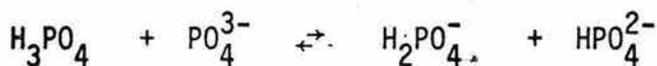
(*) $M(\text{H}_3\text{PO}_4)$ = masa molar del H_3PO_4 .

4.2.6. Argumentar por qué pueden o no coexistir las siguientes especies en una disolución acuosa.

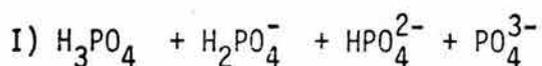
Primero se anotará la escala de acidez y las reacciones posibles entre las especies:



Las flechas se encuentran uniendo las especies que pueden reaccionar, y por lo tanto las reacciones son:



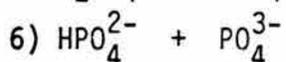
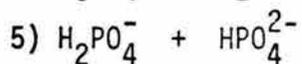
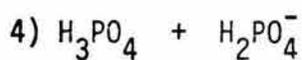
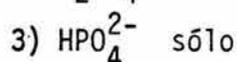
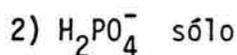
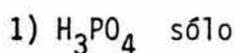
Por lo anterior se puede decir que:



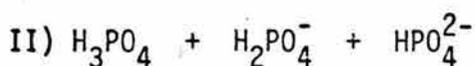
no pueden coexistir todas las especies, ya que el H_3PO_4 reaccionará primero con PO_4^{3-} y en el caso de no ser reactivo limitante, lo haría a continuación con HPO_4^{2-} .

En caso de que el H_3PO_4 fuera limitante el PO_4^{3-} sobrante, reaccionará con H_2PO_4^- .

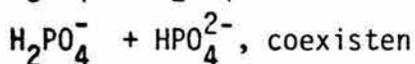
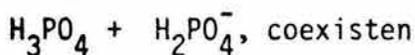
Se puede observar que los sistemas estables, constituidos por mezclas compatibles son:



En disolución, el PO_4^{3-} , no alcanzaría a estar en 100% salvo a pH muy básico, el cual, muy probablemente, no se alcanzaría en medios acuosos.



Estas tres especies no pueden coexistir.



- III) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, si coexisten.
 IV) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$, no coexisten.
 V) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$, si coexisten.
 VI) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{PO}_4^{3-}$, no coexisten.
 VII) $\text{PO}_4^{3-} + \text{HPO}_4^{2-}$, si coexisten.

Nota: La palabra "coexisten", se refiere a cantidades en moles de magnitudes semejantes, ya que de acuerdo al equilibrio químico, todas las especies del H_3PO_4 se encuentran presentes y en equilibrio en cualquier disolución de ácido fosfórico, fosfatos, o mezclas de ellos.

4.3. Entregar por escrito la hipótesis de trabajo. Consultar 6.0.

5.0 PROBLEMA

Ver manual del alumno.

6.0 HIPOTESIS

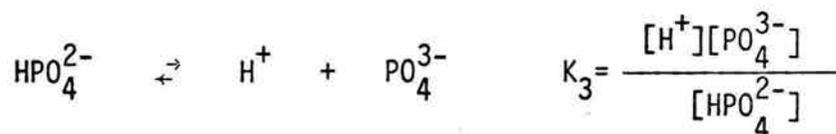
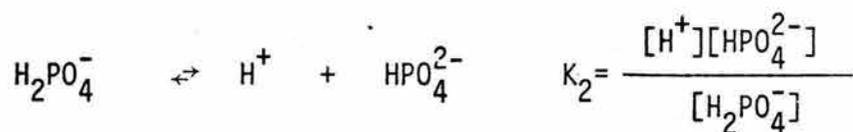
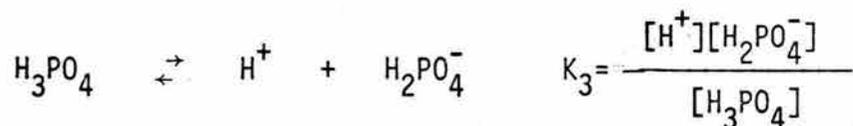
La hipótesis podría ser:

"La titulación experimental del H_3PO_4 con NaOH, coincidirá con el modelo teórico de titulación de un ácido triprótico con una base fuerte, basado en los principios del equilibrio químico".

Para probar si la hipótesis se cumple, es necesario describir el modelo mencionado, por lo que a continuación se presenta el estudio teórico de la titulación.

6.1. Estudio teórico de la titulación del H_3PO_4 con NaOH .

Se tiene una disolución acuosa de H_3PO_4 , en una concentración $5 \times 10^{-2}\text{M}$. Este ácido es capaz de perder en forma paulatina, tres protones:



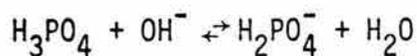
Veinte mililitros de disolución de H_3PO_4 , se van a titular con una disolución estándar de $\text{NaOH} \cong 0.1\text{M}$. En el caso presente se considerará la disolución estándar de NaOH , normalizada en la práctica No. 1., 0.0963M .

Los valores de los pK_A disponibles a $\mu = 0.1$, son:

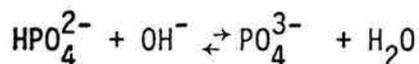
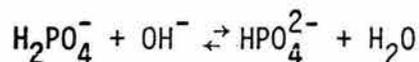
$$\text{pK}_1 = 11.70, \quad \text{pK}_2 = 6.9 \quad \text{y} \quad \text{pK}_3 = 2.0$$

6.1.1. De acuerdo a lo anotado en los fundamentos teóricos y en el apéndice del manual del alumno:

- El H_3PO_4 perderá primero un protón para formar su base conjugada H_2PO_4^- .



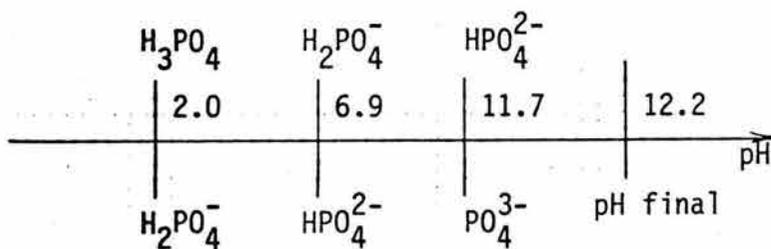
- Después de perder el primer protón, perderá el segundo, y después el tercero:



- Por lo anterior se puede decir que habrá tres puntos de equivalencia.

- En el transcurso de la pérdida de cada protón, habrá un momento en el que el pH será igual al pK_A del par ácido-base predominante.

- Si se colocan en una escala las especies del H_3PO_4 que intervienen en la titulación, en sus respectivos pK_A , y el pH final, correspondiente a un exceso de NaOH, con una concentración final en el sustrato igual a la concentración analítica inicial del H_3PO_4 ($5 \times 10^{-2}\text{M}$), se tiene:



Los saltos de pH, de acuerdo a la escala, son:

$$\Delta\text{pH} (1) = 6.9 - 2.0 = 4.9$$

$$\Delta\text{pH} (2) = 11.7 - 6.9 = 4.8$$

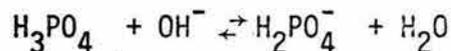
$$\Delta\text{pH} (3) = 12.2 - 11.7 = 0.5$$

El valor de ΔpH (3), indica que el tercer punto de equivalencia no puede ser determinado en una titulación potenciométrica como la que se efectuará.

En cuanto a los dos primeros ΔpH , son suficientes para una determinación potenciométrica; pero, si se utiliza un indicador la precisión no será muy buena ya que es necesario un $\Delta\text{pH} = 6.0$ unidades.

6.1.2. PRIMERA PARTE DE LA TITULACION: Neutralización del primer protón.

ECUACION DE TITULACION:

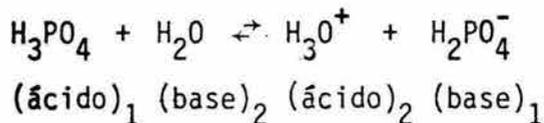


Al inicio de la titulación, las especies predominantes en el sustrato son:

H_3PO_4 , ácido de fuerza media ($\text{pK}_A = 2.0$).

H_2O , ácido o base sumamente débil.

Debido a lo anterior, el equilibrio que determina el pH, es el que se establece entre el ácido y la base más fuertes.



El pH para un ácido de fuerza media, se calcula con la siguiente expresión:

$$[\text{H}^+]^2 \cong K_3 (C_{\text{H}_3\text{PO}_4} - [\text{H}^+])$$

$C_{H_3PO_4}$ = concentración analítica del $H_3PO_4 = 0.05M$

$$K_3 = 10^{-2}$$

Con estos datos, el pH obtenido es 1.75

Si se adiciona un volumen $V_B(l)$ de NaOH, 0.0963M a la disolución de H_3PO_4 , de tal manera que:

$$0 < V_B < V_B(1er.P.eq)$$

$$V_B(1er.P.eq) = \frac{V_A C_A}{C_B} = \frac{0.020 \times 0.05}{0.0963} = 1.038 \times 10^{-2} l$$

$V_A = 0.020 l$ = volumen inicial de sustrato.

$$C_A = C_{H_3PO_4} = 0.05 M$$

$$C_B = 0.0963 M$$

El número de moles de NaOH agregados es de:

$$0.0963 V_B(\text{moles})$$

Esta cantidad de materia reacciona con $0.0963 V_B$ moles de H_3PO_4 , para formar $0.0963 V_B$ moles de $H_2PO_4^-$, si se considera la reacción completa según la ecuación:



por lo tanto durante esta primera parte, el H_3PO_4 disminuye y el $H_2PO_4^-$ aumenta.

En estas condiciones, el pH puede ser calculado con la expresión:

$$\text{pH} = \text{p}K_3 + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

Las concentraciones de H_3PO_4 y H_2PO_4^- , pueden ser calculadas como función de V_B , teniendo presente que esta es una forma aproximada.

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{0.05 V_A - 0.0963 V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-3} - 0.0963 V_B}{0.020 + V_B}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{0.0963 V_B}{V_A + V_B} = \frac{0.0963 V_B}{0.020 + V_B}$$

Con estos valores, se obtiene la expresión para el pH como función de V_B .

$$\text{pH} = 2.0 + \log \frac{0.0963 V_B}{10^{-3} - 0.963 V_B}$$

Si se aplica la ecuación anterior para $V_B = 0.0 \text{ l}$, es decir para la disolución de H_3PO_4 inicial, se encuentra:

$$\text{si } V_B = 0.0 \text{ l}, \log \frac{0.0963 V_B}{10^{-3} - 0.0963 V_B} = \log 0 \rightarrow -\infty,$$

por lo que el pH tiende a $-\infty$.

Esto significa que la curva correspondiente a la expresión del pH, es una curva asintótica en $V_B = 0$, ó que tiende a $-\infty$.

$$\text{Si } V_B = 1.038 \times 10^{-2} \text{ l} = V_B(\text{1er.P.eq}),$$

$$\log \frac{0.0963 V_B}{10^{-3} - 0.0963 V_B} = \log \frac{0.0963 V_B}{0} = \log +\infty \rightarrow +\infty,$$

por lo tanto, el pH tiende a $+\infty$.

Esto significa que la curva correspondiente a la expresión del pH, es una curva asintótica en $V_B = 1.038 \times 10^{-2} \text{ l}$ que tiende a $+\infty$.

Cuando el término logarítmico se anula, lo que sucede cuando $0.0963 V_B = 10^{-3} - 0.0963 V_B$.

$$V_B = 5.19 \times 10^{-3} \text{ l}$$

entonces, $\text{pH} = 2.00 = \text{p}K_3$

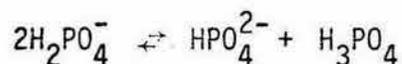
Si $V_B = 1.038 \times 10^{-2} \text{ l}$, el número de moles de NaOH agregados es igual al de H_3PO_4 original, y en este momento, se tiene el primer punto de equivalencia, entonces:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] \cong 0 = 10^{-3} - 0.0963 V_B$$

$$V_B = 1.038 \times 10^{-2} \text{ l}$$

La especie formada, H_2PO_4^- , es un anfótero, especie capaz de fijar o ceder un proton. En este momento, el ácido más fuerte es el H_2PO_4^- y la base más fuerte también es el H_2PO_4^- , por lo que

el equilibrio que define el pH es:



El pH en este momento se calcula con la expresión:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_3 + \text{pK}_2}{2} = \frac{2.0 + 6.9}{2} = 4.45$$

6.1.3. SEGUNDA PARTE DE LA TITULACION: Neutralización del segundo protón.

ECUACION DE TITULACION.



Cuando $V_B(1\text{er. P. eq}) < V_B < V_B(2\text{o. P. eq})$, o sea $1.038 \times 10^{-2} \text{ l} < V_B < 2 \times 1.038 \times 10^{-2} \text{ l}$, se pierde el segundo protón, ahora el NaOH agregado, reaccionará con H_2PO_4^- , lo que disminuye la concentración de esta especie y aumenta la de HPO_4^{2-} .

En estas condiciones el pH puede calcularse con la expresión:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Las concentraciones de HPO_4^{2-} y H_2PO_4^- pueden expresarse en función de V_B :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.0963 (V_B - 1.038 \times 10^{-2})$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10^{-3} - 0.0963 (V_B - 1.038 \times 10^{-2})$$

Si se sustituyen estos valores en la expresión del pH, se tiene:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{0.0963(V_B - 1.038 \times 10^{-2})}{10^{-3} - 0.0963(V_B - 1.038 \times 10^{-2})}$$

Si esta expresión se analiza para $V_B = V_B(1\text{er.P.eq})$ o para $V_B = V_B(2\text{o.P.eq})$, el resultado es indeterminado como en la primera titulación, es decir, para:

$$V_B = V_B(1\text{er.P.eq}) \quad \text{pH} \rightarrow -\infty$$

$$V_B = V_B(2\text{o.P.eq}) \quad \text{pH} \rightarrow +\infty$$

Esto como ya se dijo, se debe a que en el balance de materia se considera que la reacción es cuantitativa, lo cual no es cierto, debido al equilibrio. Sin embargo, las ecuaciones $\text{pH} = f(V_B)$, son válidas en zonas alejadas de los puntos de equivalencia y del punto inicial.

Cuando el término logarítmico,

$$\log \frac{0.0963 (V_B - 1.038 \times 10^{-2})}{10^{-3} - 0.0963 (V_B - 1.038 \times 10^{-2})}$$

se anula, lo que sucede cuando:

$$0.0963(V_B - 1.038 \times 10^{-2}) = 10^{-3} - 0.0963(V_B - 1.038 \times 10^{-2})$$

$$V_B = 1.558 \times 10^{-2} \text{ l}$$

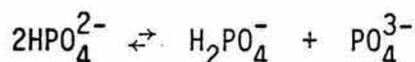
entonces: $\text{pH} = 6.9 = \text{pK}_2$

Si $V_B = 2.077 \times 10^{-2}$ l, significa que el NaOH agregado, ha neutralizado totalmente el segundo protón y que se ha alcanzado el segundo punto de equivalencia, entonces se tiene:

$$[H_2PO_4^-] \cong 0 = 10^{-3} - 0.963 (V_B - 1.038 \times 10^{-2})$$

$$V_B(2o.P.eq) = 2.077 \times 10^{-2} \text{ l}$$

La especie formada es el HPO_4^{2-} , que es un anfótero. En este momento el ácido más fuerte y la base más fuerte es el HPO_4^{2-} , por lo que el equilibrio que define el pH, es:

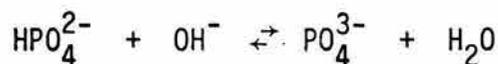


El pH en este momento se calcula con la expresión:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6.9 + 11.7}{2} = 9.3$$

6.1.4. TERCERA PARTE DE LA TITULACION: Neutralización del tercer protón.

ECUACION DE TITULACION.



Cuando $V_B(2o.P.eq) < V_B < V_B(3er.P.eq)$, ó $2.077 \times 10^{-2} \text{ l} < V_B < 3.115 \times 10^{-2} \text{ l}$, se pierde el tercer protón, ahora el NaOH agregado reaccionará con HPO_4^{2-} , lo que disminuye su concentración y aumenta la de PO_4^{3-} .

En estas condiciones, el pH puede calcularse con la expresión:

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Las concentraciones de HPO_4^{2-} y de PO_4^{3-} , pueden expresarse como funciones de V_B .

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 10^{-3} - 0.0963[V_B - V_B(2\text{o.P.eq})] = 10^{-3} - 0.0963(V_B - 2.077 \times 10^{-2}) \times 10$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0.0963(V_B - 2.077 \times 10^{-2})$$

Recuérdese que estos valores corresponden a considerar la reacción como cuantitativa.

Si se sustituyen estos valores en la expresión logarítmica, se tiene:

$$\text{pH} = 11.7 + \log \frac{0.0963 (V_B - 1.038 \times 10^{-2})}{10^{-3} - 0.0963(V_B - 1.038 \times 10^{-2})}$$

Si se aplica la ecuación para $V_B(2\text{o.P.eq})$ o para $V_B(3\text{er.P.eq})$, los valores de pH, son indefinidos y para:

$$V_B(2\text{o.P.eq}), \quad \text{pH} \rightarrow -\infty$$

$$V_B(3\text{er.P.eq}), \quad \text{pH} \rightarrow +\infty$$

Lo anterior significa que la curva correspondiente a la expresión de $\text{pH} = f(V_B)$, es una curva asintótica en $V_B = 2.077 \times 10^{-2}$ l y el pH tiende a $-\infty$ y asintótica también en $V_B = 3.115 \times 10^{-2}$ l

y el pH tiende a $+\infty$.

Cuando el término logarítmico se anula, lo cual sucede cuando las concentraciones de HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} son iguales, entonces:

$$0.0963(V_B - 2.077 \times 10^{-2}) = 10^{-3} - 0.0963(V_B - 2.077 \times 10^{-2})$$

$$V_B = 2.596 \times 10^{-2} \text{ l}$$

y entonces $\text{pH} = 11.7 = \text{p}K_1$

Si $V_B = 3.115 \times 10^{-2} \text{ l}$, ésto significa que se ha agregado la cantidad de sosa necesaria para que reaccionen los tres protones del H_3PO_4 ; entonces, se alcanza el tercer punto de equivalencia y se tiene:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] \approx 0 = 10^{-3} - 0.0963(V_B - 2.077 \times 10^{-2})$$

$$V_B = 3.115 \times 10^{-2} \text{ l}$$

La especie formada, PO_4^{3-} , es una base débil, el pH en estas condiciones, se puede calcular con la siguiente expresión:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_1 + \frac{1}{2}\log C_f$$

C_f = concentración analítica del PO_4^{3-} formado, suponiendo que la transformación fué completa, y tomando en cuenta la dilución.

$$C_f = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = 0.0195 \text{ M}$$

Sustituyendo se tiene:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(11.7) + \frac{1}{2}\log 0.0195$$

$$\text{pH} = 12.0$$

6.1.4. CUARTA PARTE DE LA TITULACION: Exceso de titulante.

Para $V_B > V_B(3er.P.eq)$ ó $V_B > 3.115 \times 10^{-2}l$

En esta parte se tiene en el sustrato, la base débil PO_4^{3-} , y la base fuerte OH^- , proveniente del exceso de NaOH, en este momento, es la base fuerte la que determina el pH.

La concentración de OH^- , en función de V_B es igual a:

$$[OH^-] = \frac{0.0963 (V_B - 3.115 \times 10^{-2})}{V_A + V_B}$$

$$[OH^-] = \frac{0.0963 (V_B - 3.115 \times 10^{-2})}{0.020 + V_B}$$

El pH se calcula con la expresión:

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{0.0963 (V_B - 3.115 \times 10^{-2})}{0.020 + V_B}$$

Si se aplica esta ecuación para $V_B = 3.115 \times 10^{-2}l$, o sea $V_B(3er.P.eq)$, nuevamente se encuentra un pH indeterminado, tendiendo a $-\infty$.

Lo anterior significa que la curva correspondiente a la expresión del $\text{pH} = f(V_B)$, es una curva asintótica a $V_B = 3.115 \times 10^{-2} \text{ l}$, que tiende a $-\infty$.

Observación: La forma asintótica de las curvas correspondientes a las cuatro partes de la titulación, es más evidente en el tercer punto de equivalencia. (Consultar el gráfico No. 6.), ésto se debe a la diferencia tan pequeña entre el $\text{p}K_1 = 11.7$ y el $\text{pH} \approx 12.3$, en la meseta de la cuarta parte de la titulación (exceso de titulante.).

- 6.1.5. Las ecuaciones para el trazo de la curva de titulación por tramos se encuentran agrupadas en la tabla 6.1.5. (Véase la siguiente página).
- 6.1.6. La curva teórica de titulación puede también trazarse con la ecuación general, para lo cual, consúltese el apéndice de la práctica siguiente. Ver el diagrama No. 7., en el cual, junto con la curva experimental, se trazó la curva teórica de acuerdo a la ecuación general.
- 6.2. Para que el alumno pueda plantear hipótesis sobre la posibilidad de determinación de los puntos de equivalencia de titulaciones potenciométricas o con indicadores visuales de mezclas de especies del ácido fosfórico, es necesario que antes haya hecho el estudio teórico de la titulación del H_3PO_4 y analizado la coexistencia de las especies (ver punto 4.2.6.).

TABLA 6.1.5.

V_B	Ecuación para el pH
Inicial $V_B = 0$	$[H^+] = 10^{-2.0} \frac{[H^+]}{0.05 - [H^+]}$ pH = 1.75
Antes del 1er. eq. $0 < V_B < V_B(1er.P.eq)$	$pH = 2.0 + \log \frac{0.0963 V_B}{10^{-3} - 0.0963 V_B}$
Dis. amortiguadora $V_B = 5.19 \times 10^{-2} l$	pH = 2.0 (Dis. amortiguadora, $H_3PO_4/H_2PO_4^-$)
1er.P.eq. $V_B = 1.038 \times 10^{-2} l$	$pH = \frac{2.0 + 6.9}{2} = 4.45$
Después del 1er.P.eq. $V_B(1^\circ Peq) < V_B < V_B(2^\circ Peq)$	$pH = 6.9 + \log \frac{0.0963 (V_B - 1.038 \times 10^{-2})}{10^{-3} - 0.0963 (V_B - 1.038 \times 10^{-2})}$
Dis. amortiguadora $V_B = 1.558 \times 10^{-2} l$	pH = 6.9 (Dis. amortiguadora, $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$)
2o. P.eq. $V_B = 2.077 \times 10^{-2} l$	$pH = \frac{6.9 + 11.70}{2} = 9.30$
Después 2o.Peq. $V_B(2^\circ Peq) < V_B < V_B(3^\circ Peq)$	$pH = 11.70 + \log \frac{0.0963 (V_B - 2.077 \times 10^{-2})}{10^{-3} - 0.0963 (V_B - 2.077 \times 10^{-2})}$
Dis. amortiguadora $V_B = 2.595 \times 10^{-2} l$	pH = 11.70 (Dis. amortiguadora, HPO_4^{2-}/PO_4^{3-})

Continúa.

3er. P.eq.

$$V_B = 3.115 \times 10^{-2} \text{ l}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_1 + \frac{1}{2}\log 0.0195 = 12.0$$

Después del 3er.P.eq.

$$V_B > 3.115 \times 10^{-2} \text{ l}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{0.0963 (V_B - 3.115 \times 10^{-2})}{0.020 + V_B}$$

Las especies que pueden coexistir en una disolución son:

- 1) H_3PO_4 sólo.
- 2) H_2PO_4^- sólo.
- 3) HPO_4^{2-} sólo.
- 4) PO_4^{3-} sólo.
- 5) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
- 6) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$
- 7) $\text{HPO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$

6.2.2. Algunas hipótesis probables sobre las especies, ácido fosfórico o fosfatos, existentes en una mezcla en disolución acuosa.

No debe olvidarse que en la titulación del H_3PO_4 , sólo pueden determinarse el 1o. y 2o. puntos de equivalencia.

Es posible determinar potenciométricamente, la concentración de:

- 6.2.2.1. H_3PO_4 , por titulación con NaOH, ya sea en el 1o. ó 2o. punto de equivalencia.
- 6.2.2.2. H_2PO_4^- , por titulación con NaOH y determinación del primer punto de equivalencia.
- 6.2.2.3. HPO_4^{2-} , por titulación con HCl, y determinación del primer punto de equivalencia.
- 6.2.2.4. PO_4^{3-} , por titulación con HCl, y determinación del segundo y tercer pun

tos de equivalencia.

6.2.2.5. H_3PO_4 y H_2PO_4^- en una mezcla, por titulación con NaOH. En el primer punto de equivalencia el H_3PO_4 pierde un protón, y en el segundo, pierde su segundo protón y el H_2PO_4^- el primero.

6.2.2.6. H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} en una mezcla. A una primera parte alícuota se le titula con NaOH y se determina así el H_2PO_4^- . A otra parte alícuota se le titula con HCl y se determina el HPO_4^{2-} .

6.2.3. Hipótesis sobre uso de indicadores para determinar el punto de equivalencia.

6.2.3.1. Para detectar el punto de equivalencia de $\text{pH} = 4.45$, se puede usar el verde de bromocresol, o el rojo de metilo. También pueden usarse indicadores mixtos (consultar apéndice sobre Indicadores Acido-Base. Revisar el inciso 4.2.2

6.2.3.2. Para detectar el punto de equivalencia de $\text{pH} = 9.3$, se puede utilizar la timolftaleína y la fenolftaleína.

Revisar el inciso 4.2.2.

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

7.1. MATERIAL

Consultar el manual del alumno.

7.2. SUSTANCIAS

Consultar el manual del alumno.

Para plantear las hipótesis solicitadas en 7.3.3., inciso (b), el alumno debe tomar como base los diagramas de predominancia de las especies en función del pH.

En el caso presente, el pH inicial de la mezcla fué 6.85, así que la hipótesis sería:

" Se trata de una mezcla prácticamente equimolecular de H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} , ya que el pH de la disolución reguladora de este par es 6.9.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

8.1. Curva de titulación y diagrama logarítmico.

Consultar diagrama No. 7.

8.2. Localización de los puntos de equivalencia en la curva de titulación de H_3PO_4 .

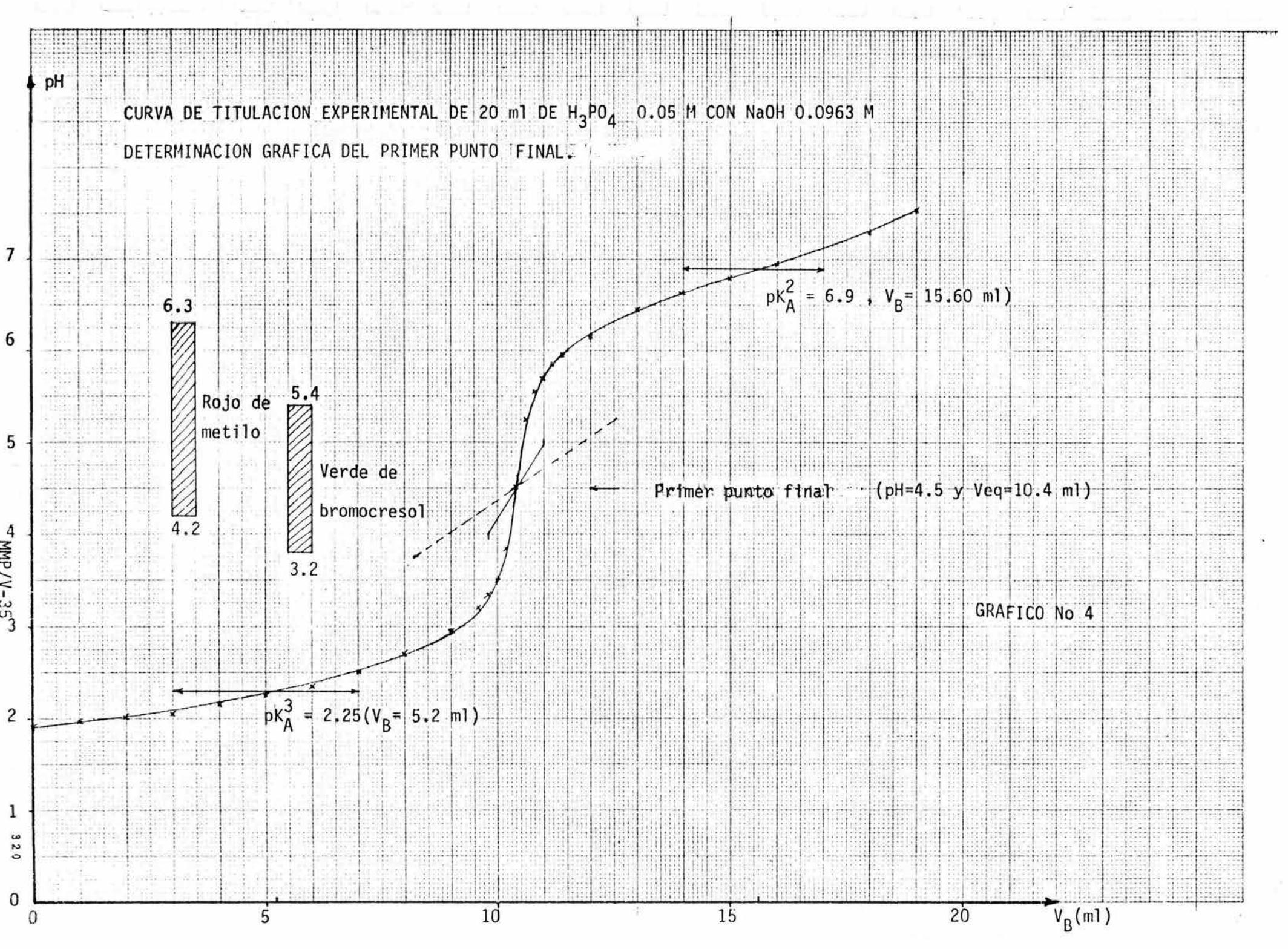
Consultar diagramas No. 4., y 5.

8.3. Localización de indicadores en los gráficos.

Consultar diagramas 4 y 5.

8.4. Trazo de la curva de titulación de la mezcla de fosfatos.

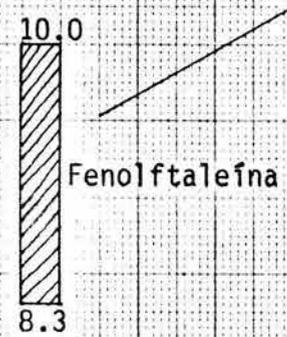
Consultar los diagramas 8 y 9.



CURVA DE TITULACION EXPERIMENTAL DE 20 ml DE H_3PO_4 0.05 M CON NaOH 0.0963 M

pH DETERMINACION GRAFICA DEL SEGUNDO PUNTO DE FINAL:

3
2
1
0
9
8
7
6



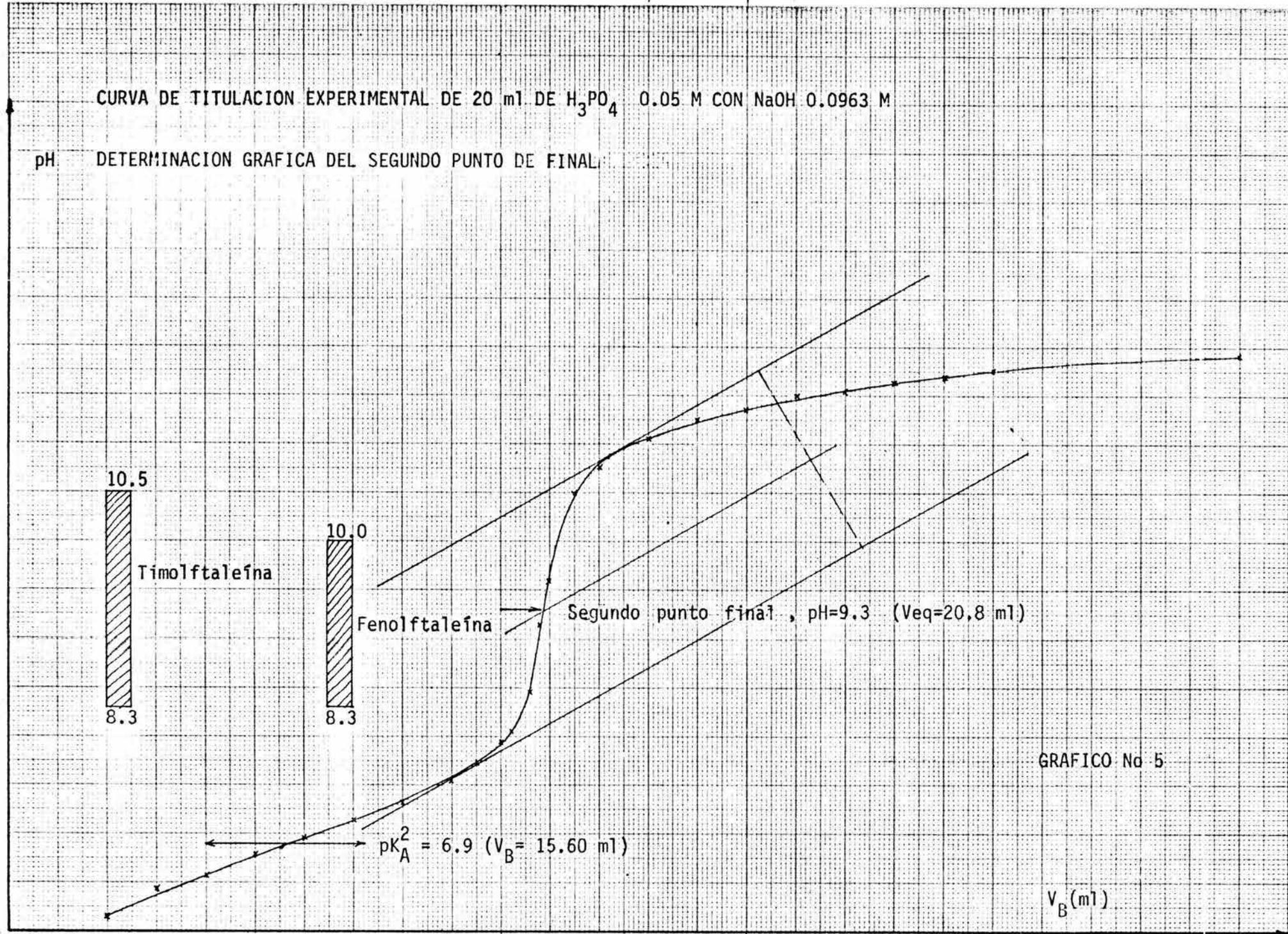
Segundo punto final, pH=9.3 ($V_{eq}=20.8$ ml)

$pK_A^2 = 6.9$ ($V_B = 15.60$ ml)

GRAFICO No 5

V_B (ml)

10 15 20 25 30



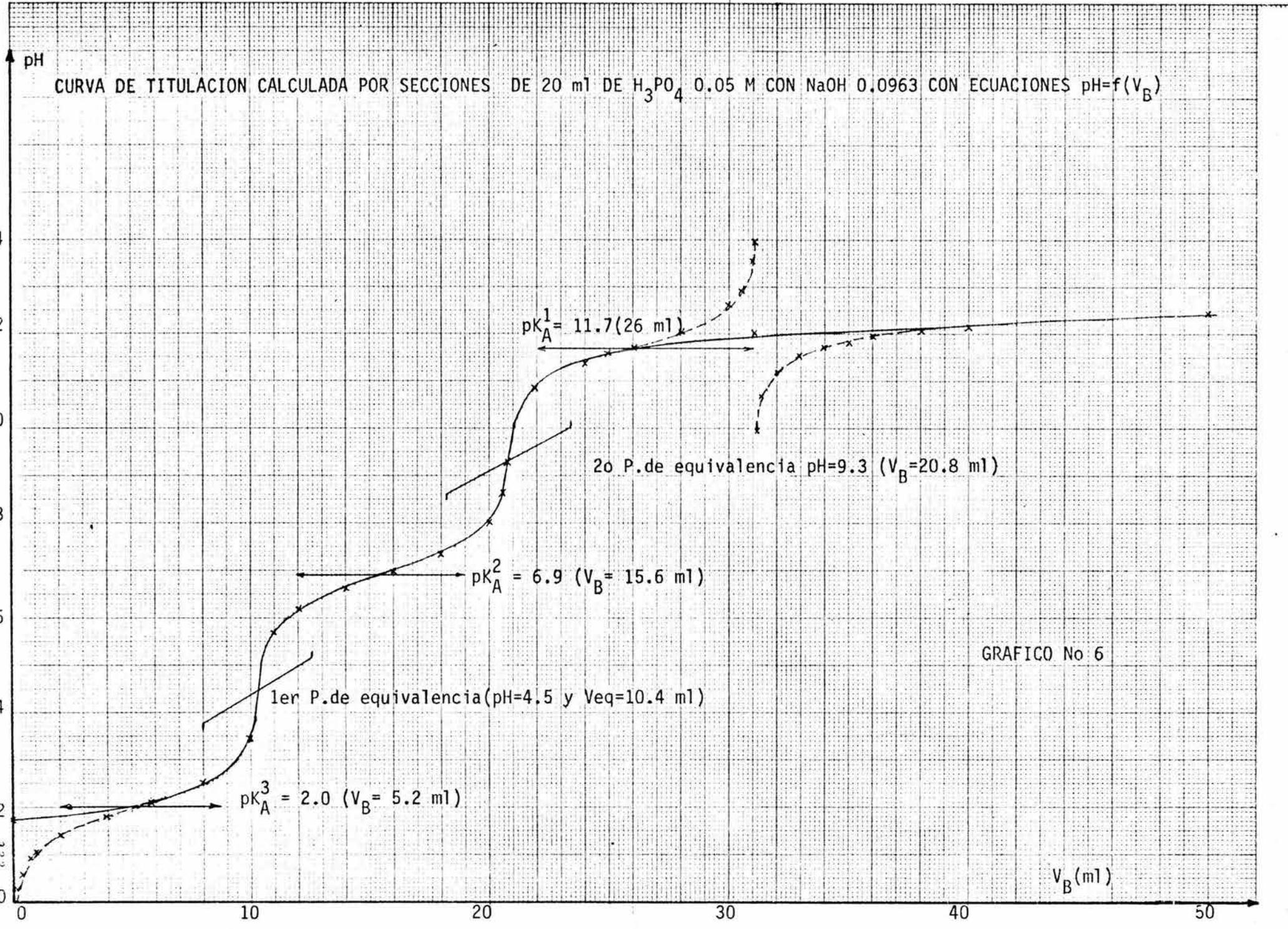


GRAFICO No 6

8.5. Localización de puntos de equivalencia en la curva de titulación de fosfatos.

Consultar los diagramas 8 y 9.

8.6. Calcular la cuantitatividad o el % transformado en los puntos de equivalencia teóricos.

De lo calculado en el punto 4.2.3., las cuantitatividades son:

P. equivalencia	Cuantitatividad
Primero	99.64%
Segundo	99.20%
Tercero	74.82%

8.7. Registro de valores en los gráficos.

Consultar los gráficos correspondientes.

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

El alumno comparará sus resultados experimentales con los teóricos y argumentará sobre las semejanzas y diferencias entre ellos.

La primera hipótesis, fué:

" La titulación experimental del H_3PO_4 con NaOH, coincidirá con con el modelo teórico de titulación de un ácido triprótico con una base fuerte, basado en los principios del equilibrio químico."

Por lo tanto, se compararán las curvas experimental y teórica. Consultar el diagrama No. 7.

CURVA DE TITULACION EXPERIMENTAL DE H_3PO_4 (20 ml) APROXIMADAMENTE 0.1 M CON NaOH 0.0963 M
COMPARADA CON LA TEORICA TRAZADA CON LA ECUACION GENERAL.

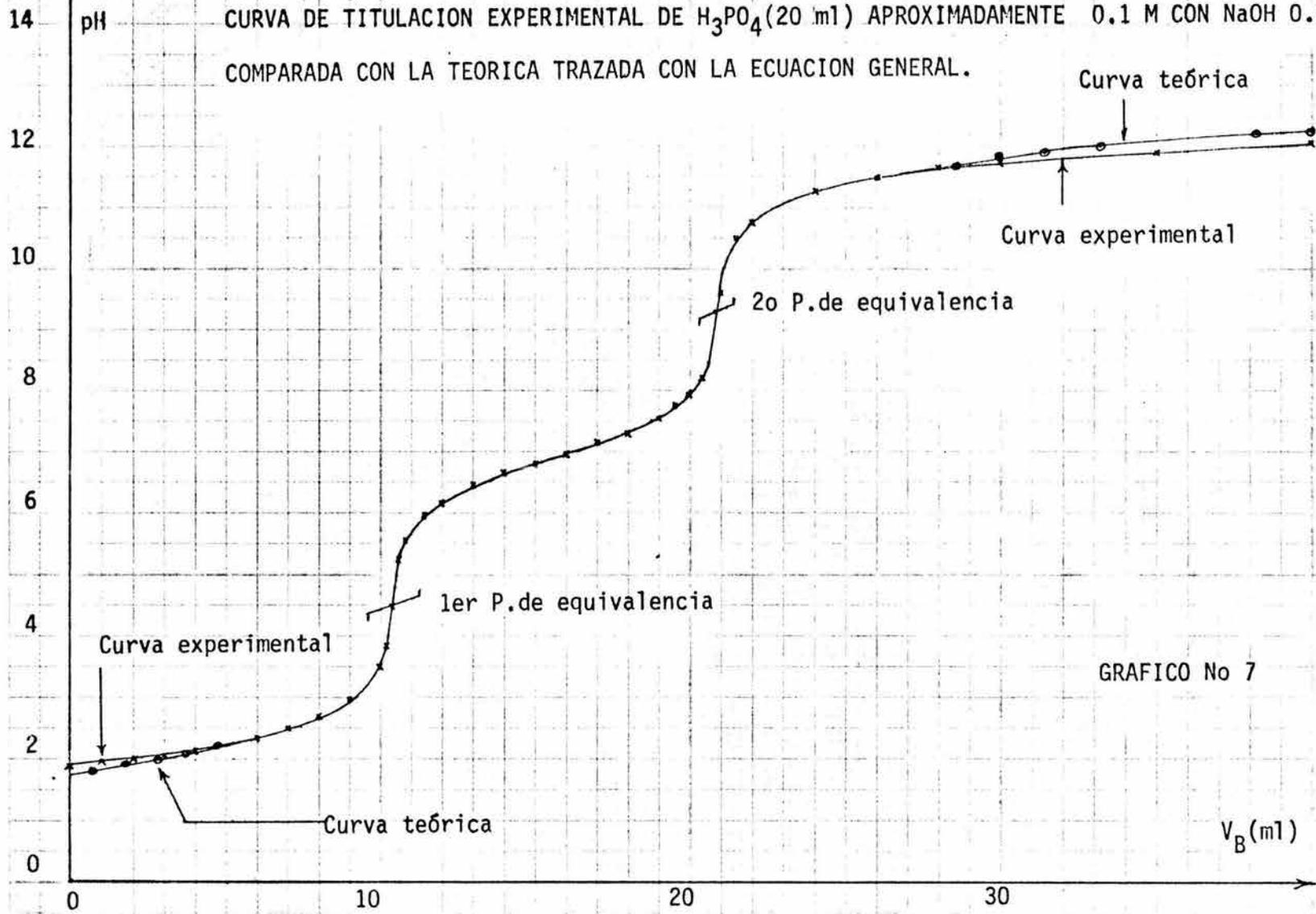


GRAFICO No 7

MMD /VI-30

324

CURVA DE TITULACION EXPERIMENTAL DE 20 ml DE UNA MEZCLA DE NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 APROXIMADAMENTE 0.05 M EN CADA COMPUESTO, CON HCl 0.103 M EN ESTA PARTE DE LA TITULACION SE DETERMINA EL Na_2HPO_4

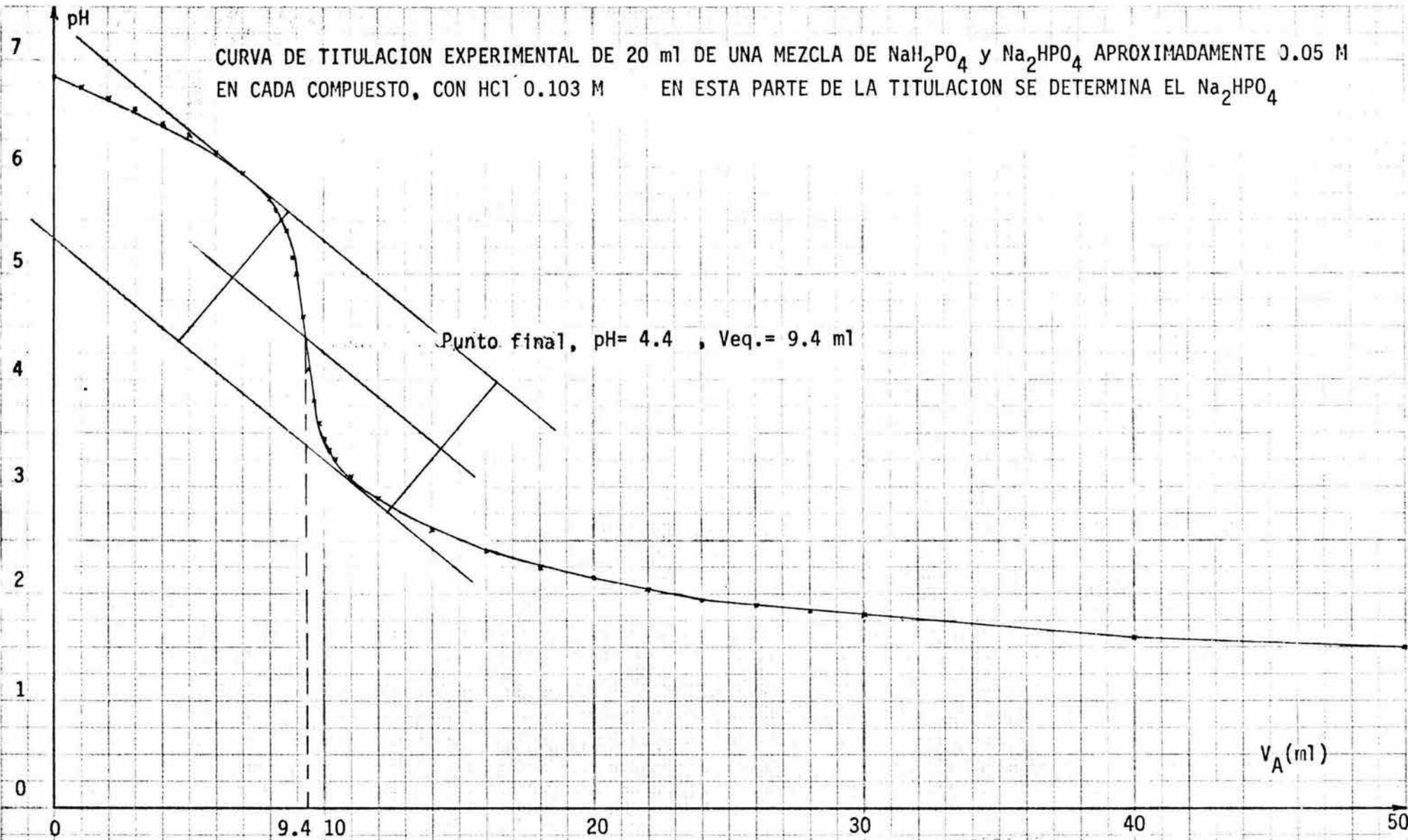
Punto final, $\text{pH} = 4.4$, $V_{\text{eq}} = 9.4 \text{ ml}$

V_A (ml)

GRAFICO No 8

NMP/V-40

325



CURVA DE TITULACION EXPERIMENTAL DE 20 ml DE UNA MEZCLA DE Na_2HPO_4 Y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \approx 0.05 \text{ M}$ EN CADA UNO, CON $\text{NaOH } 0.0963 \text{ M}$. EN ESTA PARTE DE LA TITULACION SE DETERMINA NaH_2PO_4

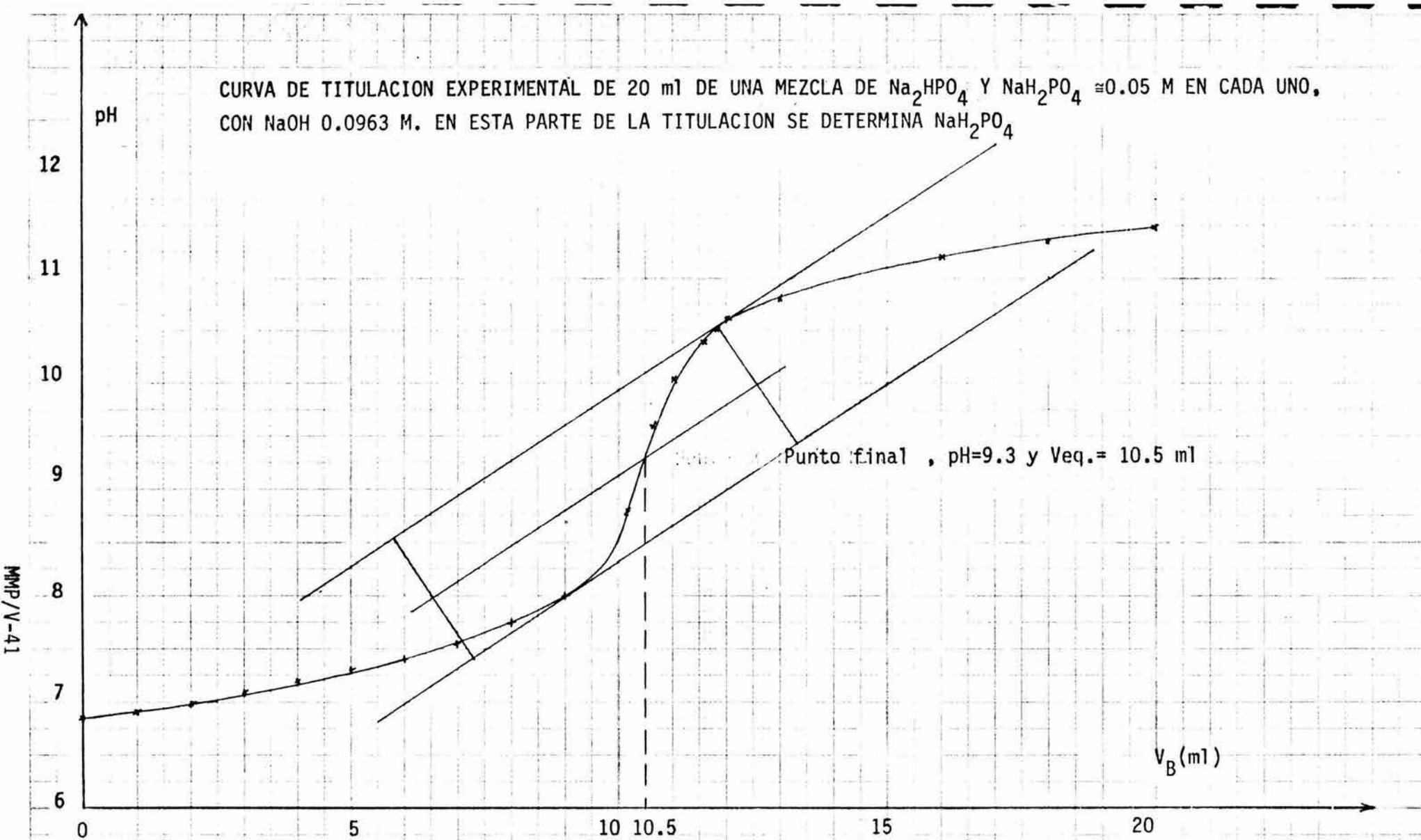


GRAFICO No 9

En el diagrama No. 7., se observa que las dos curvas se sobrepone, excepto al inicio de la titulación, y al final. Esta diferencia puede atribuirse, a la diferencia en la fuerza iónica, o a la respuesta del electrodo de vidrio.

En general, se puede concretar que los resultados experimentales coinciden con los predichos por la teoría.

Por lo que respecta a lo propuesto en 6.2.2., acerca de la composición de la mezcla proporcionada:

" Se trata de una mezcla prácticamente equimolecular de H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} , ya que el pH de la disolución reguladora de este par es 6.9",

y tomando en cuenta que de acuerdo a 6.2.2.6., una mezcla de esta naturaleza, puede titularse con NaOH y determinar así el H_2PO_4^- , y a otra parte alícuota titularla con HCl y determinar así HPO_4^{2-} . Experimentalmente se procedió en esta forma y los resultados obtenidos se representaron en los gráficos No 8 y 9 $\text{pH} = f(V_B)$ y $\text{pH} = f(V_A)$.

En el gráfico No. 8., se representó $\text{pH} = f(V_A)$, correspondiente a la titulación del HPO_4^{2-} (Na_2HPO_4) con ácido clorhídrico. De acuerdo al volumen equivalente $V_{eq} = 9.4$ ml, la concentración analítica de Na_2HPO_4 en la mezcla original es:

$$C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} \times V_{\text{mezcla}} = C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}$$
$$C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = \frac{0.103 \times 9.4}{20} = 0.0484 \text{ M}$$

En el gráfico No. 9., se representó $\text{pH} = f(V_B)$, correspondiente a la titulación del H_2PO_4^- (NaH_2PO_4) con NaOH. De acuerdo al volumen equivalente $V_{eq} = 10.5$ ml, la concentración analítica de

NaH_2PO_4 en la mezcla original es:

$$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \times V_{\text{mezcla}} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = \frac{0.0963 \times 10.5}{20} = 0.0506 \text{ M}$$

De acuerdo con estas concentraciones el pH de la disolución original sería:

$$\text{pH} = 6.9 + \log \frac{0.0484}{0.0506}$$

$$\text{pH} = 6.9 - 0.01885 = 6.88$$

El pH experimental fué de 6.85, por lo tanto, la diferencia de 0.03 unidades de pH, se encuentra dentro del error experimental.

En cuanto a las hipótesis respecto al uso de los indicadores, efectivamente, de acuerdo a los saltos de pH y su localización, si es posible usarlos, pero sería necesario efectuarlo experimentalmente y comparar los volúmenes equivalentes obtenidos en las dos formas. Para lograr lo anterior sería necesario asignar mayor tiempo al trabajo experimental.

10.0 CUESTIONARIO

10.1. ¿Cuáles son los posibles errores cometidos?.

Consultar el apéndice " LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES".

- 10.2. Calcular mediante los resultados obtenidos en la titulación, la concentración de H_3PO_4 .

$$C_{H_3PO_4} \times V_{H_3PO_4} = C_{NaOH} \times V_B \text{ (1er. P. eq)}$$

$$C_{H_3PO_4} \times 20 = 0.0963 \times 10.8$$

$$C_{H_3PO_4} = 0.0520 \text{ M}$$

- 10.3. Explicar las diferencias, si las hay, entre los pK_A teóricos y los experimentales.

pK_A (teóricos a $\mu = 0.1$)	pK_A (experimentales)
2.0	2.25
6.9	6.9
11.7	11.5 (pH a $V_B = 26$)

Las diferencias pueden deberse a la estandarización del pHmetro a la respuesta del electrodo de vidrio, o a efectos de la fuerza iónica. (Consultar el Apéndice "EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO BASE", y el Apéndice de la práctica No 6)

- 10.4.

Calcular:

- 10.4.1. La concentración inicial real del H_3PO_4 .
Ya se calculó en 10.2.

- 10.4.2. La concentración de los fosfatos contenidos en la mezcla. Ya se calcularon en 9.0.

- 10.5. Explicar cómo se podría efectuar la titulación de la mezcla de fosfatos analizada, utilizando indicadores visuales.

Se tomarían dos partes alícuotas, una se titularía en presencia de fenolftaleína o timolftaleína con NaOH, en esta operación se titularía NaH_2PO_4 , y otra en presencia de verde de bromocresol o rojo de metilo, con HCl, así se determinaría el Na_2HPO_4 .

- 10.6. Trazo del diagrama de variación de las cantidades de materia en moles que permanecen o se forman durante la titulación del H_3PO_4 .

Las ecuaciones se plantearán, como si las transformaciones fueran completas.

Consultar la tabla No. 10.6. y el diagrama No. 10.

11.0 BIBLIOGRAFIA

Consultar el manual del alumno.

- 1) DILTS V.R., Analytical Chemistry. Methods of Separation., D. Van Nostrand Co., USA, 1974.
- 2) KOLTHOFF I.M., ELVING J.P., Treatise on Analytical Chemistry 2a Ed. John Wiley and Sons., USA, 1979.
- 3) MEITES L., An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics., Ed. Pergamon Press., Hungría, 1981.
- 4) SANTIAGO VICENTE P., Química de las Disoluciones. Diagramas y Cálculos Gráficos., Ed. Alhambra. España. 1979.
- 5) RAMETTE W.R., Chemical Equilibrium and Analysis. Addison Wesley Publishing Co., USA, 1981.

- 6) RINGBOM A., Formación de complejos en Química Analítica., Ed. Alhambra., España, 1979.
- 7) SMITH M.R. and MARTELL A.E., Critical Stability Constants, V-4. Inorganic Complexes., Plenum Press N.Y., 1976. Pág 56.
- 8) IUPAC. Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules 1977. Pergamon Press 1978. Pág 179-180.

TABLA 10.6., $n(\text{ESPECIE}) = f(V_B)$.

ESPECIE	V_B	$n(\text{ESPECIE}) = f(V_B)$, en moles.
H_3PO_4	$V_B = 0$ $0 < V_B < V_B(1\text{er.Peq})$ $V_B \geq V_B(1\text{er.Peq})$	$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10^{-3}$ $n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10^{-3} - C_B V_B$ $n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$
H_2PO_4^-	$V_B = 0$ $0 < V_B < V_B(1\text{er.Peq})$ $V_B = V_B(1\text{er.Peq})$ $V_B(1\text{er.Peq}) < V_B < V_B(2^\circ\text{Peq})$ $V_B \geq V_B(2^\circ\text{Peq})$	$n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0$ $n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = C_B V_B$ $n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 10^{-3}$ $n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 10^{-3} - C_B [V_B - V_B(1\text{er.Peq})]$ $n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0$
HPO_4^{2-}	$V_B(1\text{er.Peq}) \geq V_B \geq 0$ $V_B(2^\circ\text{Peq}) > V_B > V_B(1\text{er.Peq})$ $V_B = V_B(2^\circ\text{Peq})$ $V_B(3^\circ\text{Peq}) > V_B > V_B(2^\circ\text{Peq})$ $V_B \geq V_B(3^\circ\text{Peq})$	$n(\text{HPO}_4^{2-}) = 0$ $n(\text{HPO}_4^{2-}) = C_B [V_B - V_B(1\text{er.Peq})]$ $n(\text{HPO}_4^{2-}) = 10^{-3}$ $n(\text{HPO}_4^{2-}) = 10^{-3} - C_B [V_B - V_B(2^\circ\text{Peq})]$ $n(\text{HPO}_4^{2-}) = 0$
PO_4^{3-}	$0 < V_B < V_B(2^\circ\text{Peq})$ $V_B(3^\circ\text{Peq}) > V_B \geq V_B(2^\circ\text{Peq})$ $V_B \geq V_B(3^\circ\text{Peq})$	$n(\text{PO}_4^{3-}) = 0$ $n(\text{PO}_4^{3-}) = C_B [V_B - V_B(2^\circ\text{Peq})]$ $n(\text{PO}_4^{3-}) = 10^{-3}$

Continúa.

Na^+	$V_B \geq 0$	$n(\text{Na}^+) = C_B V_B$
OH^-	$V_B < V_B(3^\circ\text{Peq})$ $V_B \geq V_B(3^\circ\text{Peq})$	$n(\text{OH}^-) = 0$ $n(\text{OH}^-) = C_B [V_B - V_B(3^\circ\text{Peq})]$

3 moles

DIAGRAMA DE VARIACION DE LA CANTIDAD DE MATERIA DE CADA ESPECIE QUE PERMANECE O QUE SE FORMA DURANTE LA TITULACION DE ACIDO FOSFORICO 0.05 M (20 ml) CON NaOH

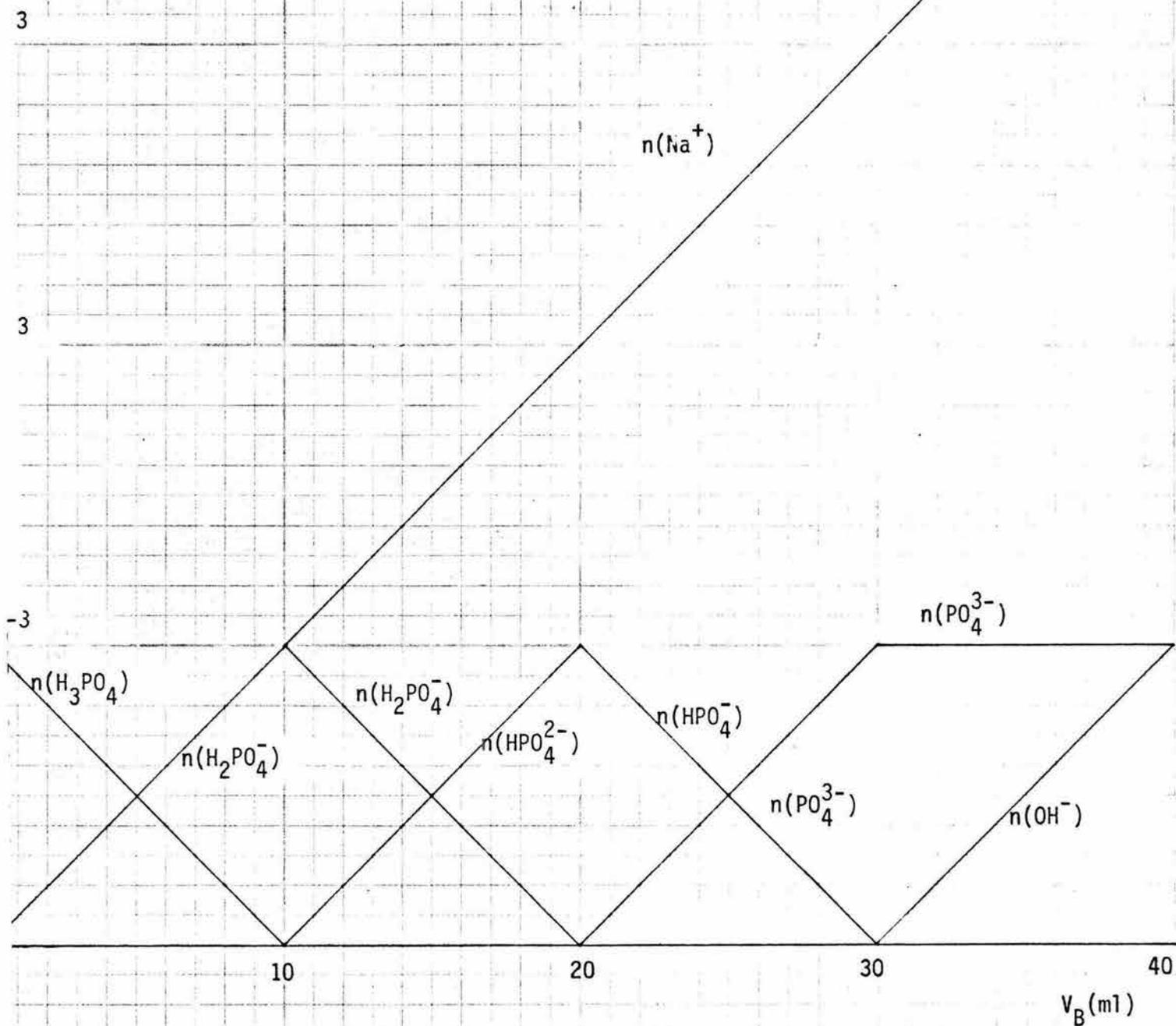


GRAFICO No 10

TA: Para el trazo de este diagrama las reacciones se consideran totalmente cuantitativas.

Práctica No 6

TITULACION DE UN ACIDO EN DISOLUCION ACUOSA Y DETERMINACION DEL NUMERO DE HIDROGENOS SUSTITUIBLES.

MANUAL DEL ALUMNO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA

APENDICE DE LA PRACTICA.

"Transformacion de los pK_A de una fuerza iónica a otra."



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

1.0 OBJETIVOS

El alumno:

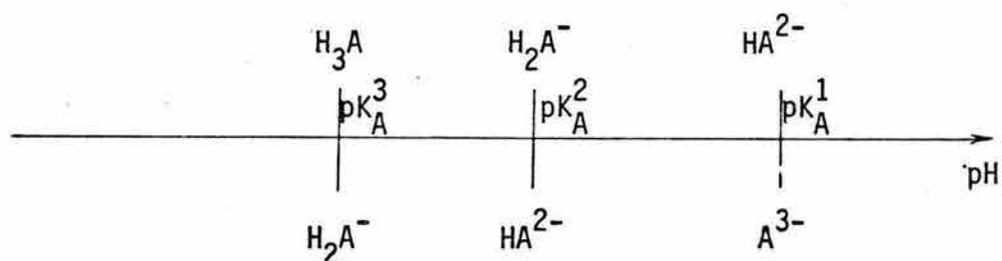
- 1.1. Trazará la curva de titulación potenciométrica, $\text{pH} = f(V_B)$, donde V_B es igual al volumen de base fuerte agregado, de la disolución de un ácido desconocido, con una disolución patrón de hidróxido de sodio.
- 1.2. Trazará cuatro curvas teóricas de titulación potenciométrica, $\text{pH} = f(V_B)$, para lo cual utilizará datos obtenidos en la curva experimental:
 - 1a. Curva. Considerará el ácido desconocido como un ácido monoprótico fuerte.
 - 2a. Curva. Considerará el ácido desconocido como un ácido monoprótico débil.
 - 3a. Curva. Considerará el ácido desconocido como un ácido diprótico débil.
 - 4a. Curva. Considerará el ácido desconocido como un ácido triprótico débil.
- 1.3. Seleccionará, de las cuatro curvas teóricas, aquella que represente en forma más cercana, el comportamiento del ácido desconocido durante la titulación.
- 1.4. Identificará el ácido desconocido en una lista de ácidos con sus correspondientes constantes de acidez, por comparación de los datos de la lista, con los resultados experimentales.
- 1.5. Calculará la concentración molar del ácido desconocido.

Nota: Deberá tenerse en cuenta, además de los objetivos específicos de cada una de las prácticas, los objetivos generales de todas ellas, anotados al principio de estos manuales.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

Consultar el apéndice de la práctica No. 5. "TITULACION DE UN ACIDO TRIPROTICO CON UNA BASE FUERTE", y el apéndice de ésta práctica.

Recordar que la posibilidad de determinación de los puntos de equivalencia en una titulación de un poliacido con varios pK_A , como el que se representa en la escala de pH siguiente:



depende de:

$$pK_A^2 - pK_A^3, pK_A^1 - pK_A^2, \text{ y } pH_{\text{final}} - pK_A^1.$$

3.0 INDICACIONES GENERALES

- 3.1. Tiempo para la realización: se ha calculado que se requieren dos horas para el trabajo experimental, si se cuenta con las sustancias y el equipo necesarios.
- 3.2. Forma de trabajo: trabajar en equipos de 4 alumnos.
- 3.3. Normas de seguridad: consultar las investigadas en la práctica No. 1.

3.4. Informe de trabajo: a reserva de corroborar con el profesor, el informe puede ser presentado por el equipo de alumnos en la fecha indicada por él.

4.0 REQUISITOS

4.1. Estudiar los fundamentos teóricos, consultar alguno de los libros recomendados en la bibliografía y revisar los documentos que acompañan a estos manuales, que permitan resolver satisfactoriamente los requerimientos de la práctica.

5.0 PROBLEMA

Para cuando el alumno realice esta práctica, ya habrá podido evaluar la utilidad del modelo basado en los principios del equilibrio químico, así como también haber trazado gráficos y utilizado los resultados experimentales para determinar concentraciones y constantes de acidez. Es por ello que el problema que esta práctica representa es de mayor grado de dificultad, ya que implica la aplicación de los conocimientos anteriores sobre curvas potenciométricas de titulación ácido-base a la posibilidad de determinación cualitativa de la fuerza de un ácido y del número de sus protones sustituibles en disolución acuosa.

Y las preguntas son, cuando se dispone de la curva experimental de titulación potenciométrica, ¿será posible identificar si un ácido es fuerte o débil? y si es débil: ¿cuántos protones son sustituibles?.

6.0 HIPOTESIS

El alumno se planteará las siguientes hipótesis, y una vez realizada la titulación las contrastará con los resultados experimentales.

- 6.1. El ácido desconocido es un ácido fuerte.
- 6.2. El ácido desconocido es un ácido monoprótico débil.
- 6.3. El ácido desconocido es un ácido diprótico con dos acideces débiles.
- 6.4. El ácido desconocido es un ácido triprótico con tres acideces débiles.

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1. MATERIAL

Por equipo de cuatro alumnos.

pHmetro.

7 hojas de papel milimetrado.

1 electrodo de vidrio.

1 electrodo de Ag/AgCl o de calomel.

1 agitador magnético.

1 barra magnética.

1 bureta de 50 ml.

1 pinza para bureta.

1 soporte para bureta.

1 soporte para los electrodos.

1 embudo.

1 pipeta volumétrica de 10 o 20 ml.

1 propipeta.

2 vasos de precipitado de 100 ml.

1 pizeta.

7.2. SUSTANCIAS

50 ml de disolución patrón de hidróxido de sodio $\approx 10^{-1}M$,
normalizada en la práctica No. 1.

20 ml de disolución de un ácido desconocido que proporcionará el profesor.

Disoluciones amortiguadoras estándar, preparadas en la práctica No. 1.

7.3. TECNICA

7.3.1. Estandarización del pHmetro.

Realizar la estandarización como se explica en 7.3.1. de práctica No. 2.

7.3.2. Colocar en un vaso de precipitados, 20 ml de la disolución del ácido desconocido e introducirle la barra magnética, evitando que salpique solución. Introducir también los electrodos, vigilando su nivel, para evitar que puedan ser golpeados por la barra magnética en su movimiento giratorio.

Adicionar la disolución titulante de hidróxido de sodio en pequeños volúmenes, cuidando que el ΔpH sea pequeño. Consultar la práctica No. 2.

Debe tenerse mucho cuidado en las adiciones, ya que se ignora el número y localización de los puntos de equivalencia.

En caso necesario repetir la titulación, con objeto de obtener el mayor número de puntos, sobre todo en la vecindad de los puntos de equivalencia.

Para tener mejores resultados y vigilar la evolución de la titulación, se recomienda, al

igual que en las prácticas anteriores, registrar los valores de pH tanto numérica como gráficamente.

Antes de realizar la titulación, se sugiere hacer la prueba siguiente:

a) Colocar en un vaso de precipitados adecuado, 20 ml del ácido desconocido y medir el pH con el pHmetro.

b) Agregar volúmenes de 10 ml en 10 ml de disolución patrón de NaOH al ácido desconocido y medir cada vez el pH, hasta alcanzar un pH cercano a 14.

Nota: No debe esperarse alcanzar $\text{pH} = 14$, ya que tanto el hecho de que la disolución patrón sea 10^{-1}M , como los efectos de dilución lo impiden.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

El registro de los resultados experimentales, así como las observaciones adicionales y cálculos deberán efectuarse en el cuaderno o libreta de laboratorio.

Los valores de los pH durante la titulación, se anotarán en forma tabulada, y el gráfico correspondiente a la curva experimental se hará al mismo tiempo que la determinación experimental.

El trazo de la curva deberá hacerse de acuerdo a las recomendaciones de la práctica No. 2.

8.1. Trazar en papel milimetrado la curva experimental $\text{pH} =$

$f(V_B)$, donde V_B = volumen de disolución patrón agregada.

8.2. Siguiendo la hipótesis 6.1., considerar al ácido desconocido como un ácido monoprótico fuerte:

8.2.1. Calcular la molaridad del ácido desconocido.

8.2.2. Trazar en papel milimetrado la curva teórica de titulación $\text{pH} = f(V_B)$, tomando en cuenta la dilución del ácido desconocido, supuestamente monoprótico fuerte. Consultar la ecuación general $\text{pH} = f(V_B)$ en el apéndice de la práctica No. 2. (Utilizar la misma escala que en la curva experimental).

8.3. Siguiendo la hipótesis 6.2., considerar el ácido desconocido como monoprótico débil:

8.3.1. Calcular la molaridad del ácido desconocido.

8.3.2. Evaluar el pK_A por medio de la curva experimental.

8.3.3. Trazar en papel milimetrado la curva teórica de titulación $\text{pH} = f(V_B)$, tomando en cuenta la dilución. (Utilizar la misma escala de la curva experimental).

8.4. Siguiendo la hipótesis 6.4., considerar el ácido desconocido como un ácido diprótico con dos acideces débiles.

8.4.1. Calcular la molaridad del ácido desconocido.

8.4.2. Evaluar los valores de pK_A por medio de la curva experimental.

- 8.4.3. Trazar en papel milimetrado la curva teórica de titulación $\text{pH} = f(V_B)$, tomando en cuenta la dilución. (Utilizar la misma escala de la curva experimental).
- 8.5. Siguiendo la hipótesis 6.4., considerar el ácido desconocido como un ácido triprótico con 3 acideces débiles.
- 8.5.1. Calcular la molaridad del ácido desconocido.
- 8.5.2. Evaluar los pK_A por medio de la curva experimental.
- 8.5.3. Trazar en papel milimetrado la curva teórica de titulación $\text{pH} = f(V_B)$, tomando en cuenta la dilución. (Utilizar la misma escala de la curva experimental).

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

- 9.1. De los resultados obtenidos en 8.2., ¿es posible afirmar que la hipótesis 6.1. es cierta?, ¿por qué?
- 9.2. De los resultados obtenidos en 8.3., ¿es posible afirmar que la hipótesis 6.2. es cierta?, ¿por qué?
- 9.3. De los resultados obtenidos en 8.4., ¿es posible afirmar que la hipótesis 6.3. es cierta?, ¿por qué?
- 9.4. De los resultados obtenidos en 8.5., ¿es posible afirmar que la hipótesis 6.4., es cierta?, ¿por qué?

10.0 CUESTIONARIO

- 10.1 A continuación se proporciona una lista de ácidos, entre los cuales está el proporcionado al alumno.

¿Es posible identificar el ácido desconocido con alguno de ellos? Justificar la respuesta.

ACIDO	pK_{A1} (I = 0.1)	pK_{A2} (I = 0.1)	pK_{A3} (I = 0.1)
Acético (C_2H_3COOH)	4.65	—	—
Benzoico ($C_7H_5O_2$)	4.10	—	—
Fumárico ($C_4H_2(COOH)_2$)	2.9	4.10	—
Málico ($C_4H_3O_5$)	3.28	4.72	—
Oxálico (C_2O_4)	1.10	4.00	—
Ftálico ($C_8H_4O_4$)	2.80	5.10	—
Tartárico ($C_4H_4O_6$)	2.90	4.10	—
Fosfórico (H_3PO_4)	2.00	6.90	11.70
Citrónico ($C_6H_7O_7(COOH)_3$)	3.00	4.40	6.10

- 8) P.E. STURROCK: Is a weak acid monoprotic. J.Chem.Educ.,45, 258, 1968.
- 9) L.MEITES. Polybasic weak acids indistinguishable from monobasic by titrimetry. J.Chem. Educ.,49, 682, 1972.

APENDICES

"LOS ERRORES EXPERIMENTALES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES"

"EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE LOS ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO-BASE"

"INDICADORES ACIDO-BASE"

Si se desea profundizar, consultar la bibliografía de los apéndices.

- 10.2. Una vez identificado el ácido desconocido, trazar el diagrama logarítmico correspondiente, para la concentración analítica encontrada.
- 10.3. Explicar lo que es la capacidad reguladora, amortiguadora o buffer.

¿En qué forma se relaciona la capacidad reguladora con la curva de titulación obtenida?.

11.0 BIBLIOGRAFIA

- 1) DICK J.G., Química Analítica., Ed. El Manual Moderno S.A., México, 1979
- 2) KOLTHOFF, SANDELL, MEHAN, BRUCKENSTEIN., Qualitative Chemical Analysis., Ed. The Macmillan Co. U.S.A., 1969.
- 3) QUERE ALAIN., Manual de Prácticas de Química Analítica II, Facultad de Química., UNAM, México, 1982.
- 4) MARGOLIS EMIL.J. Chemical Principles in Calculations of Ionic Equilibria., Ed. Macmillan Co. U.S.A., 1966.
- 5) PEREZ S.V., Química de las disoluciones. Diagramas y Cálculos Gráficos., Ed. Alhambra. España, 1979
- 6) RAMETTE W.R., Chemical Equilibrium and Analysis., Addison Wesley Publishing Co. U.S.A., 1981
- 7) VOGEL'S. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 4a Ed. Ed. Longman Group Limited., Inglaterra, 1978.

Continúa.

APENDICE DE LA PRACTICA No. 6. " TRANSFORMACION DE LOS pK_A DE UNA FUERZA IONICA A OTRA."

En el inciso 10.1 , se seleccionó , de una lista de ácidos, aquél cuyas constantes de acidez fueran las más similares a las del investigado experimentalmente las constantes proporcionadas en la lista fueron determinadas a fuerza iónica (μ) igual a 0.1. Esta fuerza iónica no es la que se tuvo en la experiencia, por lo tanto a continuación se hará la transformación de las constantes de acidez del ácido cítrico proporcionadas en la lista ($\mu = 0.1$) a la fuerza iónica experimental.

Cálculo de la fuerza iónica en cada valor de pH correspondiente a los pK_A proporcionados en la lista.

1) $pH = 3.00 = pK_3$

A este pH, $[H_3A] = [H_2A^-]$, las otras especies del ácido cítrico tienen concentraciones bajas, por lo que no se toman en cuenta.

$$[H_3A] = [H_2A^-] = \frac{0.0504 \times V_A}{2(V_A + V_B)} = 0.0200 \text{ M}$$

En la disolución también existe Na^+ , H^+ y OH^- , las concentraciones son:

$$[Na^+] = \frac{V_B \times 0.0963}{V_A + V_B} = \frac{5.24 \times 0.0963}{20 + 5.24} = 0.0200 \text{ M}$$

$$[H^+] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$[OH^-] = 10^{-11} \text{ M}$$

La fuerza iónica es igual a:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

C_i = concentración molar de cada ión.

Z_i = carga del ión.

$$\mu = \frac{1}{2}([Na^+] \times Z_{Na^+}^2 + [H^+]Z_{H^+}^2 + [H_2A^-]Z_{H_2A^-}^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2}(0.02 + 10^{-3} + 0.02) = 0.02$$

Definen el valor de μ , las especies: $[H_2A^-]$ y $[Na^+]$, $[H^+]$ prácticamente no tiene influencia.

2) $pH = 4.4 = pK_2$

A este pH, $[H_2A^-] = [HA^{2-}] = 0.0141$ M, las otras especies del ácido cítrico tienen concentraciones bajas, por lo que no se toman en cuenta.

En la disolución también existe Na^+ , H^+ y OH^- , las concentraciones son:

$$[Na^+] = \frac{0.0963 \times V_B}{V_A + V_B} = \frac{0.0963 \times 15.7}{35.7} = 0.0424 \text{ Molar}$$

$$[H^+] = 10^{-4.4} \text{ M (despreciable)}$$

$$[OH^-] = 10^{-9.6} \text{ M (despreciable)}$$

La fuerza iónica es igual a:

$$\mu = \frac{1}{2}(0.0424 \times 1^2 + 0.0141 \times 1^2 + 0.0141 \times 2^2)$$

$$\mu = 0.05645$$

3) $\text{pH} = 6.1 = \text{p}K_1$

A este pH, $[\text{HA}^{2-}] = [\text{A}^{3-}] \approx 0.0109 \text{ M}$, las otras especies del ácido cítrico tienen concentraciones bajas, por lo que no se toman en cuenta.

En la disolución también existe Na^+ , H^+ y OH^- , las concentraciones son:

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.0963 \times V_B}{V_A + V_B} = \frac{0.0963 \times 26.17}{46.17} = 0.0546 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-6.1} \text{ M} \text{ (despreciable)}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7.9} \text{ M} \text{ (despreciable)}$$

La fuerza iónica es igual a:

$$\mu = \frac{1}{2}(0.0546 \times 1^2 + 0.0109 \times 2^2 + 0.0109 \times 3^2)$$

$$\mu = 0.0982 \approx 0.1$$

Cálculo de los coeficientes de actividad a cada fuerza iónica.

4) Cálculo de coeficientes de actividad (f) para fuerza iónica 0.02 ($\text{pH} = 3 = \text{p}K_3$).

$$-\log f_i = \frac{0.509 \times Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Cálculo de f_i para iones monocargados.

$$-\log f_i^{(1)} = 0.0631 \text{ y } f_i^{(1)} = 0.8648$$

Cálculo de f_{H^+} .

$$-\log f_{\text{H}^+} = \frac{0.509 \sqrt{\mu}}{1 + .33 \times 9\sqrt{\mu}}$$

$$-\log f_{H^+} = 0.0507 \quad \text{y} \quad f_{H^+} = 0.8898$$

- 5) Cálculo de coeficientes de actividad (f) para fuerza iónica 0.05645 ($pH = pK_2 = 4.4$).

Cálculo de $f_i^{(1)}$ para iones monocargados.

$$-\log f_i^{(1)} = \frac{.509 \times 1^2 \sqrt{.05645}}{1 + \sqrt{.05645}} = .0977$$

$$f_i^{(1)} = 0.7985$$

Cálculo de f_{H^+} .

$$-\log f_{H^+} = \frac{.509 \times \sqrt{.05645}}{1 + .33 \times 9 \sqrt{.05645}} = 0.0709$$

$$f_{H^+} = 0.8494$$

Cálculo de f_i para iones de carga dos.

$$-\log f_i^{(2)} = \frac{.509 \times 2^2 \sqrt{.05645}}{1 + \sqrt{.05645}} = 0.3909$$

$$f_i^{(2)} = 0.4066$$

- 6) Cálculo de coeficientes de actividad (f) para fuerza iónica 0.1.

Cálculo de $f_i^{(1)}$ para iones monocargados.

$$-\log f_i^{(1)} = \frac{.509 \sqrt{.1}}{1 + \sqrt{.1}} = 0.1223$$

$$f_i^{(1)} = 0.7546$$

Cálculo de f_{H^+} .

$$-\log f_{H^+} = \frac{.509 \sqrt{.1}}{1 + .33 \times 9 \sqrt{.1}} = 0.083$$

$$f_{H^+} = 0.8260$$

Cálculo de $f_i^{(2)}$ para iones doblemente cargados.

$$-\log f_i^{(2)} = \frac{.509 \times 2^2 \sqrt{.1}}{1 + \sqrt{.1}} = .4892$$

$$f_i^{(2)} = 0.3242$$

Cálculo de $f_i^{(3)}$ para iones triplemente cargados.

$$-\log f_i^{(3)} = \frac{.509 \times 3^2 \sqrt{.1}}{1 + \sqrt{.1}} = 1.1006$$

$$f_i^{(3)} = 0.0793$$

Cálculo de las constantes de acidez.

A fuerza iónica cero, las K_A son los valores termodinámicos y se tiene:

$$K_3^T = \frac{a_{H_2A^-} a_{H^+}}{a_{H_3A}}$$

$$K_2^T = \frac{a_{HA^{2-}} a_{H^+}}{a_{H_2A^-}}$$

$$K_1^T = \frac{a_{A^{3-}} a_{H^+}}{a_{HA^{2-}}}$$

A fuerza iónica diferente de cero, las K_A son llamadas "aparentes" y se re presentan:

$$K_3 = \frac{C_{H_2A^-} C_{H^+}}{C_{H_3A}}$$

$$K_2 = \frac{C_{HA^{2-}} C_{H^+}}{C_{H_2A^-}}$$

$$K_1 = \frac{C_{A^{3-}} C_{H^+}}{C_{HA^{2-}}}$$

Como $f_c = a$, se pueden escribir las constantes aparentes en la siguiente forma:

$$K_{A1} = \frac{\frac{a_{H_2A^-}}{f_{H_2A^-}} \times \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}}}{\frac{a_{H_3A}}{f_{H_3A}}} = \frac{a_{H_2A^-} a_{H^+}}{a_{H_3A}} \times \frac{f_{H_3A}}{f_{H_2A^-} f_{H^+}}$$

$$K_{A2} = \frac{\frac{a_{HA^{2-}}}{f_{HA^{2-}}} \times \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}}}{\frac{a_{H_2A^-}}{f_{H_2A^-}}} = \frac{a_{HA^{2-}} a_{H^+}}{a_{H_2A^-}} \times \frac{f_{H_2A^-}}{f_{HA^{2-}} f_{H^+}}$$

$$K_{A3} = \frac{\frac{a_{A^{3-}}}{f_{A^{3-}}} \times \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}}}{\frac{a_{HA^{2-}}}{f_{HA^{2-}}}} = \frac{a_{A^{3-}} a_{H^+}}{a_{HA^{2-}}} \times \frac{f_{HA^{2-}}}{f_{A^{3-}} f_{H^+}}$$

Si las expresiones anteriores se aplican a diferentes fuerzas iónicas ($\mu = X$ y $\mu = Y$) se tiene: para K_3 :

$$K_3^X = \frac{a_{H_2A^-} a_{H^+}}{a_{H_3A}} \times \frac{f_{H_3A}^Y}{f_{H_2A^-}^Y f_{H^+}^Y}$$

$$K_3^Y = \frac{a_{H_2A^-} a_{H^+}}{a_{H_3A}} \times \frac{f_{H_3A}^X}{f_{H_2A^-}^X f_{H^+}^X}$$

Dividiendo miembro a miembro:

$$\frac{K_3^Y}{K_3^X} = \frac{f_{H_3A}^Y}{f_{H_2A^-}^Y f_{H^+}^Y} \times \frac{f_{H_2A^-}^X f_{H^+}^X}{f_{H_3A}^X}$$

Para K_2 se tiene:

$$\frac{K_2^Y}{K_2^X} = \frac{f_{H_2A^-}^Y}{f_{H_2A^-}^Y f_{H^+}^Y} \times \frac{f_{HA^{2-}}^X f_{H^+}^X}{f_{H_2A^-}^X}$$

Para K_3 se tiene:

$$\frac{K_1^Y}{K_1^X} = \frac{f_{HA^{2-}}^Y}{f_{A^{3-}}^Y f_{H^+}^Y} \times \frac{f_{A^{3-}}^X f_{H^+}^X}{f_{HA^{2-}}^X}$$

Aplicando lo anterior a las fuerzas iónicas .02, .05645 y 0.1, se tiene:

$$K_3^{0.02} = K_3^{0.1} \left(\frac{f_{H_3A}^{0.02}}{.8648 \times .8898} \right) \left(\frac{.7546 \times .8260}{f_{H_3A}^{0.1}} \right)$$

Como $f_{H_3A}^{0.02}$ aproximadamente igual a $f_{H_3A}^{0.1}$, por tratarse de molécula sin carga, el resultado es:

$$K_3^{0.02} = 10^{-3} \left(\frac{.7546 \times .8260}{.8648 \times .8898} \right)$$

$$pK_3^{0.02} = 3.0915$$

Este valor es más cercano al experimental de 3.074.

Ahora para K_2 :

$$K_2^{0.05645} = K_2^{0.1} \times \left(\frac{.7985}{.4066 \times .8494} \right) \left(\frac{.3242 \times .8260}{.7546} \right)$$

$$pK_2^{0.05645} = 4.49$$

Este valor se acerca más al experimental de 4.55.

Para K_1 :

$$K_1^{0.1} = K_1^{0.0982} = 10^{-6.1}$$

$$pK_1^{0.1} = 6.1$$

Este valor es muy cercano al experimental de 6.0.

SINTESIS.

PAR	$pK_A(\mu=0.1)$	μ experimental	$pK_A(\mu=0.02)$	$pK_A(\mu=.05645)$	$pK_A(\mu=.0982)$	pK_A experimental
H_3A/H_2A^-	3	.02	3.0915			3.074
H_2A^-/HA^{2-}	4.4	.05645		4.49		4.55
HA^{2-}/A^{3-}	6.1	.0982 \cong 0.1			6.1	6.000

Las diferencias encontradas de los pK_A son prácticamente despreciables, por ésto se considera de utilidad para el maestro.

μ	f^{H^+}	f^{1+}	f^{2+}	f^{3+}	f^{molec}
0.1	.8260	.7546	.3242	.0793	Se consideró igual a 1 o que μ afecta por igual a moléculas completas.
0.02	.8898	.8648	---	---	
0.05645	.8494	.7985	.4066	---	

datos calculados con las ecuaciones siguientes(6):

$$-\log f_i = \frac{.509 \times Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$-\log f_{H^+} = \frac{.509 \times Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + .33 \times 9 \sqrt{\mu}}$$

Concentraciones de especies a cada pK_A .

pK_A	H^+	Na^+	H_3A	H_2A^-	HA^{2-}	A^{3-}
H_3A/H_2A^- 3	10^{-3}	0.02	0.02	0.02	0	0
H_2A^-/HA^{2-} 4.4	$10^{-4.4}$	0.0424	~ 0	0.0141	0.0141	~ 0
HA^{2-}/A^{3-} 6.1	$10^{-6.1}$	0.0546	~ 0	~ 0	0.0109	0.0109

Práctica No 6

TITULACION DE UN ACIDO EN DISOLUCION ACUOSA Y DETERMINACION DEL NUMERO DE HIDROGENOS SUSTITUIBLES

MANUAL DEL MAESTRO

- 1.0 OBJETIVOS
- 2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS
- 3.0 INDICACIONES GENERALES
- 4.0 REQUISITOS
- 5.0 PROBLEMA
- 6.0 HIPOTESIS
- 7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- 8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- 9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS
- 10.0 CUESTIONARIO
- 11.0 BIBLIOGRAFIA

1.0 OBJETIVOS

Con esta práctica se pretende que el alumno basado en los resultados experimentales y en el marco de referencia de la teoría conocida por él, cuyos aspectos más importantes, para esta práctica, se encuentran incluidos en el manual del alumno:

- 1.1. Deduzca cuál fué la sustancia que se le entregó para su estudio.
- 1.2. Encuentre los valores de las constantes sucesivas de acidez de la sustancia problema.
- 1.3. Investigue si es posible determinar la concentración molar de la sustancia problema.
- 1.4. Se dé cuenta de las limitaciones que representa la teoría conocida por él, para interpretar casos que se encuentren en los límites. Un ejemplo es el no poder hacer aproximaciones para el trazo de curvas de titulación en la vecindad de los puntos de equivalencia, sobre todo para ácidos con valores de pK_A cercanos. Tal es el caso del ácido cítrico, cuyos valores de pK_A son: 3.00, 4.4 y 6.1, a $\mu = 0.1$ (5).

Para lograr lo anterior se solicitará al alumno que haga el estudio teórico de la titulación, utilizando los datos experimentales de pK_A y de la concentración.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

Consultar el manual del alumno, los documentos recomendados y alguno de los libros anotados en las bibliografías de la práctica o de los apéndices.

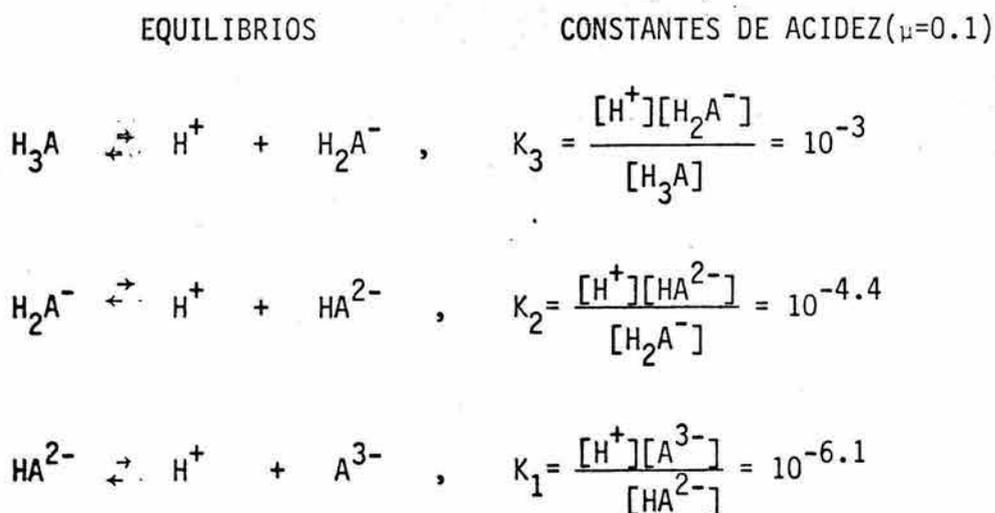
2.1. ESTUDIO DE LA PREDOMINANCIA DE LAS ESPECIES PARA EL ACIDO CITRICO EN FUNCION DEL pH.

Este estudio se hace con objeto de que el maestro conozca la distribución cualitativa y cuantitativa de las especies del ácido cítrico en función del pH, con objeto de evaluar las limitaciones de las ecuaciones aproximadas, por intervalos de pH, del tipo, $pH = pK_A + \log \frac{[Base]}{[Acido]}$

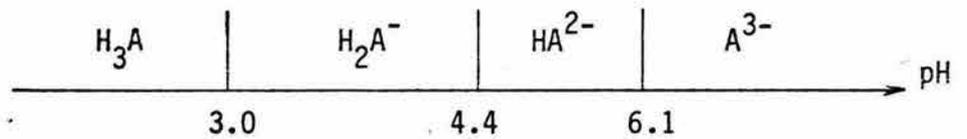
donde [Base] y [Acido] son funciones sencillas del titulante agregado, y plantear la necesidad de utilizar ecuaciones generales (consultar apéndice de esta práctica).

El ácido cítrico, es un ácido tricarboxílico, con una función alcohol. La acidez debida al grupo alcohol, es despreciable en agua, por lo que el ácido cítrico para el desarrollo siguiente, se representará por H_3A .

De acuerdo con esto, los equilibrios son los siguientes:



De acuerdo a los valores de las constantes de acidez, la predominancia de las especies puede anotarse en forma sencilla sobre una escala de pH:



También es posible hacer una representación gráfica de $\alpha = f(pH)$, estas ecuaciones, de acuerdo a lo desarrollado en el apéndice de esta práctica, son:

(ver siguiente página)

$$\alpha_0 = \frac{[A^{3-}]}{C_{H_3A}} = \frac{1}{\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^{2-}]}{C_{H_3A}} = \frac{\frac{[H^+]}{K_1}}{\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2A^-]}{C_{H_3A}} = \frac{\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}}{\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1}$$

$$\alpha_3 = \frac{[H_3A]}{C_{H_3A}} = \frac{\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3}}{\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1}$$

Con objeto de simplificar, de acuerdo con la notación:

$$\beta_1 = \frac{1}{K_1}$$

$$\beta_2 = \frac{1}{K_1 K_2}$$

$$\beta_3 = \frac{1}{K_1 K_2 K_3}$$

Nota: Recuérdese que β , representa a las constantes de protonación globales.

$$\alpha_0 = \frac{1}{10^{\log \beta_3 - 3pH} + 10^{\log \beta_2 - 2pH} + 10^{\log \beta_1 - pH} + 1}$$

Si el denominador común de las α , se representa por D, se tiene:

$$D = 10^{\log \beta_3 - 3pH} + 10^{\log \beta_2 - 2pH} + 10^{\log \beta_1 - pH} + 1$$

y por tanto:

$$\alpha_0 = \frac{1}{D}$$

$$\alpha_1 = \frac{10^{\log\beta_1 - \text{pH}}}{D}$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{\log\beta_2 - 2\text{pH}}}{D}$$

$$\alpha_3 = \frac{10^{\log\beta_3 - 3\text{pH}}}{D}$$

Como: $\beta_1 = 10^{6.1}$, $\beta_2 = 10^{6.1 + 4.4}$ y $\beta_3 = 10^{6.1 + 4.4 + 3.0}$,
entonces:

$$\alpha_0 = \frac{1}{10^{13.5 - 3\text{pH}} + 10^{10.5 - 2\text{pH}} + 10^{6.1 - \text{pH}} + 1}$$

$$\alpha_1 = \frac{10^{6.1 - \text{pH}}}{D}$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{10.5 - 2\text{pH}}}{D}$$

$$\alpha_3 = \frac{10^{13.5 - 3\text{pH}}}{D}$$

Con estas expresiones se trazó el gráfico No. 1.

En el gráfico es posible observar que ni $[\text{HA}^{2-}]$, ni $[\text{H}_2\text{A}^-]$ llegan a ser iguales a $C_{\text{H}_3\text{A}}$, lo que es debido a los equilibrios de dismutación en que intervienen.

DIAGRAMA DE PREDOMINANCIA DE LAS ESPECIES DEL ACIDO CITRICO. $\alpha = f(\text{pH})$

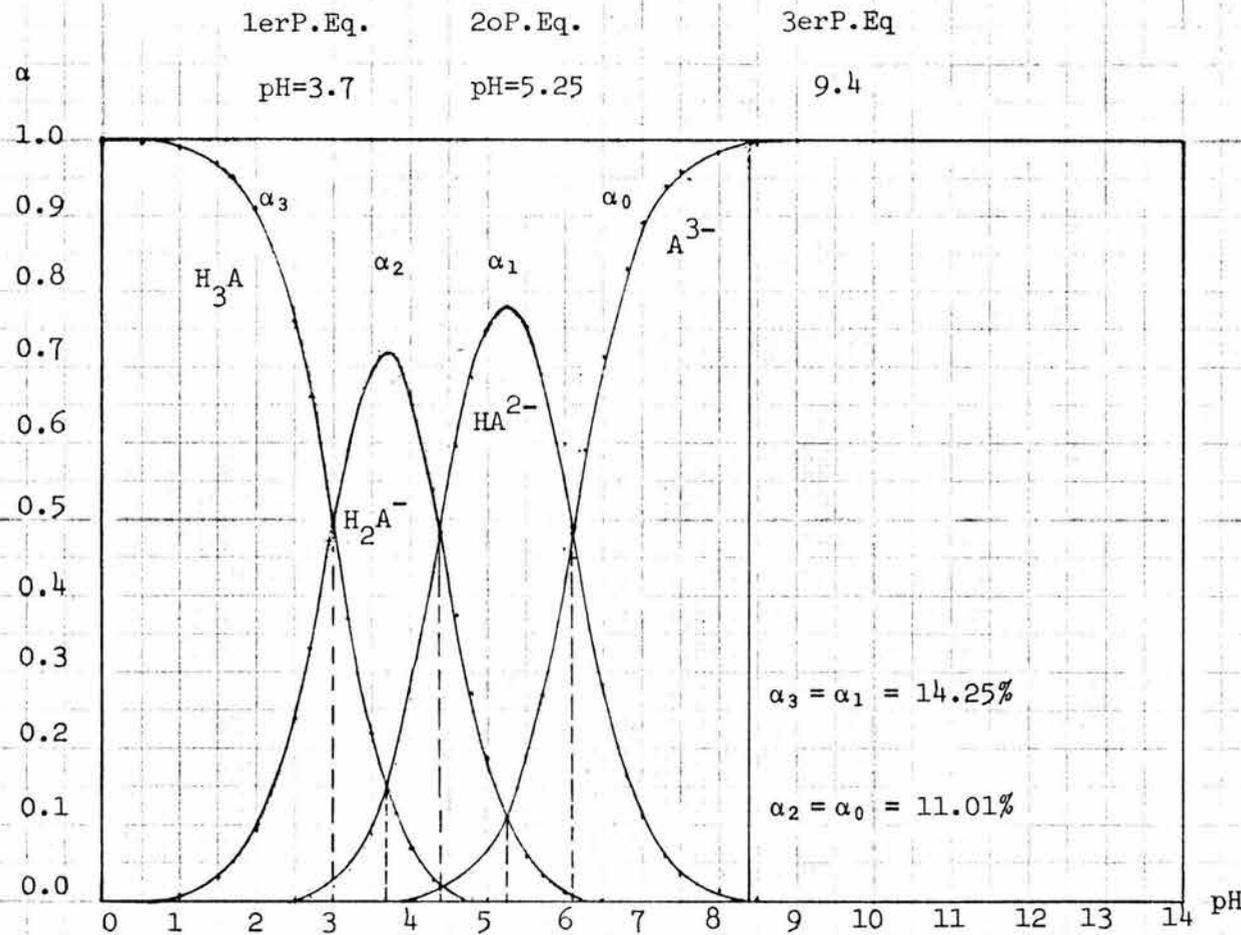


GRAFICO No 1.

$$\alpha_0 = \frac{[\text{A}^{3-}]}{C_{\text{H}_3\text{A}}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^{2-}]}{C_{\text{H}_3\text{A}}}$$

$C_{\text{H}_3\text{A}}$ = concentración analítica

$\text{pH}=\text{p}K_3$ $\text{pH}=\text{p}K_2$ $\text{pH}=\text{p}K_1$
 3.0 4.4 6.1

$$[\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{HA}^{2-}]$$

$$[\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}_2\text{A}^-] \quad [\text{HA}^{2-}] = [\text{A}^{3-}]$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{C_{\text{H}_3\text{A}}}$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{C_{\text{H}_3\text{A}}}$$

En el primer punto de equivalencia teórico, cuando $\text{pH} \approx 3.7$ se tiene:

	$2\text{H}_2\text{A}^-$	\leftrightarrow	HA^{2-}	+	H_3A
α	$\alpha_2 \approx 71.44\%$		$\alpha_1 = 14.25\%$		$\alpha_3 = 14.25\%$

En el segundo punto de equivalencia teórico, cuando $\text{pH} \approx 5.25$, se tiene:

	2HA^{2-}	\leftrightarrow	H_2A^-	+	A^{3-}
α	$\alpha_1 \approx 77.92\%$		$\alpha_2 = 11.01\%$		$\alpha_0 = 11.01\%$

α_3 en este momento es despreciable.

En cuanto al tercer punto de equivalencia teórico, cuando $\text{pH} \approx 9.4$ ($C_{\text{H}_3\text{A}} = 0.0504\text{M}$), la especie predominante es A^{3-} y su equilibrio principal es:



La $\alpha_0 \approx 100\%$, y la concentración de $[\text{HA}^{2-}] \approx [\text{OH}^-]$.

Los valores de α en los puntos de equivalencia y cuando $\text{pH} = \text{pK}_a$, se anotan en la tabla 2.1.

Los pH en los puntos de equivalencia se calcularon con las fórmulas sencillas que los alumnos utilizan:

TABLA 2.1

	VALOR DEL pH						
$\alpha\%$	INICIAL	pK_1	pK_2	pK_3	1er. P.eq.	2o. P.eq.	3er. P.eq.
	2.15	3.0	4.4	6.1	3.7	5.25	9.4
$\alpha_0\%$ (A^{3-})	7.83×10^{-6}	1.55×10^{-3}	.9687	49.51	0.06	11.01	99.95
$\alpha_1\%$ (HA^{2-})	0.07	1.95	48.55	49.51	14.25	77.92	0.05
$\alpha_2\%$ (H_2A^-)	12.38	49.02	48.55	0.99	71.44	11.01	5.01×10^{-7}
$\alpha_3\%$ (H_3A)	87.55	49.02	1.93	7.85×10^{-4}	14.25	0.06	1.99×10^{-13}

1er. Punto de equivalencia:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_3 + \text{pK}_2}{2} = \frac{3.0 + 4.4}{2} = 3.7$$

2do. Punto de equivalencia:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = \frac{6.1 + 4.4}{2} = 5.25$$

3er. Punto de equivalencia:

Se considerará que la concentración del ácido es 0.0504M y que no ha habido dilución.

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{pK}_1}{2} + \frac{1}{2} \log C_{\text{H}_3\text{A}}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{6.1}{2} + \frac{1}{2} \log 0.0504$$

$$\text{pH} \cong 9.4$$

Haciendo un análisis de las expresiones logarítmicas $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acido}]}$, se observa que las relaciones $\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acido}]}$; $\frac{[\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}]}$, $\frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]}$ y $\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]}$, para cada

valor de pH, coincide con los valores de α obtenidos, pero al hacer los cálculos por intervalos de pH para el trazo de la curva teórica, las consideraciones son del tipo siguiente:

(Ver página siguiente)

	H_3A	+	OH^-	\rightarrow	H_2A^-
Concentración inicial.	C_{H_3A}				
Se agrega			$x C_{H_3A}$		
Permanece para $0 < x < 1$	$C_{H_3A}(1 - x)$				$x C_{H_3A}$

Si el balance anterior se toma como base para el cálculo del pH en ese intervalo:

$$[H_3A] + [H_2A^-] = C_{H_3A}(1 - x) + x C_{H_3A} = C_{H_3A}$$

$$y \text{ pH} = pK_3 + \log \frac{[H_2A^-]}{[H_3A]}$$

$$\text{pH} = 3.0 + \log \frac{x C_{H_3A}}{C_{H_3A}(1 - x)}$$

$$\text{pH} = 3.0 + \log \frac{x}{1 - x}$$

En las inmediaciones de los puntos de equivalencia este razonamiento es falso, pues no se considera la existencia de las otras especies, por ejemplo a $\text{pH} = 3.6$, ligeramente menor que 3.7, correspondiente al primer punto de equivalencia, se tiene:

$$\alpha_3\%(H_3A) = 17.81$$

$$\alpha_2\%(H_2A^-) = 70.91$$

$$\alpha_1\%(HA^{2-}) = 11.24$$

$$\alpha_0\%(A^{3-}) = 0.04$$

y así:

$$C_{H_3A} = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]$$

$$C_{H_3A} = \alpha_3 C_{H_3A} + \alpha_2 C_{H_3A} + \alpha_1 C_{H_3A} + \alpha_0 C_{H_3A}$$

$$C_{H_3A} = .178 C_{H_3A} + .709 C_{H_3A} + .112 C_{H_3A} + .0004 C_{H_3A}$$

Por lo tanto, no es posible a este pH, despreciar el HA^{2-} , que representa el 11.24%.

Esta situación se presenta en todos aquellos casos en que los valores de pK_A son cercanos.

Conclusiones:

a) Siempre será correcto aplicar las ecuaciones:

$$pH = pK_A + \log \frac{[Base]}{[Acido]}$$

Cuando [Base] y [Acido] representan las concentraciones al equilibrio y no las aproximaciones en función de x, correspondientes a los balances estequiométricos.

b) Cuando los valores de pK_A de un poliacido son cercanos, la diferencia entre las concentraciones al equilibrio de las especies y las concentraciones calculadas como función de x o de V_B , se hace mayor; es así como se presentan incongruencias, tales como tener un pH antes del punto de equivalencia, mayor que el del punto de equivalencia, o un pH menor que éste, después del punto de equivalencia.

Lo anterior se puede ilustrar con el gráfico No. 3., trazado con las ecuaciones $\text{pH} = f(x)$ para cada tramo de pH, considerando solamente el ácido débil que se titula en ese rango y la base conjugada que se forma:

1er. Tramo.



Ecuación de la curva: $\text{pH} = \text{pK}_3 + \log \frac{x}{1-x}$

2o. Tramo.



Ecuación de la curva: $\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{x-1}{2-x}$

3er. Tramo.



Ecuación de la curva: $\text{pH} = \text{pK}_1 + \log \frac{x-2}{3-x}$

En el gráfico No. 2., se trazó la curva teórica de titulación, $\text{pH} = f(V_B)$, tomando en cuenta la dilución, y en el gráfico No. 3., se trazaron juntas la curva $\text{pH} = f(V_B)$ y las curvas $\text{pH} = f(x)$ por intervalos de pH. Se puede observar que coinciden, excepto en la vecindad de los puntos de equivalencia, y después del tercer punto de equivalencia. La diferencia en esta última parte, se debe a la dilución no considerada en las ecuaciones $\text{pH} = f(x)$.

CURVA TEORICA DE TITULACION POTENCIOMETRICA , DE 20 ml DE ACIDO CITRICO 0.0504 M , CON HIDROXIDO DE SODIO 0.0963 M . SE CONSIDERA LA DILUCION $pH=f(V_B)$

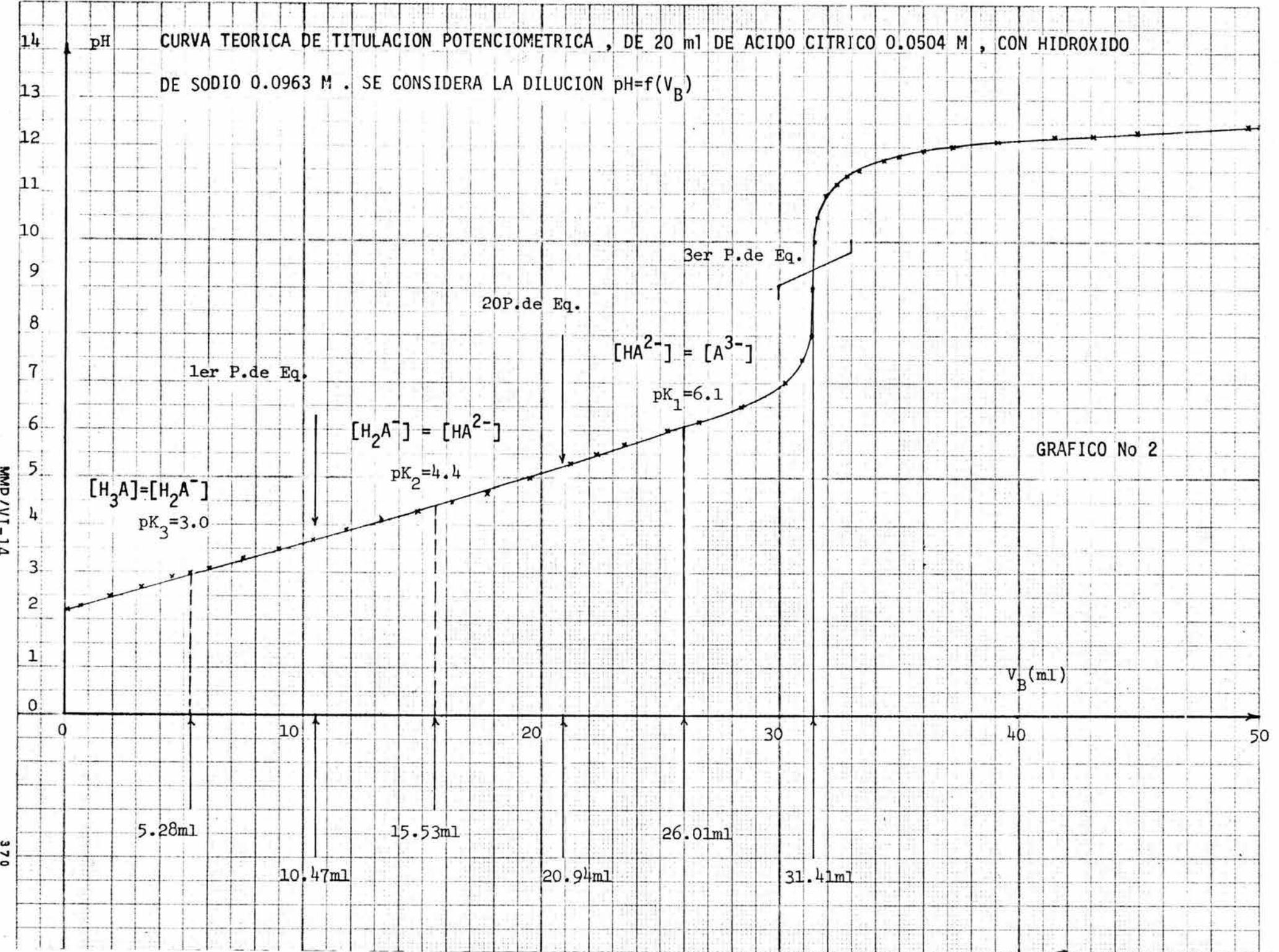
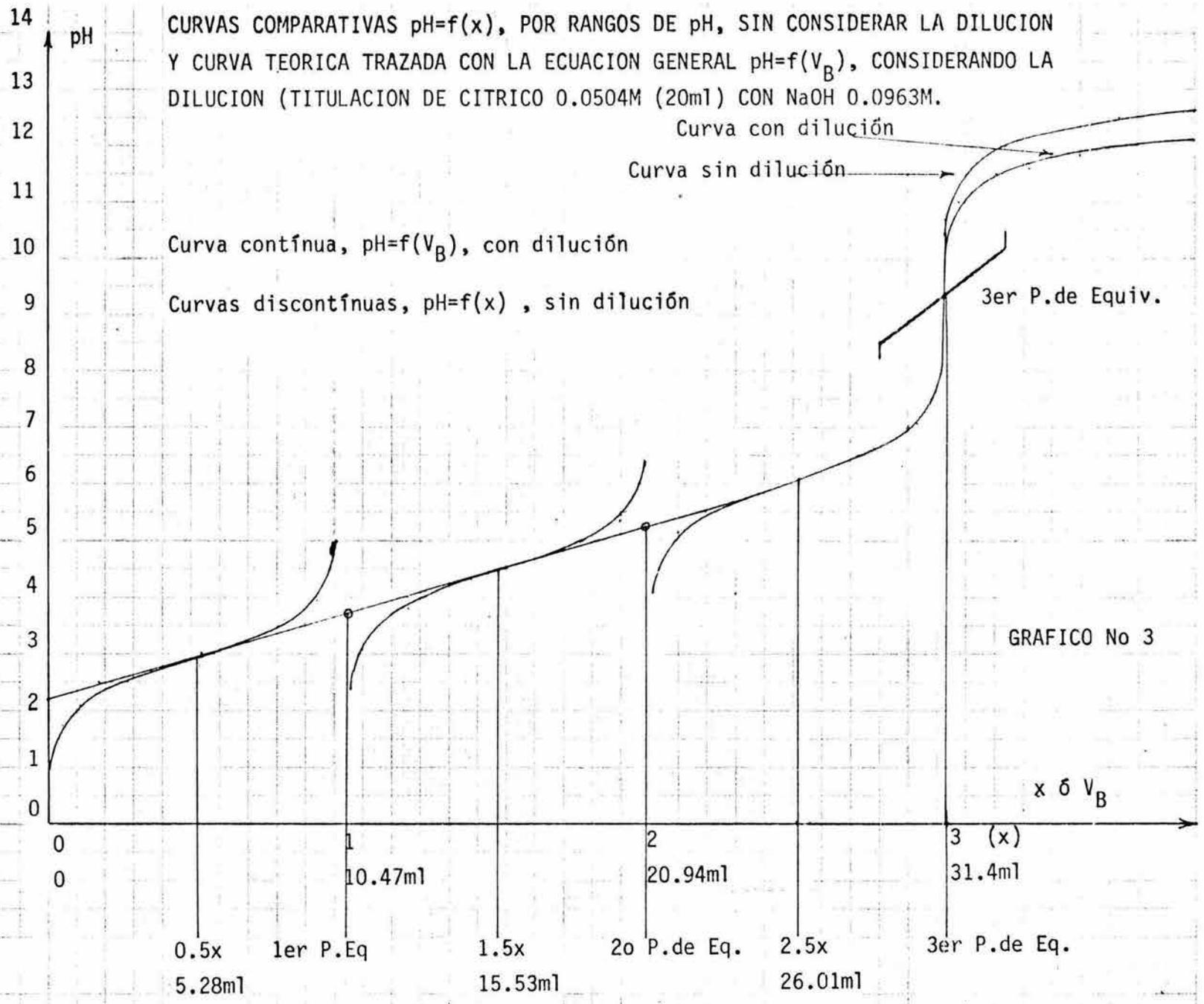


GRAFICO No 2

MMP/VI-1A

370

CURVAS COMPARATIVAS $pH=f(x)$, POR RANGOS DE pH , SIN CONSIDERAR LA DILUCION Y CURVA TEORICA TRAZADA CON LA ECUACION GENERAL $pH=f(V_B)$, CONSIDERANDO LA DILUCION (TITULACION DE CITRICO 0.0504M (20ml) CON NaOH 0.0963M.



MMP/VI-15

371

Como es evidente en las curvas trazadas, los dos primeros puntos de equivalencia no pueden ser determinados, en cambio el tercero sí puede serlo, ésto se debe a los saltos de pH:

Puntos de equivalencia	Δ pH
1o.	$4.4 - 3.0 = 1.4$
2o	$6.1 - 4.4 = 1.7$
3o	$12.4 - 6.1 = 6.3$

2.2 ESTUDIO DE LA CAPACIDAD AMORTIGUADORA, REGULADORA O BUFFER DEL ACIDO CITRICO.

Este estudio se hace con objeto de relacionar la capacidad amortiguadora, reguladora o buffer del ácido cítrico con la forma de la curva de titulación potenciométrica experimental que el alumno trazará en esta práctica.

2.2.1 CAPACIDAD AMORTIGUADORA, REGULADORA O BUFFER.

Consultar en las prácticas anteriores, lo que es una disolución amortiguadora, reguladora o buffer.

La capacidad de una disolución para regular el pH puede ser evaluada cuantitativamente por la variación del pH al agregarle a esa disolución ya sea un ácido fuerte, que se representará aquí por HX, o por una base fuerte que se representará por MOH.

Puesto que HX y MOH tienen sólo un H^+ y un OH^- respectivamente, las concentraciones podrán ser expresadas, en forma indistinta, en moles/litro o en equivalentes/litro.

Durante la titulación de un ácido o de una base, se adiciona como titulante una base o un ácido. El número de moles o de equivalentes de titulante, en este caso, base o ácido, cuando se ha agregado un volumen V_{MOH} ó V_{HX} , será:

$V_{\text{MOH}} C_{\text{MOH}} = \text{moles de base (equivalentes de base)}$

$V_{\text{HX}} C_{\text{HX}} = \text{moles de ácido (equivalentes de ácido)}$

C_{MOH} , concentración de la base titulante (mol/l ó eq/l)

C_{HX} , concentración del ácido titulante (mol/l ó eq/l)

La pendiente de la curva de titulación $\text{pH} = f(V)$ ó $\text{pH} = f(x)$, es proporcional a la capacidad de la disolución, sujeta a titulación, para regular el pH. Si la pendiente tiende a un mínimo, lo cual sucede en la vecindad del pK_A , la disolución tiene una capacidad reguladora que tiende a un máximo. Si la pendiente tiende a un máximo, lo que sucede en las cercanías del punto de equivalencia donde el pH varía rápidamente, la capacidad reguladora tiende a un mínimo.

Si a la disolución por titular se le agregan $V_{\text{MOH}} C_{\text{MOH}}$ moles o equivalentes de base, o $V_{\text{HX}} C_{\text{HX}}$ moles o equivalentes de ácido, estos reaccionan con ella, pero antes de reaccionar su concentración en la disolución sería:

$$\frac{V_{\text{MOH}} C_{\text{MOH}}}{V + V_{\text{MOH}}} = [\text{M}^+] = b \text{ (mol/l o eq/l)}$$

V = volumen inicial de sustrato

$$\frac{V_{\text{HX}} C_{\text{HX}}}{V + V_{\text{HX}}} = [\text{X}^-] = a \text{ (mol/l o eq/l)}$$

La capacidad de una disolución amortiguadora, reguladora o buffer, se define como: (*), (**)"el número de moles de ácido o base fuertes, necesarias para modificar el pH de un litro de disolución en una unidad"

(*)AYRES G.H. "Análisis Químico Cuantitativo" México Harla (1975) p-89

(**)DILTS V.R. "Analytical Chemistry. Methods of Separation. D. Van Nostrand Co. USA (1974) p -148

La capacidad amortiguadora se evalúa en forma matemática por el parámetro llamado "índice buffer", amortiguador o regulador, representado por la letra " β ". Aquí se utilizará "B", con objeto de no confundirla con las constantes de formación globales.

$$B = \frac{db}{dpH} = - \frac{da}{dpH}$$

db y da son los cambios en la concentración del ácido o de la base por unidad de pH.

En la titulación de un ácido con una base o viceversa, la pendiente de la curva de titulación está en relación inversa con la capacidad amortiguadora (*)

Para el cálculo de "B", se pueden utilizar las siguientes expresiones aproximadas: (*)

Para una disolución que
contiene un ácido débil
y su base conjugada

$$B \approx 2.3 \frac{(a)(b)}{(a)+(b)}$$

Para ácidos fuertes

$$B \approx 2.3 (a)$$

Para bases fuertes

$$B \approx 2.3 (b)$$

a = concentración de ácido (mol/l o eq/l)

b = concentración de base (mol/l o eq/l)

Antes de hacer el desarrollo para un ácido poliprótico (ácido cítrico) es necesario hacer una aclaración muy importante.

El índice buffer, amortiguador o regulador, B, está relacionado directamente con el inverso de la pendiente de la curva de titulación y, puesto que ésta es variable, el valor de "B" también lo será.

Esto significa por ejemplo que una disolución que es 0.1 M en un ácido HA y 0.1 M en su base conjugada A⁻, tendrá un cierto valor de B; pero, si a esta disolución, sin modificar su volumen, se le cambia el pH, las proporciones relativas de HA y A⁻ se modificarán y en consecuencia el valor de B.

Si el pH de la disolución se calcula por medio de la expresión logarítmica del equilibrio, se tendrá:

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{y puesto que } [\text{HA}] = [\text{A}^-] = 0.1 \text{ M} \quad , \quad \text{pH}_1 = \text{pK}_A$$

Al modificar el pH, por ejemplo mediante la adición de una base fuerte, la concentración de A⁻ será, [A⁻] + x, la "x" representa a una cierta cantidad en mol/l de HA que se transforma en A⁻

La concentración de HA, será en consecuencia [HA] - x y de esta forma se tendrá:

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-] + x}{[\text{HA}] - x}$$

como [A⁻] + x es mayor que [HA] - x, entonces, pH₂ > pK_A

De acuerdo a lo anterior, si pH₂ - pH₁ = 1 = Δ pH, y si se tomara en cuenta la definición de capacidad buffer, implicaría que x = B, lo cual es falso.

El índice buffer, amortiguador o regulador, B, está relacionado directamente con el inverso de la pendiente de la curva de titulación y, puesto que ésta es variable, el valor de "B" también lo será.

Esto significa por ejemplo que una disolución que es 0.1 M en un ácido HA y 0.1 M en su base conjugada A⁻, tendrá un cierto valor de B; pero, si a esta disolución, sin modificar su volumen, se le cambia el pH, las proporciones relativas de HA y A⁻ se modificarán y en consecuencia el valor de B.

Si el pH de la disolución se calcula por medio de la expresión logarítmica del equilibrio, se tendrá:

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

y puesto que $[\text{HA}] = [\text{A}^-] = 0.1 \text{ M}$, $\text{pH}_1 = \text{pK}_A$

Al modificar el pH, por ejemplo mediante la adición de una base fuerte, la concentración de A⁻ será, [A⁻] + x , la "x" representa a una cierta cantidad en mol/l de HA que se transforma en A⁻

La concentración de HA, será en consecuencia [HA] - x y de esta forma se tendrá:

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-] + x}{[\text{HA}] - x}$$

como [A⁻] + x es mayor que [HA] - x, entonces , $\text{pH}_2 > \text{pK}_A$

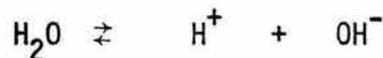
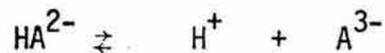
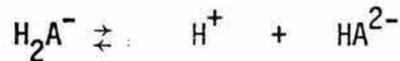
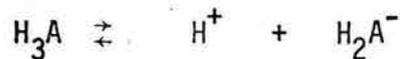
De acuerdo a lo anterior, si $\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 1 = \Delta \text{pH}$, y si se tomara en cuenta la definición de capacidad buffer, implicaría que $x = B$, lo cual es falso.

La "x", representa el número de moles (equivalentes) de base que se tuvieron que agregar por litro de solución para tener un cierto ΔpH , y estos incrementos son finitos, en consecuencia el cociente $\Delta \text{pH}/x$, NO es la pendiente de la curva de titulación, o sea no es el inverso del índice buffer "B".

"B" es un parámetro útil para evaluar la capacidad de una disolución para regular el pH, pero, NO SE PUEDE con él hacer cálculos estequiométricos para modificar el pH de disoluciones.

2.2.2 CAPACIDAD REGULADORA DEL ACIDO CITRICO

Si se consideran las ecuaciones de los equilibrios y disociaciones en una disolución de ácido cítrico, H_3A , a la que se le adiciona un ácido fuerte, HX, o una base fuerte MOH, se tiene:



De acuerdo con la electroneutralidad, se tiene:

$$[\text{H}^+] + [\text{M}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}] + [\text{X}^-]$$

$$[H^+] = [OH^-] + [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] + [X^-] - [M^+].$$

$$[M^+] = b = [OH^-] + [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] + [X^-] - [H^+].$$

y también,

$$b = [OH^-] + [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] + a - [H^+].$$

Si la disolución de ácido cítrico, originalmente se encuentra acidificada con HX, ácido fuerte y se empieza a agregar MOH, $[X^-] = a$, se mantiene constante, pero todas las demás especies sí varían su concentración al equilibrio, de esta forma, si se deriva la expresión siguiente, con respecto al pH:

$$b = [OH^-] + [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] + [X^-] - [H^+].$$

se tiene:

$$\frac{db}{dpH} = \frac{d[H_2A^-]}{dpH} + \frac{2d[HA^{2-}]}{dpH} + \frac{3d[A^{3-}]}{dpH} - \frac{d[H^+]}{dpH} + \frac{d[OH^-]}{dpH}$$

$$\frac{db}{dpH} = B = \text{Capacidad reguladora total.}$$

La capacidad reguladora total, está constituida por varias aportaciones, ellas son las capacidades reguladoras asociadas al ácido cítrico, al $[OH^-]$ y al $[H^+]$.

$$B_{H_3A} = \frac{d[H_2A^-]}{dpH} + \frac{2d[HA^{2-}]}{dpH} + \frac{3d[A^{3-}]}{dpH}$$

$$B_{OH^-} = \frac{d[OH^-]}{dpH}$$

$$B_{H^+} = - \frac{d[H^+]}{dpH}$$

Puesto que:

$$pH = -\log [H^+] = - \frac{1}{2.303} \ln [H^+]$$

y además:

$$dpH = - \frac{1}{2.303} d \ln [H^+]$$

y como:

$$d \ln [H^+] = \frac{d[H^+]}{[H^+]}$$

entonces:

$$dpH = - \frac{1}{2.303} \frac{d[H^+]}{[H^+]}$$

y:

$$\frac{db}{dpH} = - 2.303 [H^+] \frac{db}{d[H^+]}$$

como:

$$b = [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 2[A^{3-}] + [OH^-] + a - [H^+]$$

$$B = \frac{db}{dpH} = - 2.303 [H^+] \frac{d}{d[H^+]} ([H_2A^-] + 2[HA^{2-}]$$

$$+ 3[A^{3-}] + [OH^-] + a - [H^+])$$

Para derivar esta expresión, es necesario poner cada término en función de $[H^+]$. Para simplificar la expresión, que resultaría larga, se pueden calcular cada una de las aportaciones a la capacidad buffer total y hacer la representación gráfica tanto parcial como total.

Cálculo de B_{H^+} .

$$B_{H^+} = -2.303 [H^+] \frac{d}{d[H^+]} (-[H^+])$$

$$B_{H^+} = 2.303 [H^+] \text{ ----- (1)}$$

Cálculo de B_{OH^-} .

$$B_{OH^-} = -2.303 [H^+] \frac{d}{d[H^+]} ([OH^-])$$

$$B_{OH^-} = -2.303 [H^+] \frac{d}{d[H^+]} \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)$$

$$B_{OH^-} = 2.303 \frac{[H^+] K_w}{[H^+]^2}$$

$$B_{OH^-} = \frac{2.303 K_w}{[H^+]} \text{ ----- (2)}$$

Cálculo de B_{H_3A} .

$$B_{H_3A} = -2.303 [H^+] \frac{d}{d[H^+]} ([H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}])$$

Recuérdese que:

$$[H_2A^-] = \alpha_2 C_{H_3A}$$

$$[HA^{2-}] = \alpha_1 C_{H_3A}$$

$$[A^{3-}] = \alpha_0 C_{H_3A}$$

y además se considerará que :

$$B_{H_3A} = B_{H_2A^-} + B_{HA^{2-}} + B_{A^{3-}}$$

$$B_{H_2A^-} = -2.303[H^+] \frac{d}{d[H^+]} \left(\frac{C_{H_3A} [H^+]^{\beta_2}}{[H^+]^{\beta_3} + [H^+]^{\beta_2} + [H^+]^{\beta_1} + 1} \right)$$

$$B_{HA^{2-}} = -2.303 \times 2[H^+] \frac{d}{d[H^+]} \left(\frac{C_{H_3A} [H^+]^{\beta_1}}{[H^+]^{\beta_3} + [H^+]^{\beta_2} + [H^+]^{\beta_1} + 1} \right)$$

$$B_{A^{3-}} = -2.303 \times 3[H^+] \frac{d}{d[H^+]} \left(\frac{C_{H_3A}}{[H^+]^{\beta_3} + [H^+]^{\beta_2} + [H^+]^{\beta_1} + 1} \right)$$

Notas:

-No se tomará en cuenta la dilución, así $C_{H_3A} = 0.0504M =$ constante. Este valor se obtuvo en la titulación del ácido cítrico.

$$[H^+]^{\beta_3} + [H^+]^{\beta_2} + [H^+]^{\beta_1} + 1 = D \quad y$$

$$\beta_3 = 10^{13.5}, \quad \beta_2 = 10^{10.5} \quad y \quad \beta_1 = 10^{6.1}$$

$$y \text{ además } D' = 3\beta_3[H^+]^2 + 2\beta_2[H^+] + \beta_1$$

Cálculo de $B_{H_2A^-}$.

$$B_{H_2A^-} = -2.303[H^+] \left[\frac{2D\beta_2 C_{H_3A} [H^+] - C_{H_3A} \beta_2 [H^+]^2 D'}{D^2} \right]$$

$$B_{H_2A^-} = \frac{-2.303[H^+]^2 C_{H_3A} \beta_2}{D^2} (2D - [H^+] D') \quad (3)$$

Cálculo de $B_{HA^{2-}}$.

$$B_{HA^{2-}} = -2.303 \times 2 [H^+] \left[\frac{D C_{H_3A} \beta_1 - C_{H_3A} \beta_1 [H^+] D'}{D^2} \right]$$

$$B_{HA^{2-}} = \frac{-2.303 \times 2 [H^+] C_{H_3A} \beta_1}{D^2} (D - [H^+] D') \quad (4)$$

Cálculo de $B_{A^{3-}}$.

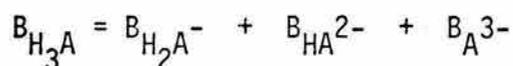
$$B_{A^{3-}} = -2.303 \times 3 [H^+] \left[\frac{-C_{H_3A} D'}{D^2} \right]$$

$$B_{A^{3-}} = \frac{+2.303 \times 3 [H^+] C_{H_3A} D'}{D^2} \quad (5)$$

De esta manera se tiene:

$$B_{H^+} = 2.303 [H^+] \quad (1)$$

$$B_{OH^-} = \frac{2.303 K_w}{[H^+]} \quad (2)$$



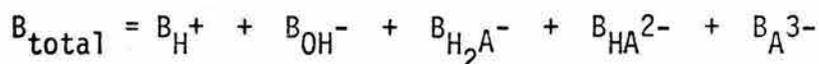
$$B_{H_2A^-} = \frac{2.303 \times C_{H_3A} \beta_2 [H^+]}{D^2} (D' [H^+] - D) \text{ ----(3)}$$

$$B_{HA^{2-}} = \frac{2.303 \times C_{H_3A} \beta_1 \times 2 [H^+]}{D^2} (D' [H^+] - D) \text{ ----(4)}$$

$$B_{A^{3-}} = \frac{2.303 \times C_{H_3A} \times 3 [H^+] D'}{D^2} \text{ -----(5)}$$

Si se asignan valores a $[H^+]$, se obtienen los de cada una de las B.

Con estos valores se trazó el gráfico No. 5. El gráfico No. 6., se trazó con la ecuación:



2.2.3. Conclusiones.

Si se trazan en un mismo gráfico, como en el No. 7., la curva de titulación y la capacidad reguladora, se observa que:

- La capacidad reguladora tiene sus valores mínimos en los puntos correspondientes a los de equivalencia, pH = 3.7, 5.25 y 9.4, en el punto inicial de la titulación, pH \approx 2.2 y de pH \approx 8.0 a pH \approx 10.5, que es la zona de pendiente máxima en la curva de titulación.

B(Capacidad reguladora)

CAPACIDAD REGULADORA DEL ACIDO CITRICO 0.0504M COMO FUNCION DEL pH. CONTRIBUCION A LA CAPACIDAD REGULADORA TOTAL DE CADA UNA DE LAS ESPECIES PRESENTES.

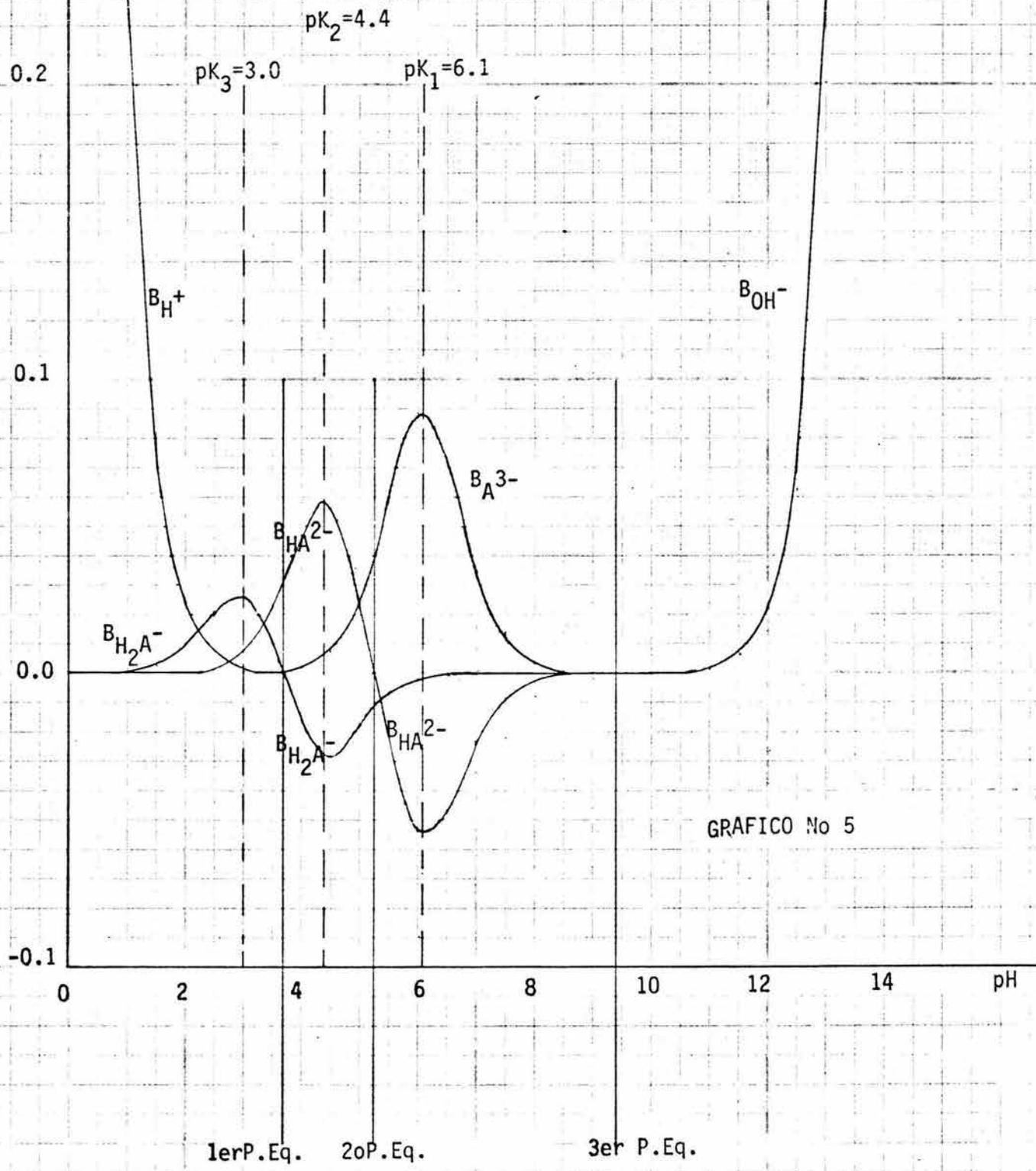


GRAFICO No 5

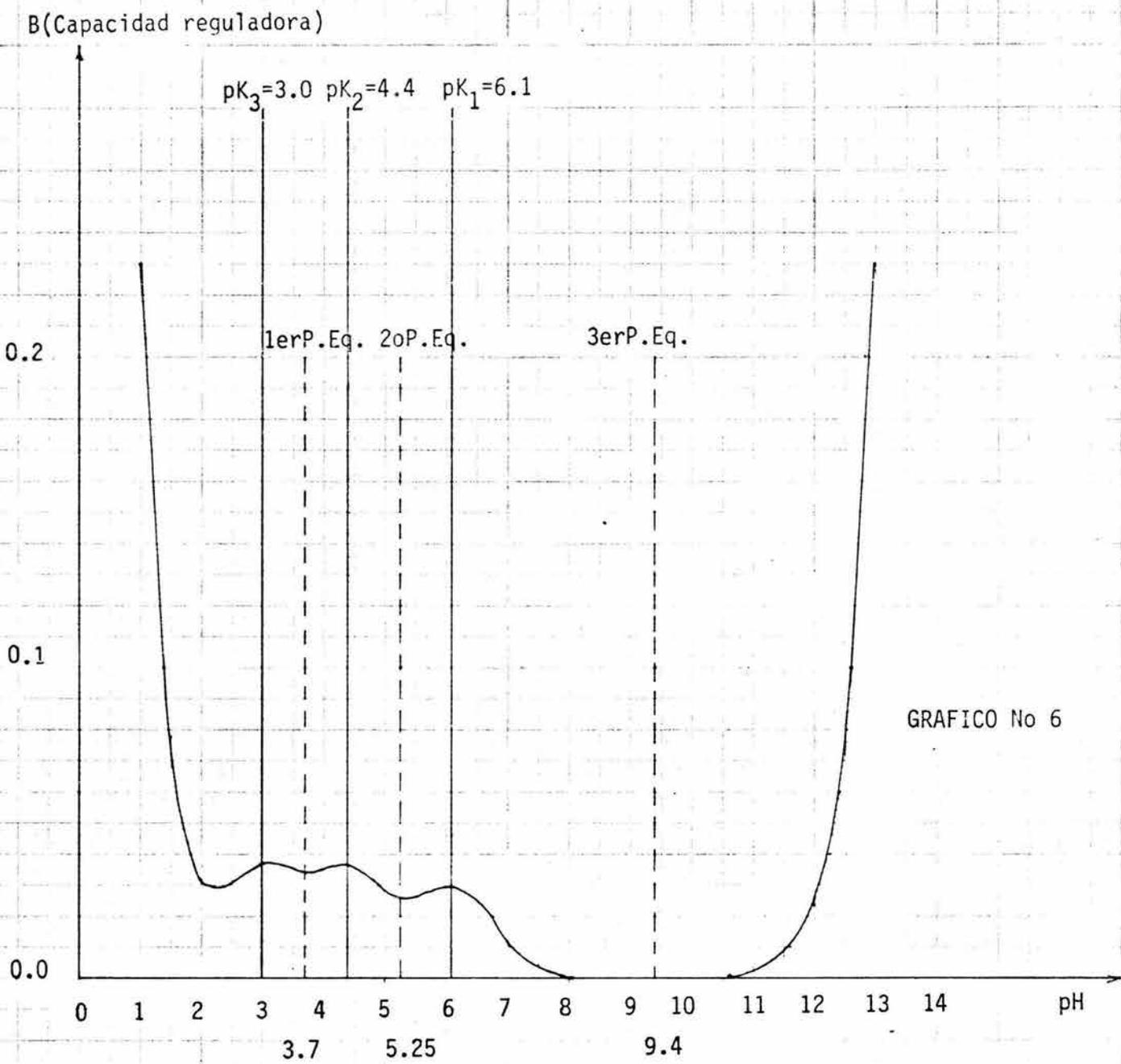


GRAFICO No 6

CAPACIDAD REGULADORA DE UNA DISOLUCION DE ACIDO CITRICO 0.0504 M
 EN FUNCION DEL pH

CAPACIDAD REGULADORA = $f(\text{pH})$

pH

14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

pH

CURVA TEORICA DE TITULACION DE 20 ml DE
ACIDO CITRICO 0.0504M CON NaOH 0.0963
 $\text{pH} = f(V_B)$. SE CONSIDERA LA DILUCION

3er P. Eq. $\text{pH}=9.4$

$\text{pK}_1=6.1$

2o P. de Eq., $\text{pH}=5.25$

$\text{pK}_2=4.4$

1er P. Eq., $\text{pH}=3.7$

$\text{pK}_3=3.0$

GRAFICO No 7

MMP/VI-27

0.2

0.1

0

0

20

40

$V_B(\text{ml})$

B(Cap.Reguladora)

383

- Para pH menores que 2.5, la capacidad reguladora aumentaría, lo que sería debido a la presencia del ácido fuerte, responsable de la disminución del pH.
- Para pH mayor que 10.5, la capacidad reguladora aumenta, lo que se debería a la presencia de la base fuerte, responsable del aumento del pH.
- Los valores máximos de pH, comprendidos entre $\text{pH} = 2.5$ y 10.5 , corresponden a los pK_A , lo que es lógico, ya que en esos pH se tienen las disoluciones reguladoras de las diferentes especies del ácido cítrico.
- La capacidad reguladora total "B", entre $\text{pH} = \text{pK}_1$ y $\text{pH} = \text{pK}_3$, varía poco, por lo que el ácido cítrico puede actuar como un buen regulador del pH entre esos valores. Lo anterior se debe a la existencia de los equilibrios entre las especies del ácido cítrico y sus pK_A cercanos.
- Las concentraciones de las especies a diferentes valores de B, se pueden consultar en los diagramas, logarítmico, o de $\alpha = f(\text{pH})$.

3.0 INDICACIONES GENERALES

3.1. a 3.4. Consultar el manual del alumno.

3.3. Normas de seguridad: Consultar el manual del maestro de la práctica No. 1.

4.0 REQUISITOS

4.1. Consultar el manual del alumno.

5.0 PROBLEMA

Consultar el manual del alumno.

El problema que se presenta al estudiante, en esta práctica, es la identificación del tipo de ácido titulado por medio de la comparación de las curvas de titulación teóricas-para diferentes tipos de ácidos- con la experimental. Para lograr lo anterior, se debe entregar al alumno una disolución de un ácido triprótico, en este caso el cítrico, con una concentración del orden de las disoluciones patrón, por lo que se seleccionó: ácido cítrico 0.05 M.

Las curvas teóricas pueden ser trazadas con la ecuación general, si para estos momentos el alumno la domina, o con las ecuaciones por intervalos de pH.

6.0 HIPOTESIS

El proporcionar las hipótesis a los alumnos puede ser cuestionable, pero si este planteamiento se deja abierto al estudiante, es posible que no se alcancen todos los objetivos. Sin embargo, si después de probar la práctica con un grupo de alumnos, se ve que es preferible que ellos lo hagan, esta parte se modificaría.

7.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1. MATERIAL

Consultar el manual del alumno.

7.2. SUSTANCIAS

El ácido desconocido para el alumno será el ácido cítrico. Se recomienda se prepare una disolución acuosa 0.05M, de esta forma, el volumen de NaOH \cong 0.1M (disolución patrón), será de 40 ml, para terminar el trazo de la curva.

7.3. TECNICA

Consultar el manual del alumno.

8.0 REGISTRO Y ORGANIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Consultar el manual del alumno.

- 8.1. Trazar en papel milimetrado la curva experimental $\text{pH} = f(V_B)$, donde V_B = volumen de disolución patrón agregada.

Consultar gráfico No. 8.

- 8.2. Siguiendo la hipótesis 6.1., considerar el ácido desconocido como un ácido monoprótico fuerte.

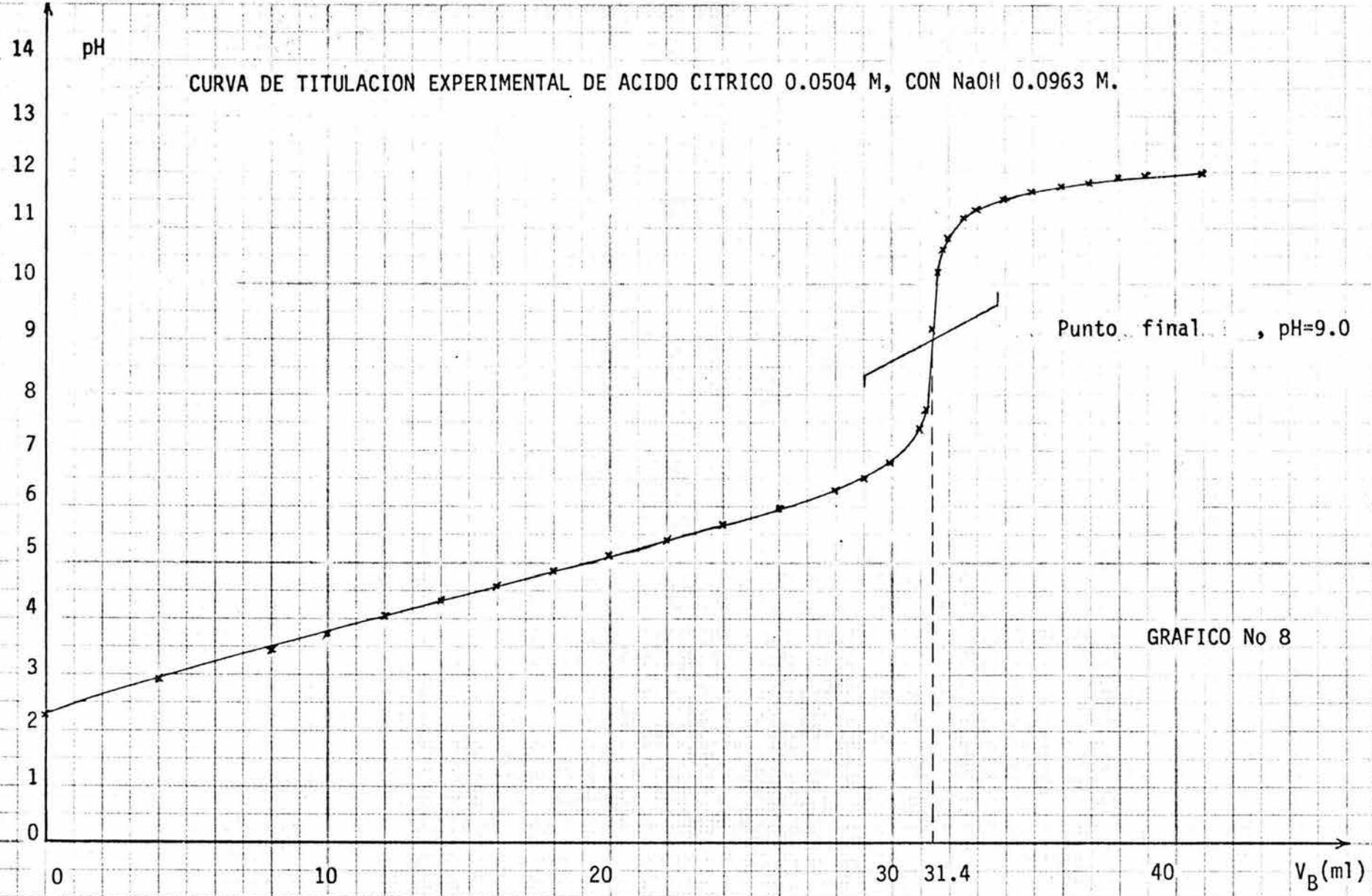
Consultar gráfico No. 9.

- 8.2.1. Calcular la molaridad del ácido desconocido.

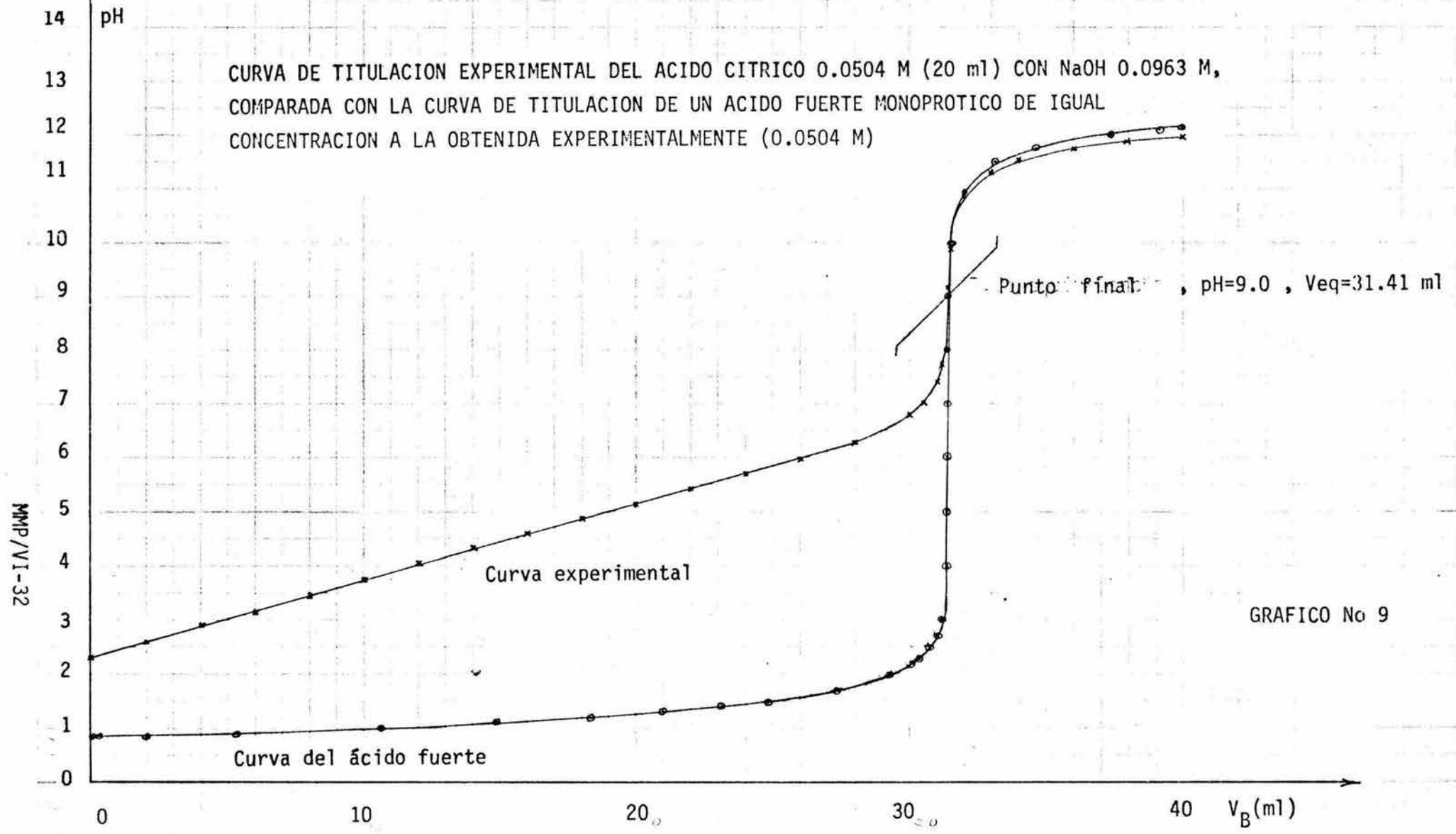
Para poder hacer este cálculo, es necesario primero localizar el punto de equivalencia, lo que se hizo en el gráfico No. 10. El valor obtenido fué de $V_B(\text{P. Equiv.}) = 31.4 \text{ ml.}$, y el $\text{pH} = 9$.

MMP/VI-31

387



CURVA DE TITULACION EXPERIMENTAL DEL ACIDO CITRICO 0.0504 M (20 ml) CON NaOH 0.0963 M, COMPARADA CON LA CURVA DE TITULACION DE UN ACIDO FUERTE MONOPROTICO DE IGUAL CONCENTRACION A LA OBTENIDA EXPERIMENTALMENTE (0.0504 M)



Punto final , pH=9.0 , $V_{eq}=31.41$ ml

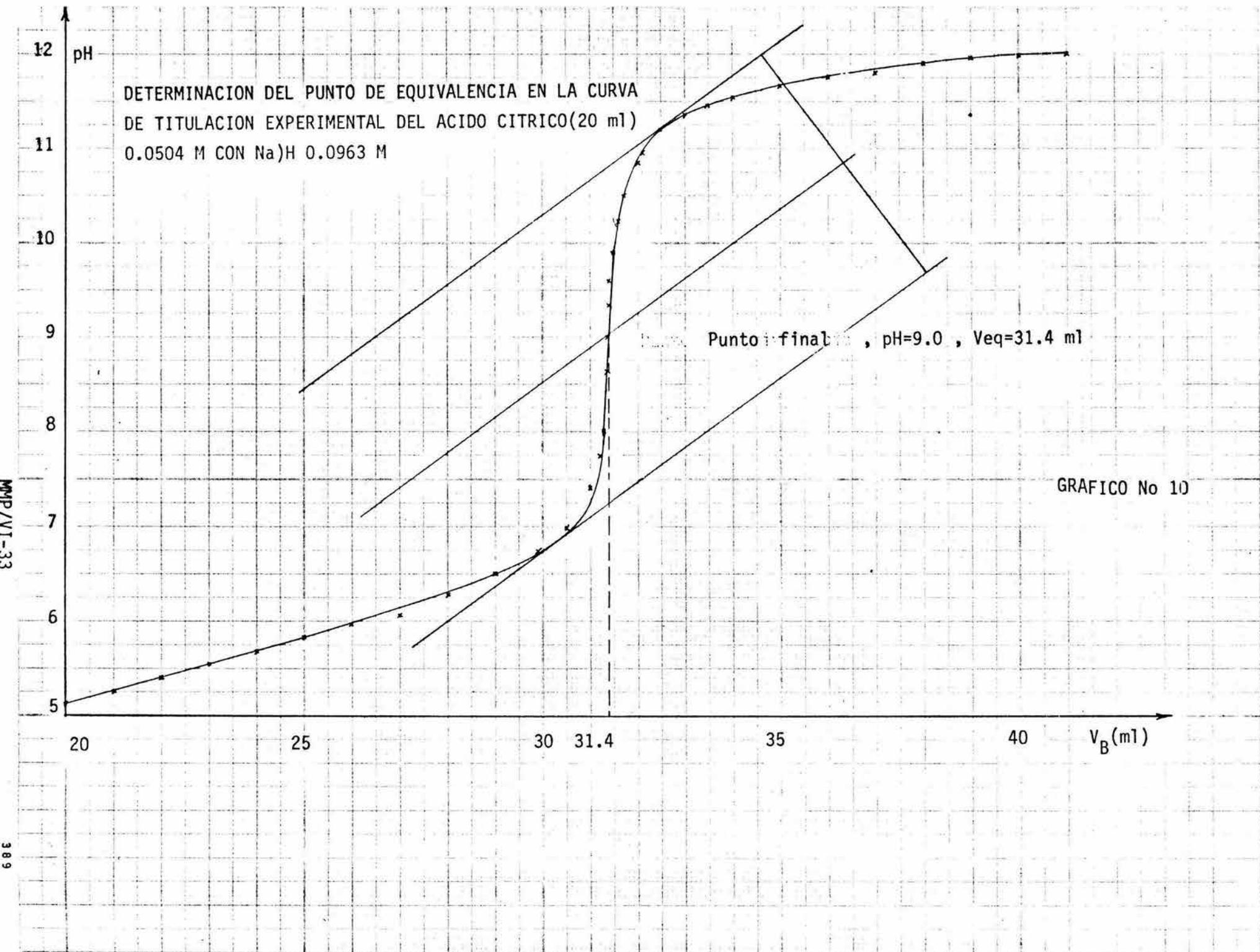
Curva experimental

Curva del ácido fuerte

GRAFICO No 9

MMP/VI-32

388



Con el valor del V_B (P. Equiv.), es posible calcular:

$$C_A = \frac{C_B V_B (\text{P. Equiv.})}{V_A}$$

$$V_A = 20 \text{ ml.}$$

$$V_B (\text{P. Equiv.}) = 31.4 \text{ ml.}$$

$$C_B = 0.0963\text{M (NaOH)} \quad \text{y} \quad C_A = 0.1512\text{M}$$

8.2.2. Trazar en papel milimetrado la curva teórica de titulación $\text{pH} = f(V_B)$, tomando en cuenta la dilución del ácido desconocido, supuestamente monoprótico fuerte.

Consultar el gráfico No. 9., y la tabla 8.2.2.1., donde se encuentran las ecuaciones para trazar la curva teórica.

8.3. Siguiendo la hipótesis 6.2., considerar el ácido desconocido como monoprótico débil.

8.3.1. Calcular la molaridad del ácido desconocido.

Para hacer este cálculo, se utilizará el valor de V_B (P. Equiv.) = 31.4 ml., obtenido de la curva experimental:

$$C_A = \frac{C_B \times V_B (\text{P. Equiv.})}{V_A}$$

C_A = concentración inicial del ácido monoprótico débil.

TABLA 8.2.2.1.

ECUACIONES PARA EL TRAZO DE LA CURVA DE TITULACION DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE.

ECUACION GENERAL

$$V_B = \frac{V_A(10^{-pKw} - 10^{-2pH} + 10^{-pH} \times C_A)}{10^{-2pH} + C_B \times 10^{-pH} - 10^{-pKw}}$$

Ecuaciones por intervalos
de V_B .

pH

Inicial $V_B = 0$

$$-\log C_A = -\log 0.1512 = 0.82$$

Antes del punto de
equivalencia.

$$0 < V_B < V_B(P.eq.)$$

$$-\log \frac{0.1512V_A - V_B \times C_B}{V_A + V_B} = \log \frac{0.1512 \times 20 - 0.0963 V_B}{V_B + 20}$$

Punto de equivalencia

$$V_B = V_B(P.eq.) = 31.4 \text{ ml.}$$

$$\text{pH} = 7.0$$

Después del punto de equi-
valencia, $V_B > V_B(P.eq.)$.

$$14 + \log \frac{C_B[V_B - V_B(P.eq.)]}{V_A + V_B} = 14 + \log \frac{.0963 (V_B - 31.4)}{20 + V_B}$$

$$C_B = 0.0963M \text{ (NaOH)}$$

$$V_A = 20 \text{ ml.}$$

$$C_A = \frac{0.0963 \times 31.4}{20} = 0.1512M$$

- 8.3.2. Evaluar el pK_A por medio de la curva experimental.

Si se trata de un ácido monoprótico débil, el pK_A se encuentra a media neutralización, es decir, para un $V_B = \frac{31.4}{2} = 15.7 \text{ ml.}$, en la curva experimental. Para este volumen, se encuentra un $pH = 4.6$.

Consultar el gráfico No. 11., y la tabla 8.3.2.1., en la cual se encuentran las ecuaciones para el trazo de la curva, por intervalos de V_B , y la ecuación general. En las dos formas se considera la dilución.

- 8.4. Siguiendo la hipótesis 6.4., considerar el ácido desconocido como un ácido diprótico con dos acideces débiles.

- 8.4.1. Calcular la molaridad.

De acuerdo al valor de V_B (P. Equiv.) = 31.4 ml., y puesto que para este V_B , supuestamente se han neutralizado dos protones, la molaridad es:

$$C_A = \frac{C_B V_B \text{ (P. Equiv.)}}{2V_A}$$

$$C_A = \frac{0.0963 \times 31.4}{2 \times 20} = 0.0756M$$

MMB/VI-37

393

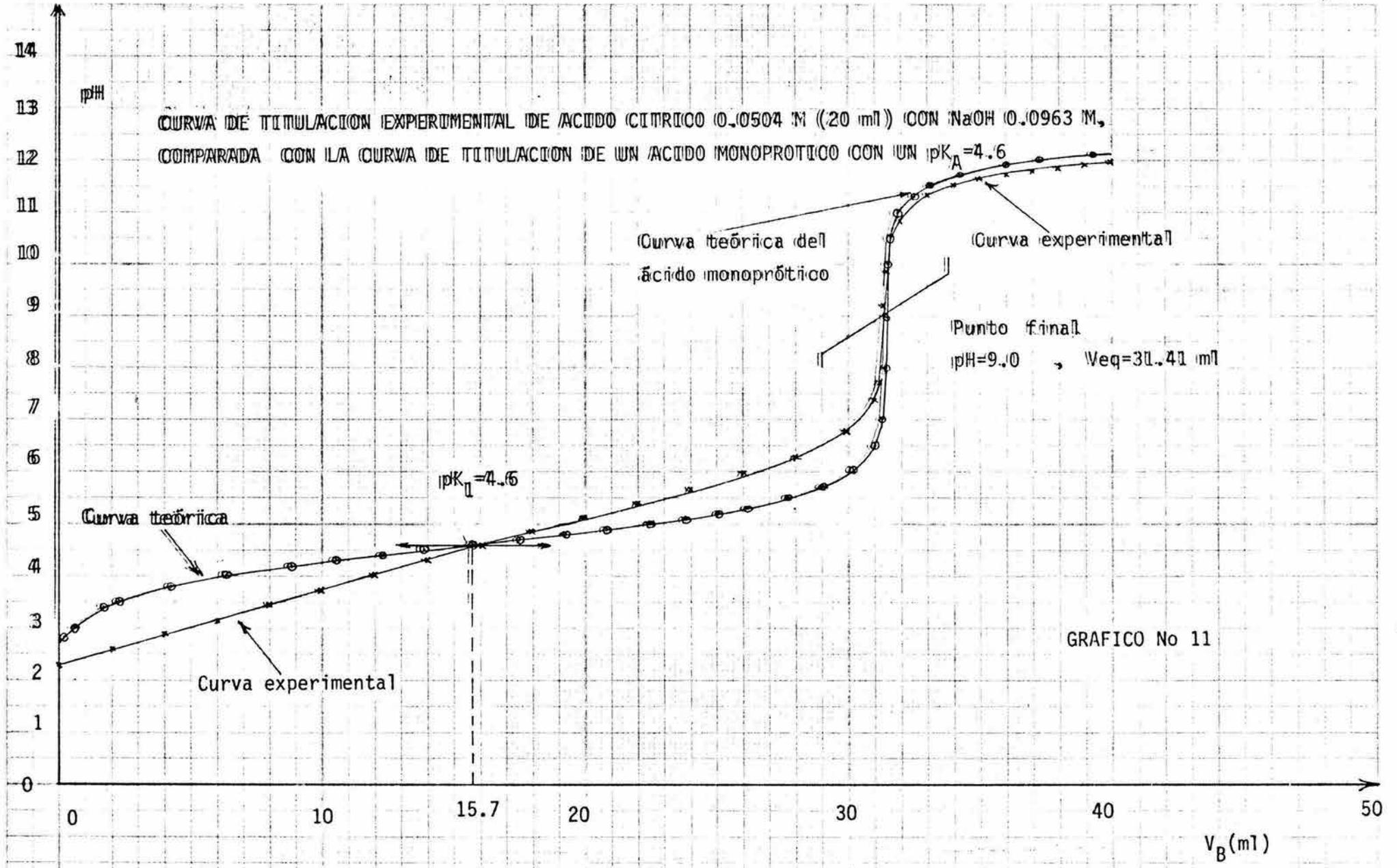


TABLA 8.3.2.1.

ECUACIONES PARA EL TRAZO DE LA CURVA DE TITULACION DE ACIDO MONOPROTICO DEBIL CON BASE FUERTE.

ECUACION GENERAL

$$\frac{V_A (10^{\text{pH}-\text{pK}_w} - 10^{-\text{pH}} + \frac{C_A}{1 + 10^{\text{pK}_A-\text{pH}}})}{C_B + 10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH}-\text{pK}_w}}$$

Ecuaciones por intervalos
de V_B .

pH

Inicial $V_B = 0$

$$\frac{1}{2}\text{pK}_A - \frac{1}{2}\log C_A = \frac{4.6}{2} - \frac{1}{2}\log 0.1512 = 1.86$$

Antes del punto de equivalencia $0 < V_B < V_B(\text{P.eq.})$.

$$\text{pK}_A + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} = 4.6 + \log \frac{0.0963 V_B}{0.1512 \times 20 - 0.0963 V_B}$$

Punto de equivalencia
 $V_B = V_B(\text{P. eq.}) = 31.4 \text{ ml.}$

$$7 + \frac{\text{pK}_A}{2} + \frac{1}{2}\log C_A = 7 + \frac{4.6}{2} + \frac{1}{2}\log 0.1512 = 8.89$$

Después del punto de equivalencia $V_B > 31.4$

$$14 + \log \frac{C_B V_B - C_B V_B(\text{P.eq.})}{V_A + V_B} = 14 + \log \frac{0.0963 V_B - 0.0963 \times 31.4}{20 + V_B}$$

8.4.2. Evaluar los valores de pK_A por medio de la curva experimental.

Como supuestamente existen dos puntos de equivalencia, uno está a 31.4 ml. y otro a $\frac{31.4}{2} = 15.7$ ml., y los pK_A , estarán pK_1 a $\frac{31.4 \times 3}{4} = 23.55$ ml. y pK_2 a $\frac{31.4 \times 1}{4} = 7.85$ ml.

En el gráfico No. 8., se encuentra que:

V_B	pH
7.85	3.45 (pK_2)
15.70	4.6 (1er. P. Equiv.)
23.55	5.6 (pK_1)
31.40	9.0 (2o. P. Equiv.)

8.4.3. Trazar en papel milimetrado la curva de titulación $pH = f(V_B)$.

Consultar el gráfico No. 12. y la tabla 8.4.3.1., en la cual se encuentran las ecuaciones para trazar las curvas.

8.5. Siguiendo la hipótesis 6.4., considerar el ácido desconocido como un ácido triprótico con 3 acideces débiles:

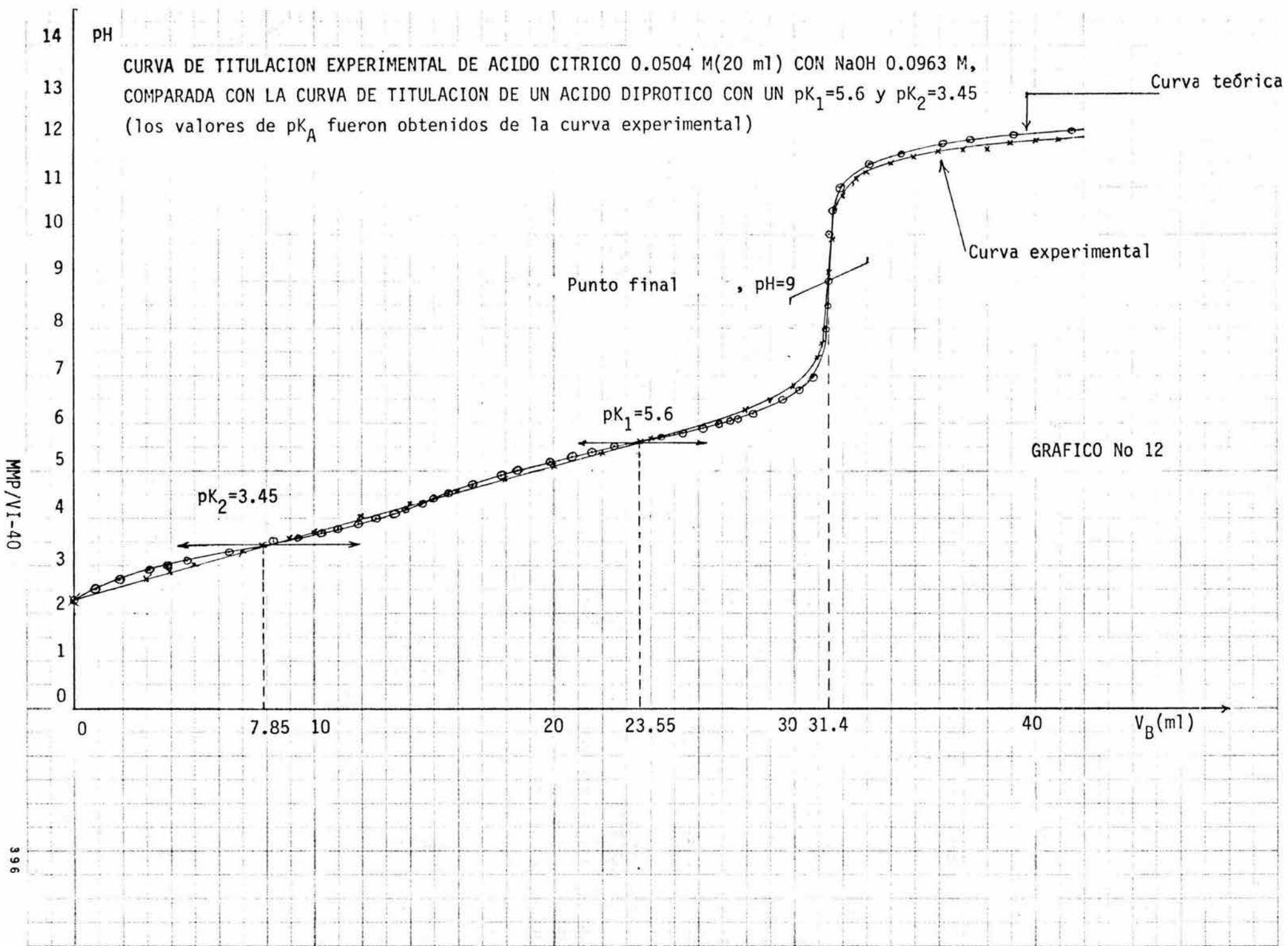


TABLA 8.4.3.1.

ECUACIONES PARA EL TRAZO DE LA CURVA DE TITULACION DE ACIDO DIPROTICO DEBIL CON BASE FUERTE.

ECUACION GENERAL

$$V_B = \frac{V_A \left[\frac{C_A (2 + 10^{pK_1 - pH})}{10^{pK_1 - pK_2 - 2pH} + 10^{pK_1 - pH} + 1} + 10^{pH - pK_w} - 10^{-pH} \right]}{C_B - 10^{pH - pK_w} + 10^{-pH}}$$

Ecuaciones por intervalos de V_B

pH

Inicial $V_B = 0$

$$\frac{pK_2}{2} - \frac{1}{2} \log C_A = \frac{3.45}{2} - \frac{1}{2} \log 0.0756 = 2.29$$

Antes del primer punto de equivalencia, $0 < V_B < V_B(1er.P.eq.)$.

$$pK_2 + \log \frac{C_B V_B}{V_A C_A - C_B V_B} = 3.45 + \log \frac{0.0963 V_B}{20 \times 0.0756 - 0.0963 V_B}$$

1er. P. eq. $V_B = V_B(1er.P.eq.) = 15.7$ ml.

$$\frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{3.45 + 5.60}{2} = 4.53$$

Después del 1er. P.eq. y antes del 2o. P.eq. :

$V_B(1er.Peq) < V_B < V_B(2o.Peq)$

$$pK_1 + \log \frac{C_B [V_B - V_B(1er.Peq)]}{V_A C_A - C_B [V_B - V_B(1er.Peq)]} = 5.6 + \log \frac{0.0963 (V_B - 15.7)}{20 \times 0.0756 - 0.0963 (V_B - 15.7)}$$

2o. P. eq. $V_B = V_B(2o.P.eq.) = 31.4$ ml.

$$7 + \frac{pK_1}{2} + \frac{1}{2} \log \frac{C_A}{V_A + V_B(2o.P.eq.)} = 7 + \frac{5.6}{2} + \frac{1}{2} \log \frac{0.0756 \times 20}{20 + 31.4} = 9.03$$

$V_B > V_B(2o.P.eq.)$.

$$14 + \log \frac{C_B [V_B - V_B(2o.P.eq.)]}{V_A + V_B} = 14 + \log \frac{0.0963 (V_B - 31.4)}{20 + V_B}$$

MMP/VI-41

397

8.5.1. Calcular la molaridad del ácido desconocido.

De acuerdo al valor de V_B (P. Equiv.) = 31.4 ml., y puesto que para este V_B , supuestamente se han neutralizado tres protones, la molaridad es:

$$C_A = \frac{C_B V_B (\text{P. eq})}{3V_A}$$

$$C_A = \frac{0.0963 \times 31.4}{3 \times 20} = 0.0504M$$

8.5.2. Evaluar los pK_A por medio de la curva experimental.

Como supuestamente existen tres puntos de equivalencia, uno está a 31.4 ml. y otro a $\frac{31.4}{3} = 10.47$ ml. y otro a $\frac{31.4}{3} \times 2 = 20.93$ ml., y los pK_A , estarán, pK_1 a $\frac{31.4 \times 5}{6} = 26.2$ ml., pK_2 a $\frac{31.4 \times 3}{6} = 15.7$ ml., y pK_3 a $\frac{31.4 \times 1}{6} = 5.27$ ml.

En el gráfico No. 8., se encuentra que:

V_B	pH
5.27	3.08 (pK_3)
10.47	3.9 (1er. P. eq)
15.70	4.6 (pK_2)
20.93	5.25 (2o. P. eq.)

TABLA 8.5.3.1.

ECUACIONES PARA EL TRAZO DE LA CURVA DE TITULACION DE UN ACIDO TRIPROTICO DEBIL CON BASE FUERTE.

ECUACION GENERAL

$$V_B = \frac{V_A \left[\frac{C_A (3 + 2 \times 10^{pK_1 - pH} + 10^{pK_1 + pK_2 - 2pH})}{10^{pK_1 + pK_2 + pK_3 - 3pH} + 10^{pK_1 - pK_2 - 2pH} + 10^{pK_1 - pH} + 1} + 10^{pH - pK_w} - 10^{-pH} \right]}{C_B - 10^{pH - pK_w} + 10^{-pH}}$$

Ecuaciones por intervalos de V_B

pH

Inicial $V_B = 0$ $\frac{1}{2}pK_3 - \frac{1}{2}\log C_A = \frac{3.08}{2} - \frac{1}{2}\log 0.0504 = 2.19$

Antes del 1er. P.eq.
 $0 < V_B < V_B(1er.P.eq)$ $pK_3 + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} = 3.08 + \log \frac{0.0963 V_B}{20 \times 0.0504 - 0.0963 V_B}$

1er.P.eq. $V_B = V_B(1er.P.eq) = 10.47 \text{ ml}$ $\frac{pK_3 + pK_2}{2} = \frac{3.08 + 4.60}{2} = 3.84$

Antes del 2o.P.eq.
 $V_B(1er.P.eq) < V_B < V_B(2o.P.eq)$ $pK_2 + \log \frac{C_B [V_B - V_B(1er.P.eq)]}{C_A V_A - C_B [V_B - V_B(1er.P.eq)]} = 4.60 + \log \frac{0.0963 (V_B - 10.47)}{20 \times 0.0504 - 0.963(V_B - 10.47)}$

2o P. eq. $V_B = V_B(2o.P.eq) = 20.93 \text{ ml}$ $\frac{pK_2 + pK_1}{2} = \frac{4.60 + 6.0}{2} = 5.3$

Antes del 3er. P.eq.
 $V_B(2o.P.eq) < V_B < V_B(3er.P.eq)$ $pK_1 + \log \frac{C_B [V_B - V_B(2o.P.eq)]}{C_A V_A - C_B [V_B - V_B(2o.P.eq)]} = 6.0 + \log \frac{0.0963 (V_B - 20.93)}{0.0504 \times 20 - 0.963(V_B - 20.93)}$

3er.P.eq. $V_B = V_B(3er.P.eq) = 31.4 \text{ ml}$ $7 + \frac{pK_1}{2} + \frac{1}{2}\log \frac{C_A V_A}{V_A + V_B(3er.P.eq)} = 7 + \frac{6}{2} + \frac{1}{2}\log \frac{0.0504 \times 20}{20 + 31.4} = 9.15$

Continúa

Después del 3er.P.eq.

$V_B' > V_B(3er.P.eq).$

$$14 + \log \frac{C_B[V_B - V_B(3er.P.eq)]}{V_A + V_B} = 14 + \log \frac{0.0963 (V_B - 31.4)}{20 + V_B}$$

Continúa.

26.20 6.0 (pK₁)

31.40 9.0 (3er. P.eq)

8.5.3. Trazar en papel milimetrado la curva teórica de titulación $\text{pH} = f(V_B)$, tomando en cuenta la dilución.

Consultar el gráfico No. 13. y la tabla 8.5.3.1., en la cual se encuentran las ecuaciones para trazar las curvas.

9.0 CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS CON LAS HIPOTESIS

9.1. De los resultados obtenidos en 8.2., ¿es posible afirmar que la hipótesis 6.1. es cierta?, ¿por qué?

Observando la curva experimental y la teórica, del gráfico No. 9., según la hipótesis: "SE TRATA DE UN ACIDO FUERTE", es evidente que la experiencia no coincide con la suposición, y la hipótesis 6.1. se rechaza por haber elementos para ello:

- El pH inicial es diferente en las dos curvas.

- La pendiente de las curvas desde $x=0$ hasta $\text{pH} \approx 6.0$, es mucho mayor en la curva experimental que en la teórica.

- El salto de pH es mayor en la teórica que en la experimental.

- El punto de equivalencia en las curvas de titulación experimentales de ácido fuerte con base fuerte, es muy cercano a $\text{pH}=7.0$, y en las teóricas es de $\text{pH}=7.0$, pero en la curva de titulación experimental del ácido desconocido, es $\text{pH}=9.0$. Este hecho es uno de los argumentos para rechazar la hipótesis.

- Las curvas después del punto de equivalencia son aproximadamente paralelas y tienen curvatura similar, lo que es natural, ya que la especie que determina el pH , es el OH^- sobrante, proporcionado por el exceso de NaOH .

CONCLUSION: La hipótesis 6.1. es falsa, no se trata de un ácido fuerte.

9.2. De los resultados obtenidos en 8.3., ¿es posible afirmar que la hipótesis 6.2. es cierta?, ¿por qué?.

Si se compara la curva experimental con la teórica, en el gráfico No. 11., según la hipótesis: "SE TRATA DE UN ACIDO MONOPROTICO DEBIL", es también evidente que la realidad no coincide con la suposición, y la hipótesis 6.2., también se rechaza.

Del gráfico, se observa que:

- El pH inicial es diferente para ambas curvas.

- Las dos curvas tienen pendientes diferentes.

- La forma de las curvas es diferente, y se cruzan en el valor del $\text{pK}_1 = 4.6$

- Como en el caso anterior, las curvas después del punto de equivalencia son paralelas y de forma similar, debido a que la especie que determina el pH, es el OH^- sobrante, procedente del exceso de titulante.

CONCLUSION: Aún cuando las curvas se parecen más que en el caso anterior, se puede considerar que la hipótesis 6.2., es falsa y que no se trata de un ácido monoprótico débil.

9.3. De los resultados obtenidos en 8.4., ¿es posible afirmar que la hipótesis 6.3., es cierta?, ¿por qué?.

Si se comparan la curva experimental con la teórica del gráfico No. 12., según la hipótesis: "SE TRATA DE UN ACIDO DIPROTICO CON DOS ACIDECES DEBILES", se observa que existen diferencias entre ellas. Las curvas en los valores de pK_A , cambian de posición relativa y se cruzan.

Se observa que el pH inicial coincide, pero las curvas son diferentes.

Después del punto de equivalencia las curvas guardan la misma forma y posición que para ácido fuerte y ácido monoprótico débil y, como ya se dijo, esta forma se debe a que en esta parte es el NaOH quien determina el pH.

CONCLUSION: A pesar de que la pendiente general de las curvas es similar, la hipótesis se rechaza, pues la forma no coincide.

9.4. De los resultados obtenidos en 8.5., ¿es posible afirmar que la hipótesis 6.4., es cierta?, ¿por qué?.

Al observar el gráfico No. 13., se hace evidente que

Las curvas coinciden desde el pH inicial, hasta el punto de equivalencia. A partir del punto de equivalencia, la separación se debe muy posiblemente a la respuesta del electrodo de vidrio, ya que debe recordarse, en las zonas alcalinas el electrodo además de sensible al H^+ , lo es al Na^+ . Consúltese el apéndice " EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO-BASE".

Es interesante comparar el gráfico No. 13. con el gráfico No. 14. Recuérdese que en el No. 13., la curva teórica se calculó con la concentración y pK_A obtenidos experimentalmente; en cambio, el gráfico No. 14., se trazó con los pK_A consultados en tablas para fuerza iónica 0.1, y se utilizó la misma concentración.

En el gráfico No. 14., se observa diferencia en la pendiente de las dos curvas, en la primera zona, de $V_B = 0$ a $V_B \cong 30$.

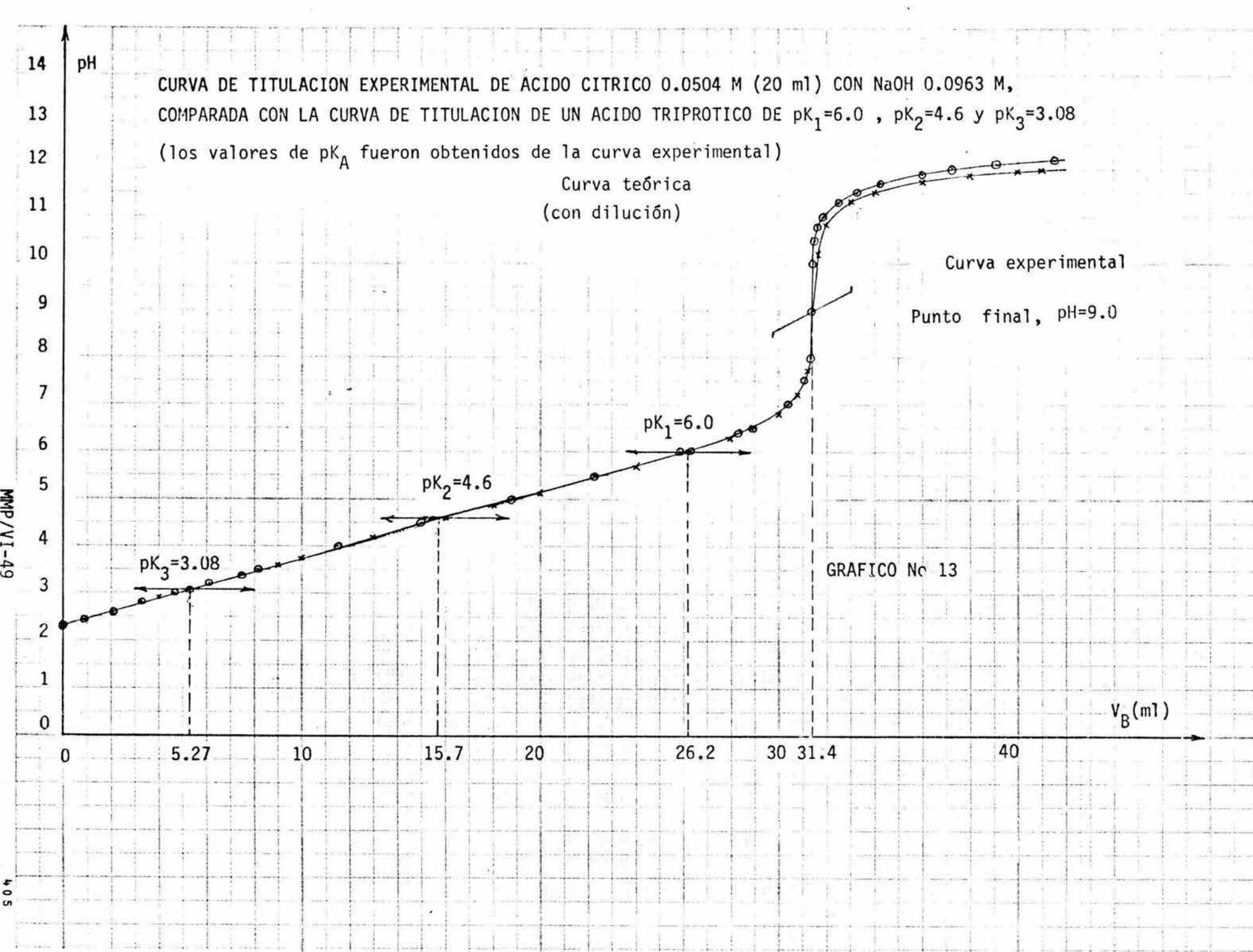
Lo anterior puede deberse a que la fuerza iónica en el experimento, no es igual a 0.1, que es a la que están determinados los pK_A utilizados en el diagrama No. 14.

CONCLUSION:

De acuerdo a los resultados obtenidos, puede considerarse que la hipótesis 6.4., es cierta, y que el ácido desconocido es un ácido triprótico débil, con valores de pK_A muy cercanos, por lo cual sólo es posible determinar un punto de equivalencia.

10.0 CUESTIONARIO

- 10.1. Las hipótesis más probables sobre el tipo de ácido entregado al alumno son la 6.3. y la 6.4., siendo mucho más probable la 6.4.



MMP/VI-49

405

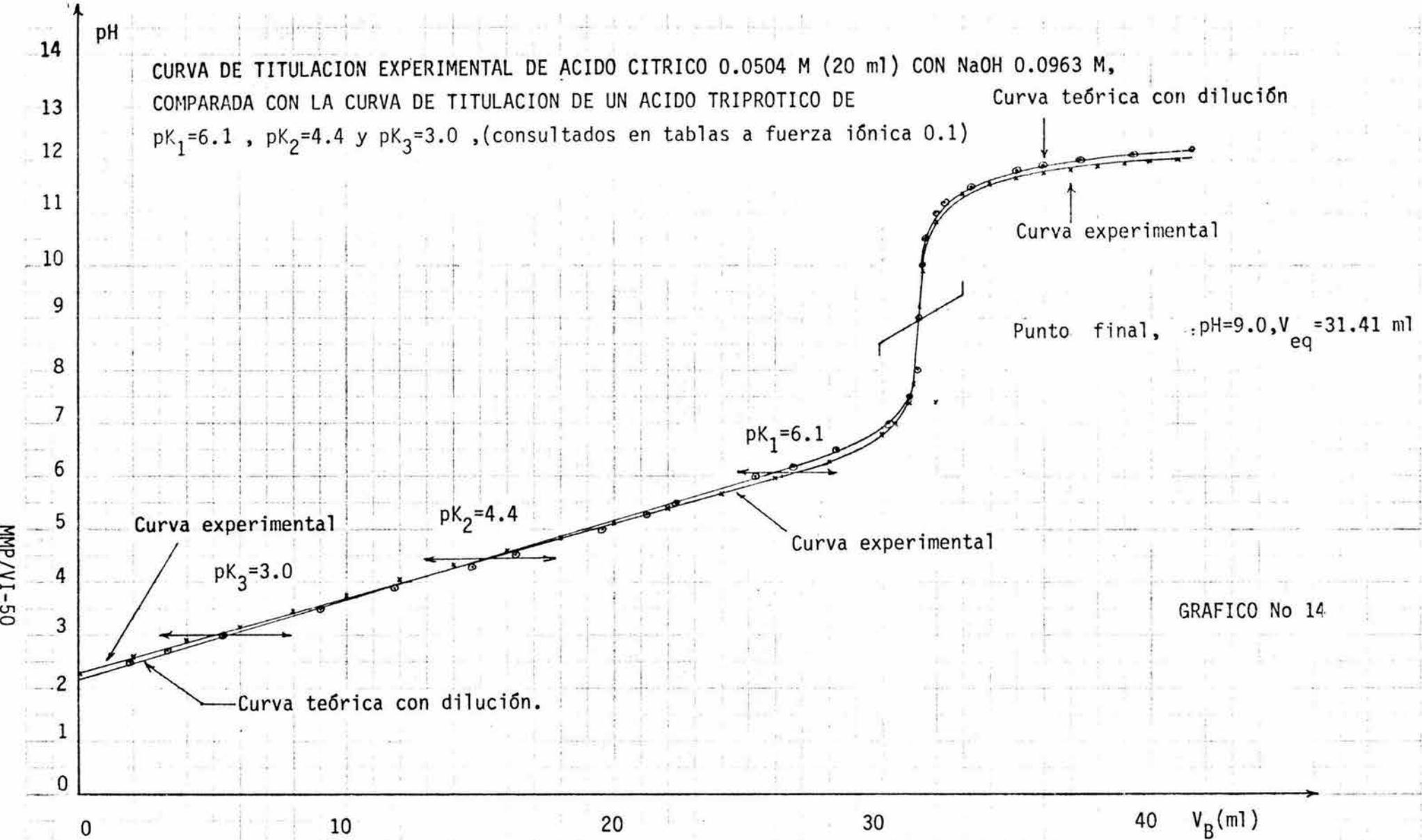


GRAFICO No 14

A continuación, se comparan los valores de pK_A obtenidos, con los proporcionados en la lista del punto 10.1 del manual del alumno.

	pK_1	pK_2	pK_3
Hipótesis 6.3. Se trata de un ácido diprótico débil.	5.60	3.45	
Hipótesis 6.4. Se trata de un ácido triprótico débil.	6.00	4.60	3.08
Acidos más parecidos de los anotados en la lista.			
Málico $H_2C_4H_3O_5$	4.72	3.28	
Cítrico $C_3H_4OH(COOH)_3$	6.10	4.40	3.00

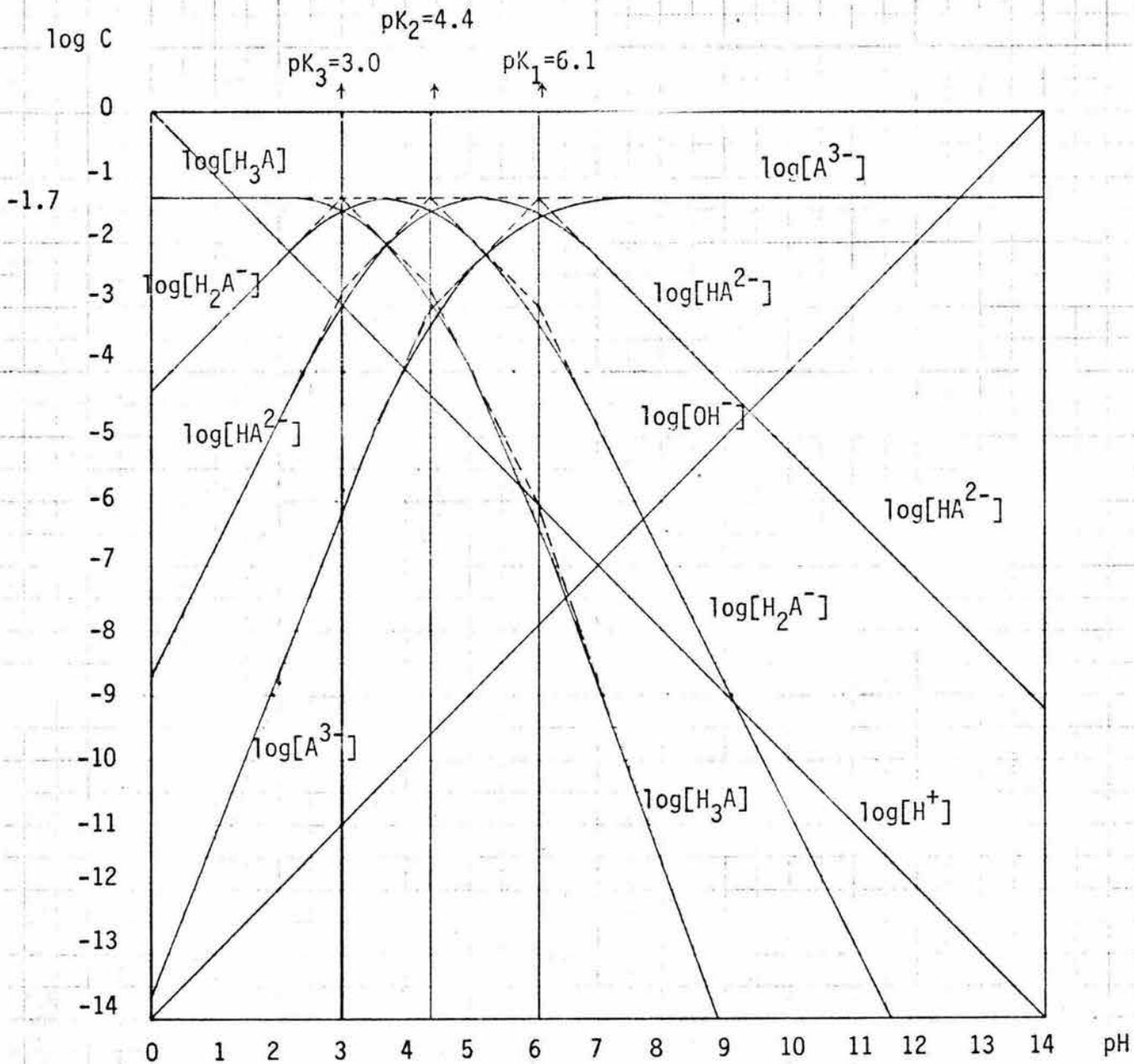


DIAGRAMA LOGARITMICO DE PREDOMINANCIA DE LAS ESPECIES DEL ACIDO CITRICO EN CONCENTRACION ANALITICA 0.05 M

GRAFICO No 15

moles

DIAGRAMA DE VARIACION DE LA CANTIDAD DE MATERIA DE CADA ESPECIE QUE PERMANECE O QUE SE FORMA DURANTE LA TITULACION DE ACIDO CITRICO 0.05 M (20 ml) CON NaOH

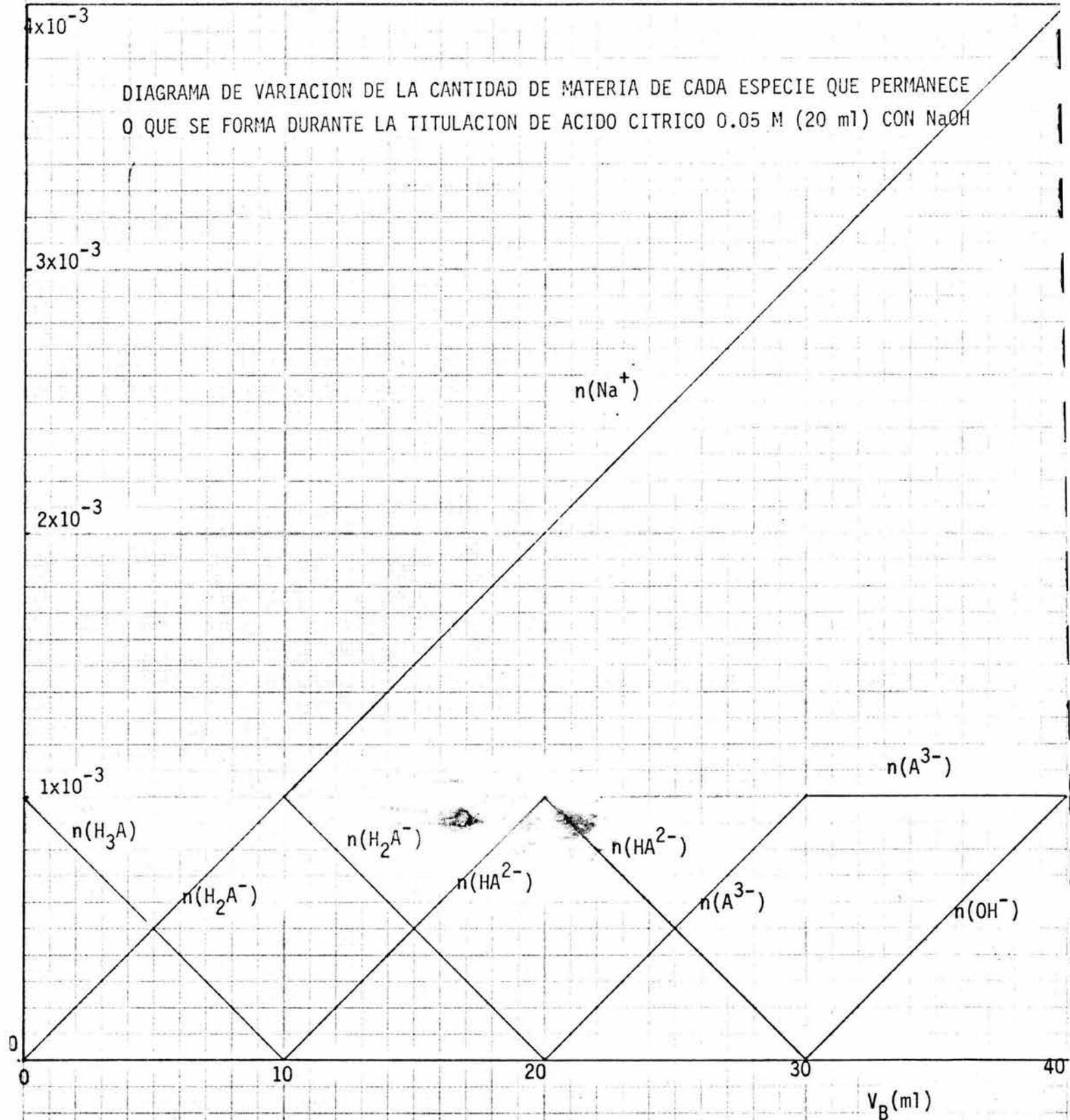


GRAFICO No 16

Nota: Para el trazado de este diagrama, se consideran las reacciones cuantitativas.

Por los datos anteriores se puede concluir que el ácido cítrico es el ácido desconocido, pues los valores de pK_A experimentales y los encontrados en tablas difieren muy poco.

- 10.2. Trazo del diagrama logarítmico del ácido cítrico, consultar el gráfico No. 15.

En el gráfico No. 16., se encuentra la variación de la cantidad de materia de cada especie que permanece o se forma, durante la titulación:

$$n(\text{Esp}) = f(V_B)$$

Desde luego que en este diagrama, se consideran las reacciones como si fueran cuantitativas.

- 10.3. Este punto se encuentra contestado en el punto 2.2. de este manual.

1.0 BIBLIOGRAFIA

Consultar el manual del alumno

- 1) DILTS R.V., Analytical Chemistry. Methods of Separation., D.Van Nostrand Co., U.S.A., 1974
- 2) KOLTHOFF I.M., ELVING P.J., Treatise on Analytical Chemistry., 2a Ed. John Wiley and Sons. U.S.A., 1979
- 3) MEITES L., An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics., Ed. Pergamon Press., Hungría, 1981.
- 4) RAMETTE W.R., Chemical Equilibrium and Analysis. Addison Wesley Publishing Co., U.S.A., 1981.
- 5) RINGBOM A., Formación de complejos en química analítica., Ed Alhambra., España, 1979.

CALIBRACION DE MATERIAL VOLUMETRICO DE VIDRIO

Material calibrado más común.

Limpieza de material volumétrico.

Principio del método de calibración.

Calibración de matraces volumétricos(T.C. ó P.C.)

Calibración de pipetas de traslado

Calibración de buretas.



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.

CALIBRACION DE MATERIAL VOLUMETRICO DE VIDRIO

Concepto de calibración.	La calibración, en el caso particular del material volumétrico, es la operación mediante la cual se determina y especifica el volumen que es capaz de medir.
Influencia de T y P	Puesto que los cuerpos modifican su volumen al cambiar la temperatura es preciso establecer una temperatura para la calibración. Como el volumen de los líquidos (soluciones por medir) y el de los sólidos -- (material de construcción de los recipientes) prácticamente no se altera con la variación de la presión, dentro de los límites usuales en los laboratorios, su influencia no será considerada.
Calibración de fabricación	La calibración es una operación que realiza el fabricante de acuerdo a las normas nacionales o internacionales establecidas, que le permiten asignar a su equipo las especificaciones correspondientes (volúmenes y temperatura).
Calibración para corroboración.	Pero el control de calibración no sólo se realiza con este fin, sino también debe efectuarse con objeto de poner a prueba las especificaciones y de esta manera trabajar en forma más exacta y escrupulosa.
Volumen nominal	Al volumen asignado por el fabricante al material volumétrico, suele llamársele "volumen nominal", el cual es corroborado o rectificado mediante la calibración de comprobación, para constatar si cubre o no --
Volumen aceptado	las especificaciones que pretende tener. Al volumen encontrado después de esta calibración, se le llama "volumen aceptado".
ASTM Unidad de volumen	La unidad de volumen (l) en el sistema SI, aceptado internacionalmente, es el metro cúbico, m^3 , pero por su gran tamaño, de acuerdo a las necesidades de la calibración, es poco utilizado. El centímetro cúbico, cm^3 , submúltiplo del m^3 , es la unidad empleada en la calibración de material volumétrico, y se le considera igual al mililitro, ml, que a su vez es submúltiplo del litro. Cabe hacer aquí una aclaración, originalmente el litro fue definido como el espacio ocupado por un kilogramo de agua a $3.98^\circ C$, temperatura de su máxima densidad, y trató de hacerse esta --

unidad igual al decímetro cúbico, dm^3 , pero se encontró que realmente era equivalente a 1.0000028 dm^3 .

Posteriormente, en la Conferencia General de Pesas y Medidas (C.G.P.M.) de 1964, se estableció la igualdad entre el litro y el decímetro cúbico; sin embargo, la C.G.P.M., ha recomendado que no se use la palabra litro o su símbolo l, pero a pesar de ello, por la fuerza de la costumbre siguen usándose en forma constante como medidas de volumen el litro y el mililitro.

temperatura
estándar de
calibración.

Se ha seleccionado 20°C (1), como la temperatura estándar de calibración, ya que es una temperatura común de trabajo en los laboratorios.

clases de
material

Dentro del material calibrado, se consideran calidades (1), así es como existen: "Clase A", con un error relativo de calibración del orden de -- 0.1% o menor, y "Clase B", con un error relativo de aproximadamente el -- doble que el de la clase A. Existen además normas más estrictas que las designadas a la clase A, pero el material que cumple con ellas es de alto costo y sólo se emplea en trabajos muy exactos. Por lo regular el material de "Clase A", se usa en trabajo escrupuloso y el de "Clase B" en la industria y en el trabajo de rutina.

P.C.
y
T.D.

Además de la "Clase", el "volumen nominal" y la "temperatura", en el material calibrado debe especificarse si el volumen nominal corresponde al -- contenido o al vaciado. Cuando el volumen nominal se refiere a "contenido", se acostumbra anotar T. C (del inglés "To Contain") o P.C (en español "para contener") y si se refiere a "vaciado", T.D. (del inglés "To -- deliver") o P.V (en español "para vaciar") (1).

Algún material se calibra para cubrir las dos especificaciones, lo que no se recomienda por ser frecuente motivo de confusión.

MATERIAL VOLUMETRICO CALIBRADO MAS COMUN

Matraces,
buretas y
pipetas

El material volumétrico más común que se somete a calibración, lo constituyen: matraces volumétricos o matraces aforados, buretas y pipetas. (ver esquemas).

Los matraces volumétricos son más frecuentemente calibrados para contener P.C. ó T.C. y las buretas y pipetas para vaciar P.C. ó T.C.; sin embargo de los primeros existen para vaciar, y entre las pipetas las hay tam--

bién para contener.

Entre las pipetas utilizadas para vaciar (T.D.), se encuentran las que miden un solo volumen específico llamadas "pipetas de traslado" o "pipetas de transferencia", y las que miden volúmenes fraccionarios, entre las que se encuentran las "pipetas de medida" o "pipetas graduadas", -- que funcionan en forma similar a una bureta pero con mucha menor exactitud.

Uso de
matraces

Los matraces volumétricos son utilizados en la preparación de soluciones de concentración conocida o "soluciones patrón", para lo cual se -- utilizan sustancias de composición definida llamadas "patrones primarios". También son empleados en la preparación de soluciones de muestras por analizar, lo que se realiza para poder disponer de fracciones de la muestra original y efectuar análisis por duplicado.

Este tipo de matraces se emplean también en la operación denominada "dilución" que consiste en tomar una fracción representativa de un volumen total conocido, colocarla en el matraz aforado y completar con disolvente hasta la marca de calibración. Esta operación puede ser repetida con una fracción del volumen total de la primera dilución y hacer una segunda dilución, y seguir con el mismo procedimiento hasta obtener soluciones muy diluidas, cuya concentración puede ser calculada por operaciones aritméticas sencillas.

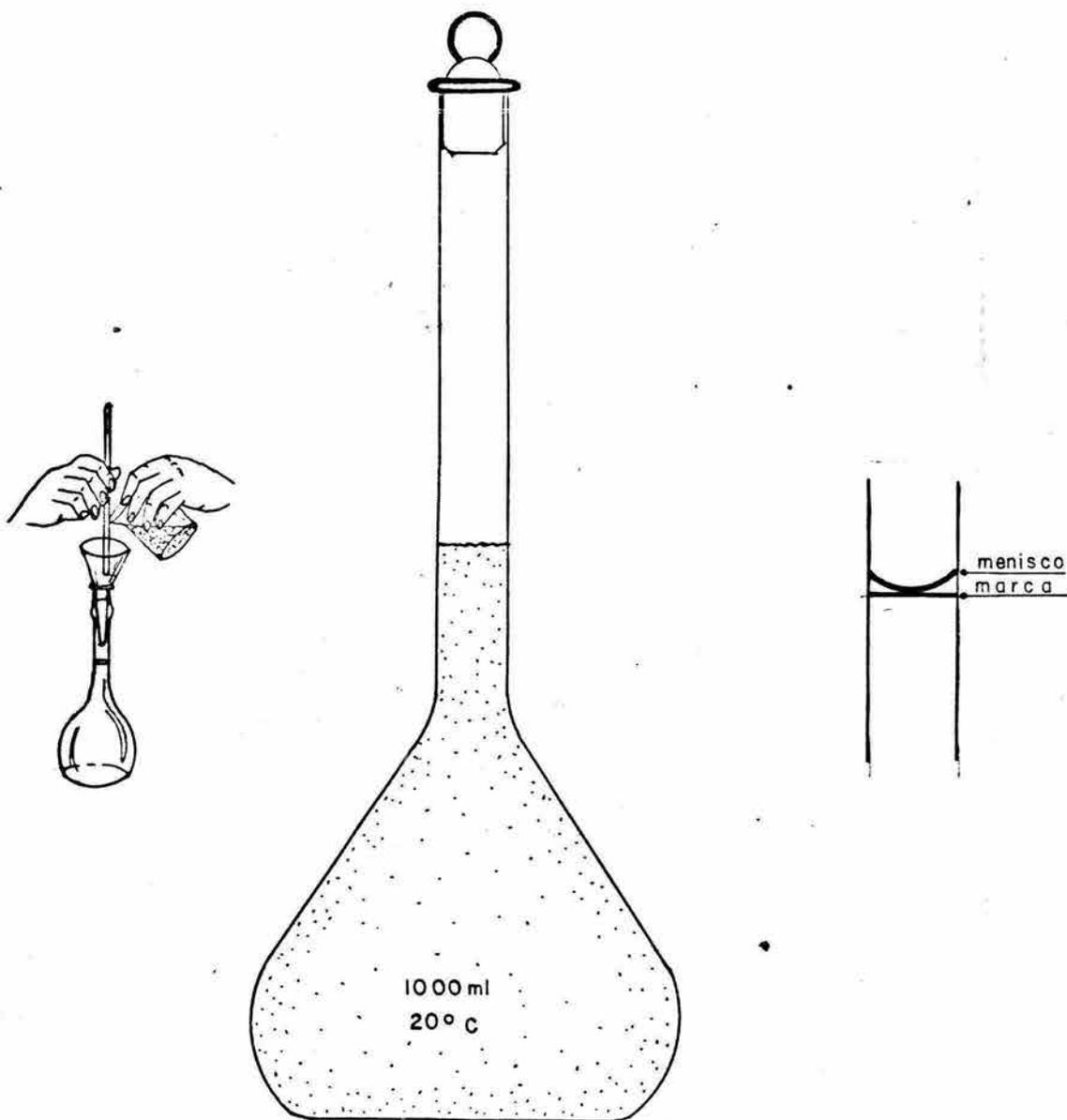
Uso de
pipetas

Las pipetas de traslado se emplean para medir fracciones de soluciones, conocidas comúnmente como "partes alícuotas" o fracciones representativas de un volumen total conocido.

Por lo que respecta a las pipetas de medida o pipetas graduadas, debido a su poca exactitud, sólo sirven para medir volúmenes aproximados.

Uso de
buretas

En cuanto a las buretas, son el equipo más frecuentemente utilizado en titulometría para medir el agente titulante. La bureta entrega fracciones de solución y la determinación de su volumen se hace mediante la diferencia entre las lecturas de la escala señaladas por el nivel inicial-



MATRACES

VOLUMETRICOS

de la solución y el nivel final alcanzado después de vaciar la fracción de volumen. El nivel inicial no debe necesariamente estar en el cero de la escala.

Referencia
de nivel
menisco

La referencia de nivel de los líquidos, es la parte inferior del menisco formado por ellos en el interior de los recipientes, referencia que debe coincidir con la marca de la calibración.

La marca de la calibración se graba sobre el instrumento generalmente rodeando en forma circular a la sección tubular. Tanto en matraces como en pipetas de traslado, solamente existe una marca; en buretas y pipetas de medida se registra una escala.

Menisco en
líquidos inco-
loros o de -
tonos claros

La parte inferior del menisco es observable claramente en líquidos incoloros o de tonos claros, en los oscuros u opacos no, por ello se recomienda para buretas y pipetas de medida hacer las lecturas con el menisco superior. En los matraces y pipetas de traslado las lecturas no deben hacerse en esa forma, ya que se cometería un error de volumen correspondiente a la diferencia entre los dos meniscos; por esta razón con soluciones oscuras u opacas en este tipo de instrumentos siempre habrá incertidumbre en la coincidencia de la parte inferior del menisco y la marca de la calibración.

Menisco en
líquidos os-
curos u opa-
cos.

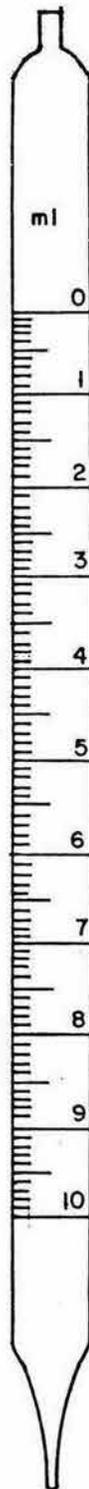
Se han hecho muchas sugerencias acerca de métodos para mejorar la lectura del menisco: uso de un medio de contraste blanco detrás del instrumento, tarjetas con dos campos uno negro y otro blanco, colocada también detrás del instrumento, trazo de rayas verticales sobre la escala de las buretas, pipetas o matraces, etc. En resumen, no importa el recurso utilizado para mejorar la lectura del menisco, lo que no debe olvidarse es que siempre deberá hacerse en la misma forma en que se calibra.

La lectura del menisco en los matraces aforados, debe hacerse teniendo cuidado de que las paredes del recipiente por encima de él, se - -

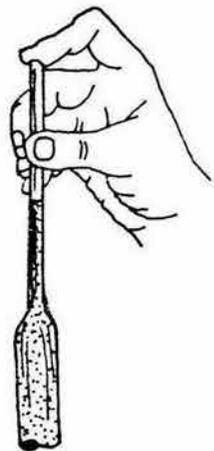
P I P E T A S



PIPETA DE
TRASLADO



PIPETA
GRADUADA



encuentran drenados.

Cuando leen
el menisco

Las indicaciones, en cuanto al uso de este tipo de material para preparación de soluciones de concentración conocida, serán dadas posteriormente.

El momento de la lectura del menisco, y el tiempo de vaciado de pipetas y buretas, se sujeta a normas, ya que el espesor de la película que permanece sobre las paredes es función del tiempo y la altura a la que se encuentra el menisco puede modificarse al aumentar el volumen por el escurrimiento.

LIMPIEZA DEL MATERIAL VOLUMETRICO

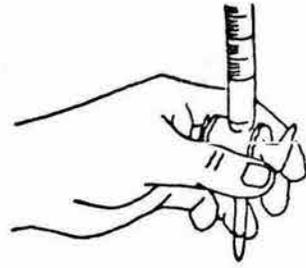
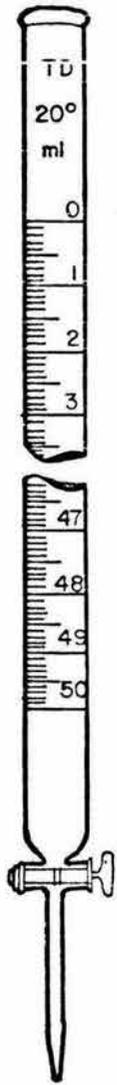
Limpieza del
material

No sólo antes de calibrar, sino antes de su uso en el trabajo rutinario, el material debe estar perfectamente limpio, esto es, no debe tener ni restos de soluciones contenidas anteriormente, ni grasa, ni rayaduras provocadas por abrasión o alteraciones de su superficie interna por ataque químico. Un recipiente se encuentra en estas condiciones si al medir, el menisco no presenta distorsiones y además, cuando después de ser sometido a lavado, enjuague con agua corriente y finalmente con agua destilada, la película de agua sobre sus paredes es uniforme y no presenta interrupciones con zonas no húmedas.

Es evidente que si el recipiente se usa para medir soluciones no acuosas, debe ser enjuagado con el solvente utilizado.

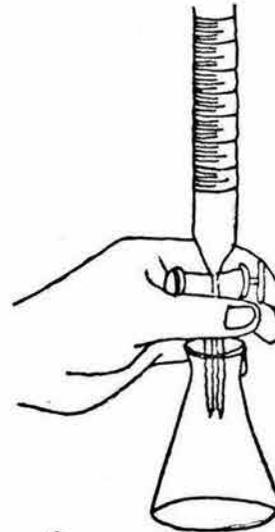
El volumen vaciado por un instrumento que presente zonas no húmedas en la película de agua, será mayor que cuando la película sea uniforme; por lo tanto si las zonas no húmedas son originadas por sustancias extrañas, el material debe limpiarse antes de ser usado o calibrado.

Si las zonas no húmedas se deben a ataque químico o abrasión mecánica, el material se desecha o se utiliza en determinaciones con menos exigencia en cuanto a exactitud o se vuelve a calibrar.

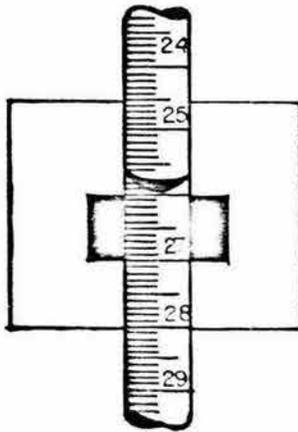


USO INCORRECTO

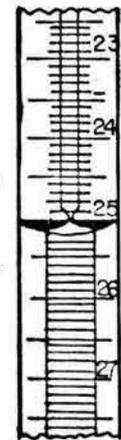
B
U
R
E
T
A



USO CORRECTO



LECTURA DEL MENISCO



El lavado (2) puede efectuarse con cepillos especiales, detergentes comunes, disolventes de grasas o agentes oxidantes, dependiendo ello de las necesidades del caso y del uso al que se destine el equipo. No debe olvidarse que el enjuague final debe hacerse con agua corriente seguida por agua destilada, o con el solvente correspondiente, si se miden soluciones no acuosas.

Entre los agentes oxidantes se encuentra la mezcla crómica, que consiste en una solución de dicromato de sodio o potasio en ácido sulfúrico concentrado (15 g. de la sal en 500 ml. de ácido sulfúrico concentrado).

Se recomienda también el uso de solución alcohólica de potasa, cuya acción es más rápida que la de la mezcla crómica.

También se puede usar solución acuosa de sosa a la que se le agrega permanganato de potasio. El material tratado con esta solución, se enjuaga con solución de ácido clorhídrico, que al reaccionar con el MnO_2 que se forma como resultado de la acción oxidante del permanganato de potasio sobre la materia orgánica, desprende cloro que también ayuda a la eliminación de grasa.

Una vez el material volumétrico limpio y enjuagado varias veces con agua corriente seguida por agua destilada, puede o no secarse, lo que depende de las operaciones subsecuentes.

El secado para material calibrado nunca debe hacerse por calentamiento, ya que puede sufrir deformaciones por dilatación y contracción que modifican su volumen.

Si el material se requiere seco, el secado puede lograrse enjuagando varias veces con alcohol, dejando secar al aire o utilizando la línea de aire o la de vacío, con protección de filtros para evitar contaminación de grasa o polvo procedentes de las bombas.

PRINCIPIO DEL METODO DE CALIBRACION (3)

Principio
del
método

El material volumétrico de vidrio cuando se calibra para corroborar las especificaciones del fabricante, se somete a una determinación gravimétrica de la cantidad de agua destilada, contenida o vaciada, a la temperatura de realización "t", que es frecuentemente diferente que la temperatura estándar de calibración, (20°C). El resultado de la determinación gravimétrica se transforma mediante cálculos, a un volumen a 20°C, el que se compara con el "volumen nominal", obteniéndose así el error de calibración.

La calibración original, realizada por el fabricante, debe consistir en medir exactamente una masa de agua, que a 20°C corresponde a un cierto volumen; este volumen, a 20°C, se coloca dentro del instrumento que también deberá estar a 20°C; a continuación se graba la marca de calibración sobre el instrumento.

Puesto que los cuerpos sufren modificaciones en su volumen al variar la temperatura, es obvio que un material calibrado a 20°C, tendrá, por dilatación del vidrio, un volumen mayor a temperatura por encima de 20°C y menor a temperaturas por debajo de 20°C.

La determinación gravimétrica de la cantidad de agua contenida o vaciada, se debe hacer en una balanza analítica, por lo que su confiabilidad como instrumento de medición, es fundamental en la determinación.

La masa de agua determinada gravimétricamente, debe ser corregida(4), porque al ser comparada en presencia de aire con las masas patrón de la balanza, tanto éstas como el agua sufren el empuje correspondiente al volumen de aire que desalojan. El empuje del aire es desigual, ya que la densidad de las masas patrón, es mucho mayor que la del agua.

Por esta razón la masa aparente del agua en presencia de aire es menor -- que la real determinada en el vacío.

La masa de agua medida en presencia de aire, puede ser corregida por medio de la expresión:

$$m(w)_v = m(w)_a + m(w)_a d_a \left(\frac{1}{d(w)} - \frac{1}{d(p)} \right)$$

Corrección
de la masa
de agua por
empuje del
aire

en esta expresión:

$m(w)_v$ = Masa del agua en el vacío, (a la temperatura "t" del agua en la corroboración de calibración)

$m(w)_a$ = Masa del agua en presencia de aire (a la temperatura "t" del agua en la corroboración de calibración.

d_a = densidad del aire en las condiciones de la corroboración de calibración, ésto es a temperatura " t_a ", que puede ser diferente de "t" del agua, a la presión barométrica del lugar y a una humedad relativa promedio de 50%.

$d(w)$ = densidad del agua a la temperatura "t" y determinada en el vacío. Las tablas comunes de densidad del agua dan el valor en el vacío.

$d(p)$ = densidad de la masas patrón [8.4g/cm^3 si son de latón, ó 7.78g/cm^3 para acero inoxidable (3)]

La densidad del aire, con una humedad relativa de 50%, puede ser calculada con la expresión:

$$d_a = \frac{0.0012931(p - 0.5 h)}{760 (1 + 0.00367 t_a)}$$

p = presión barométrica del lugar en mm. de Hg (reducida a 0°C)

h = presión de vapor saturado, en mm de Hg. y a la temperatura - " t_a "

Cálculo de
la densidad
del
aire

Reducida
a 0°C

t_a = temperatura del aire en °C.

Este valor se encuentra calculado en tablas (3)

Una vez corregida la masa del agua por el empuje del aire, se divide por su densidad, correspondiente a la temperatura "t". De esta manera se obtiene el volumen del agua, que es el mismo del recipiente o de alguna parte de él, si es que sólo se calibra una sección (por ejemplo en buretas).

Cálculo del
volumen del
recipiente
a la tempera-
tura "t"

$$\frac{m(w) v}{d(w)} = V_t$$

Lo que prosigue, es transformar el volumen V_t del recipiente, considerando que los cuerpos huecos se contraen y dilatan como si fueran macizos (4). Si se representa el coeficiente de dilatación cúbica del vidrio por " β ", - el volumen del recipiente a 20° C se calcula en la siguiente forma:

Cálculo del
volumen del
recipiente
a 20°C

$$V_{20^\circ\text{C}} = V_t - V_t \beta (t - 20)$$

(Esta es una ecuación aproximada, válida como aproximación para Δt pequeños)

$V_{20^\circ\text{C}}$ = volumen del recipiente a 20° C

t = temperatura del recipiente (es la misma que la del agua usada para calibrar, si al manipular no se imparte calor al recipiente, con las manos).

β = Coeficiente de dilatación cúbica del material del recipiente -
 $(2.5 \times 10^{-5} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ para vidrio común en envases (sodocálcico)
y $1.0 \times 10^{-5} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ para vidrio pyrex (borosilicado).

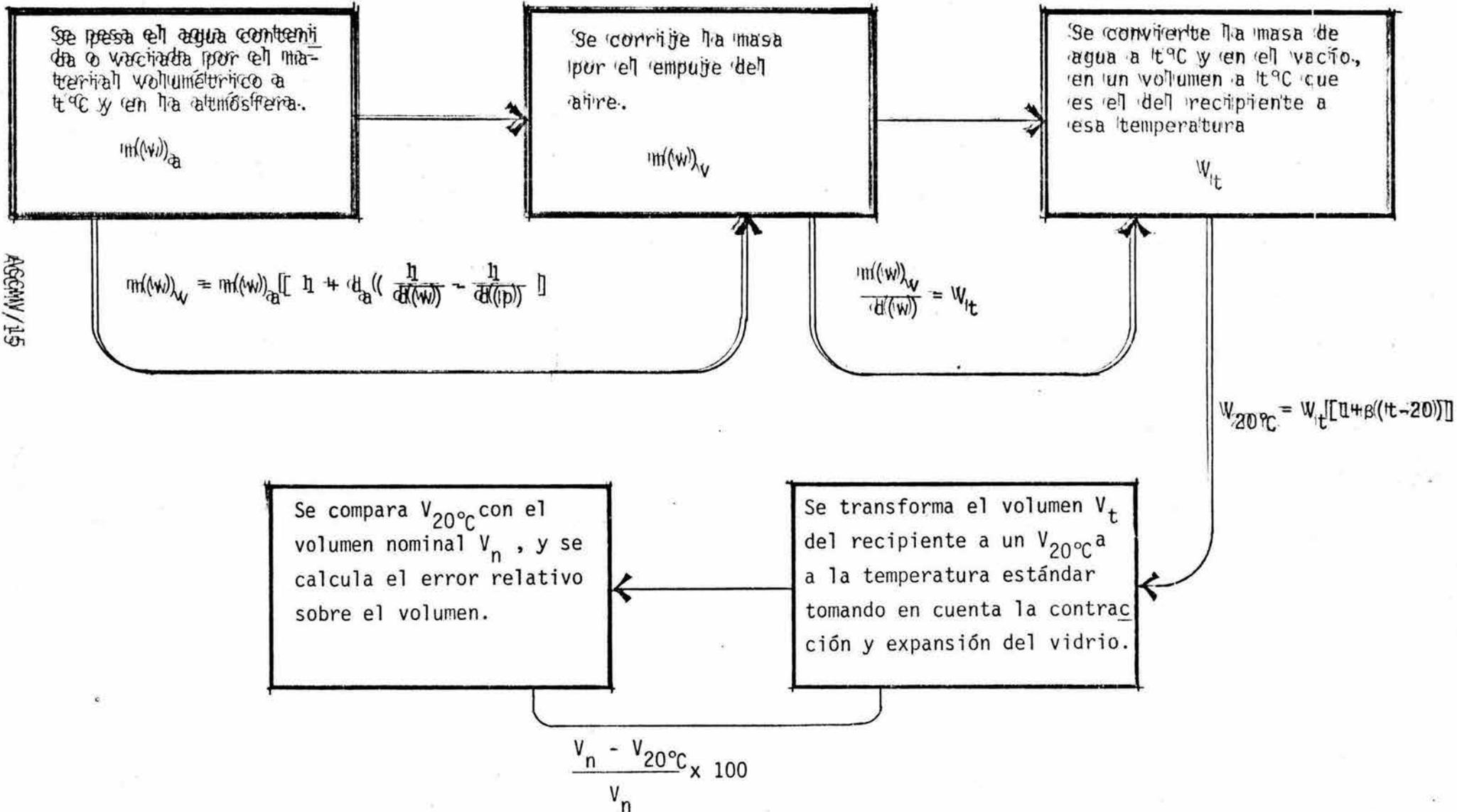
Error relativo %

Si el volumen nominal se representa por V_n , el error relativo de calibración será:

$$\frac{V_{20^{\circ}\text{C}} - V_n}{V_n} \times 100 = \text{Error relativo } \%$$

Los cálculos aquí detallados, se encuentran concentrados en tablas (2)

CALIBRACION PARA CORROBORACION



AGCMV/15

CALIBRACION DE MATRACES VOLUMETRICOS (T.C. ó P.C.) (3)

La primera operación es determinar la masa del matraz volumétrico, junto con su tapón; ambos deberán estar limpios y secos, de acuerdo a las instrucciones dadas anteriormente (véase Limpieza del material volumétrico).

A continuación el matraz se llena con agua destilada contenida en un vaso de precipitado, en equilibrio térmico con el ambiente, y cuya temperatura ha sido registrada. Al llenar el matraz, lo cual se hace por medio de un embudo, el agua introducida no debe mojar las paredes por encima de la marca y tampoco debe rebasarla. Enseguida se quita el embudo, teniendo cuidado de no mojar las paredes del matraz, se espera un tiempo de 2 minutos para permitir que el agua escurra si quedó sobre las paredes. El agua faltante para ajustar el menisco a la marca, se introduce por medio de un gotero, pipeta o bureta, procurando no mojar las paredes. Para mayor seguridad, se secan las paredes con papel absorbente.

El matraz se tapa y se vuelve a determinar su masa.

La masa del agua se obtiene por diferencia, su valor se corrige por empuje del aire, se transforma a un volumen a la temperatura del agua y posteriormente este volumen se transforma a la temperatura estándar, obteniéndose finalmente el error de la calibración, en la forma ya descrita en este trabajo.

La operación de calibración del matraz puede repetirse con fines estadísticos y obtener así resultados más precisos y exactos.

En las repeticiones, se puede vaciar un poco del agua del matraz y se ajusta nuevamente el menisco con un volumen adecuado de agua. (4).

CALIBRACION DE PIPETAS DE TRASLADO (3)

La pipeta para su calibración, deberá estar limpia pero no necesariamente seca.

La pipeta se llena con el agua destilada a temperatura conocida, en equilibrio con el medio ambiente. Esta operación debe realizarse por succión, de preferencia utilizando una "propipeta", que es una pera de hule en cuyo interior se encuentra una serie de válvulas que permiten el llenado y vaciado a velocidades adecuadas. Si el llenado se hace por otros medios, el dedo índice de la mano derecha es el que funciona como válvula en el vaciado del instrumento.

Una vez llena la pipeta por encima de la marca se ajusta el menisco a ésta, conservando la punta en contacto con el recipiente del cual se llenó, se esperan 10 segundos y se vuelve a ajustar en caso necesario.

A continuación la parte exterior de la punta de la pipeta se seca con un papel adsorbente, la punta se coloca sobre la pared interna de un vaso de precipitado, formando un ángulo agudo, y se determina el tiempo de drenado, dejando fluir libremente el volumen total de la pipeta.

El resultado se compara con los estándares establecidos (consultar tiempos de flujo para pipetas).

Se vuelve a llenar la pipeta, hasta más arriba de la marca, y se ajusta el menisco a ella, se espera un tiempo de 10 segundos y se vuelve a ajustar si es necesario. Durante esta operación la punta de la pipeta se mantiene en contacto con la pared húmeda del recipiente del cual se tomó la muestra, se limpia la parte exterior de la punta y su contenido se vierte en un matraz volumétrico al que junto con su tapón se le determinó previamente la masa. Al determinar la masa del matraz vacío, no necesita estar seco en su interior, pero sí secos el exterior, el cuello esmerilado y el tapón. Durante la operación de vaciado de la pipeta, su punta se mantiene en contacto con la pared interna del cuello en su parte no esmerilada. La pipeta debe estar en posición verti-

cal y el matraz inclinado.

Cuando el agua cesa de fluir, se esperan unos segundos antes de retirar la pipeta. Este tiempo permite que escurra algo del agua de la película; algunos autores recomiendan 2 seg. (3) y otros 10 seg. (5).

Cualquiera que sea el tiempo seleccionado, deberá ser el mismo en la calibración y en el trabajo analítico.

Una vez drenada la pipeta, se retira del matraz y el volumen que permanece en la punta nunca debe agregarse al volumen vaciado, ni en la calibración ni en el trabajo analítico (i no soplar en la pipeta i).

A continuación se tapa el matraz y se determina su masa, y por diferencia la del agua.

La operación descrita puede repetirse para obtener varios resultados - y compararlos, puede inclusive utilizarse el mismo matraz sin eliminar el agua de la operación precedente.

Los datos obtenidos se procesan en la forma ya descrita y se calculan los errores de calibración.

CALIBRACION DE BURETAS (3)

Se sujeta la bureta verticalmente, sobre un soporte fijo, se llena con agua destilada que ha permanecido en el lugar de la determinación el -- tiempo suficiente para estar en equilibrio térmico con el ambiente, y - se hace la lectura de la temperatura, si es posible dentro de la bure - ta misma.

Al verter el agua en la bureta se hace uso de un embudo. Debe vigilarse que no se formen burbujas que queden adheridas a las paredes del instrumento, también es necesario revisar que la llave haga un buen cierre

que no permita pérdidas por goteo.

La bureta inicialmente debe estar llena por encima del cero de la escala, entonces la llave se abre y cierra en forma rápida, lo que permite la expulsión del aire que pudiera haber quedado atrapado en el conducto de la llave y en la punta de la bureta. Una vez hecho ésto, se vuelve a agregar agua, se ajusta el menisco en cero y se seca el exterior de la punta con papel adsorbente.

La primera operación que se realiza es la medición del tiempo de drenado total de la bureta, manteniendo la llave totalmente abierta. La llave se cierra cuando el menisco alcanza la última graduación de la escala.

Se registra el tiempo medido y se compara con los valores estándares para tiempos de flujo (2).

Se llena nuevamente la bureta y se ajusta el menisco a cero. Se acerca a la punta de la bureta la pared del recipiente con el cual se lleno, - para eliminar de ella cualquier excedente.

Se toma un matraz volumétrico al que junto con su tapón se le determinó previamente la masa, (la superficie exterior, el tapón y la parte esmerilada deben estar secos, la parte interna no necesita estarlo) se inclina, y en esta posición se pone en contacto la parte no esmerilada del cuello, con la punta de la bureta. La llave se abre totalmente hasta que el menisco esté a unos pocos cm^3 de la marca hasta donde se desea calibrar, - entonces la llave se cierra parcialmente de manera que en forma lenta el menisco alcance la marca.

En este momento se cierra la llave, se esperan unos segundos y se vuelve a leer el volumen, en caso necesario se vuelve a ajustar el menisco. El tiempo de espera, es variable, algunos recomiendan 2 seg. y otros 10 seg.; sin embargo, como en el caso de las pipetas, se recomienda que cualquiera que sea el que se adopte para volver a leer el menisco y se ajuste, sea -

el mismo que se use cuando la bureta se utilice en titulometría.

El matraz se tapa y determina nuevamente su masa. La masa del agua se obtiene por diferencia.

La operación descrita puede repetirse varias veces para probar diferentes secciones de la bureta, y es posible usar el mismo matraz sin eliminar el agua de la operación anterior.

Los datos obtenidos se procesan en la forma descrita en este mismo trabajo, para calcular los errores de calibración.

Se representa en forma gráfica el error en función del volumen leído y se guarda la gráfica para referirse a ella al hacer las correcciones.

NOTA; Es interesante señalar que para efectuar operaciones de dilución en forma correcta, no es necesario tener material calibrado, basta con conocer la relación de proporcionalidad exacta entre un matraz aforado y la pipeta utilizada.

TIEMPOS DE FLUJO (2)

BURETAS Y PIPETAS DE MEDIDA

Volumen Contenido en cm ³ .	Tiempo de flujo mínimo en seg.	Tiempo máximo de flujo en seg.
70	160	180 (3 min.)
65	140	"
60	120	"
55	105	"
50	90	"
45	80	"
40	70	"
35	60	"
30	50	"
25	40	"
20	35	"
15	30	"

TIEMPOS DE FLUJO (2)

PIPETAS DE TRANSFERENCIA

Capacidad en cm ³ .	Tiempo de flujo mínimo (seg)	Tiempo de flujo máximo (seg)
5	15	60
10	20	60
50	30	60
100	40	60
200	50	60

Tiempos de espera en segundos para el escurrimiento después de terminar el vaciado:

NBS	-----	2 seg.	(3)
Kolthoff	-----	15 seg.	(2)
Skoog	-----	10 seg.	(5)

TOLERANCIAS DE ERROR
PARA MATERIAL VOLUMETRICO

T O L E R A N C I A S D E E R R O R (2)
M A T R A C E S V O L U M E T R I C O S (T C)

Capacidad (cm ³)	Límite de error en cm ³ .	Error relativo %
10	0.02	0.20
25	0.03	0.12
50	0.05	0.10
100	0.08	0.08
200	0.10	0.05
300	0.12	0.04
500	0.15	0.03
1000	0.30	0.03
2000	0.50	0.025

NOTA: Obsérvese como el error relativo disminuye con el aumento de capacidad, lo que implica que los matraces cuanto más grandes, son más exactos.

T O L E R A N C I A S D E E R R O R (2)

Capacidad en cm ³ .	Pipetas	Buretas	Pipetas de Med.
	Límite de error (cm ³)	Límite de error (cm ³)	Límite de error (cm ³).
2	0.006	----	0.01
5	0.01	0.01	0.02
10	0.02	0.02	0.03
30	0.03	0.03	0.05
50	0.05	0.05	0.08
100	0.08	0.10	0.15
200	0.10	----	----

B I B L I O G R A F I A

- 1) WILSON L. CECIL., WILSON W. DAVID, Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. I A., Classical Analysis. Measurement of Volume, R. Golden. Elsevier Publishing Co. 1959 Netherland.
- 2) KOLTHOFF I. M., SANDELL E. B., MEEHAN E. J., S. BRUCKENSTEIN., - Quantitative Chemical Analysis., Mc. Millan Co. U. S.A. 1969.
- 3) AMERICAN NATIONAL STANDARD., ANSI/ASTM E 542-79. Standard Practice for Calibration of Volumetric Ware.
- 4) QUERE T . A., Calibración de Material Volumétrico., Facultad de -- Química. UNAM. México 1983.
- 5) SKOGG A. D, WEST N. D. Fundamentos de Química Analítica. Ed. - - Reverté. España 1974.
- 6) KOLTHOFF I. M., STENGER V. A. Volumetric Analysis, 2a. ed. Vol. 2, Interscience. New York, 1947.
- 7) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO/TC 48/ SCI (USA-1) 234. April 1978.

INDICADORES ACIDO-BASE

GENERALIDADES.

EQUILIBRIOS EN LOS INDICADORES ACIDO-BASE.

CAMBIO DE COLOR EN LOS INDICADORES ACIDO-BASE.

CLASIFICACION DE LOS INDICADORES MAS COMUNES.

Indicadores mixtos.

INFLUENCIA DE ALGUNOS FACTORES SOBRE EL EQUILIBRIO EN LOS INDICADORES.

Influencia de la fuerza iónica.

Influencia de la temperatura.

SELECCION DE INDICADOR EN TITULACIONES ACIDO-BASE.

Titulaciones de ácido fuerte con base fuerte.

Titulaciones de ácido débil con base fuerte.

ERROR DEL INDICADOR.

INDICADORES ACIDO-BASE

GENERALIDADES.

Origen y significado. La palabra INDICADOR proviene del latín INDICARE, que significa descubrir o revelar.

Indicadores en análisis. En el caso del análisis químico, los indicadores visuales o simplemente indicadores, son especies químicas que se usan como auxiliares en las titulaciones, para identificar visualmente el punto final de una titulación. Sin embargo, ésta no es su única aplicación, ya que también se utilizan para conocer el pH de disoluciones y como un recurso de apoyo en el ajuste de la acidez o de la alcalinidad.

Antecedentes históricos(1). De acuerdo a las investigaciones sobre los orígenes y evolución del análisis químico, corresponde a G.C.Geoffroy en 1729, la realización del primer análisis titulométrico, y a W.Lewis en 1767, el uso del primer indicador visual, litmus o tornasol, en una titulación ácido-base.

Indicadores naturales. Los indicadores visuales eran sustancias conocidas por el hombre antes de 1767, pero su uso se reducía a la identificación de propiedades ácido-base.

Los primeros indicadores consistían en extractos de plantas, por lo que no eran compuestos puros, sino mezclas. De ellas se pueden mencionar entre otras, los preparados con palo de Brasil, con violetas, con rosas rojas y el litmus o tornasol.

La abundancia y variedad en la naturaleza de indicadores ácido-base explica por sí misma, el desarrollo de las titulaciones en este campo, antes que las de otro tipo.

Indicadores sintéticos. En contraposición a la abundancia y variedad de los indicadores naturales, se presentaba la desventaja de su poca estabilidad, por lo que se estudiaron métodos para su conservación, esto condujo indirectamente a la obtención de indicadores sintéticos, tales como la fenoftaleína, los colorantes azoicos y la fluoresceína.

La disponibilidad actual, tanto de indicadores de origen natural como sintéticos, beneficia al análisis titulométrico ya que permite la rea-

lización de determinaciones cada vez más precisas y específicas.

Métodos visuales. Los métodos visuales de detección del punto final de una titulación, están basados en cambios de propiedades observables tales como color, fluorescencia, luminiscencia y turbidez en la vecindad del punto de equivalencia. Estos cambios deben ser bruscos, con el objeto de ser identificados claramente.

Reacción o sistema auto-indicador. Pueden ser originados por la reacción misma de titulación, en cuyo caso se dice que la reacción o el sistema sujeto a titulación son autoindicadores. En estos casos, el cambio puede deberse a la disminución de la concentración, o al incremento de la del titulante en las inmediaciones del punto de equivalencia.

Indicadores visuales. Cuando la reacción de titulación no es autoindicadora, se recurre a la adición de especies químicas ajenas a ella, pero que por interacción con el sustrato, con el titulante o con ambos, provocan cambios visibles bruscos en la vecindad del punto de equivalencia. A estas especies se les llama indicadores visuales o más sencillamente indicadores.

Indicadores internos. Cuando los indicadores se agregan directamente al sistema de titulación, se les llama indicadores internos, sin embargo, existen casos en los cuales no pueden agregarse de esta manera por producirse, con su intervención, reacciones irreversibles indeseables que conducen a errores en la titulación.

Indicadores externos. Para evitar estos problemas, los indicadores no se adicionan al sistema de titulación y se usan entonces como indicadores externos. La prueba o pruebas para saber si se ha llegado al final de la titulación, se hacen sobre una placa de pruebas a la gota.

Reacciones del sistema en titulación con los indicadores. La presencia, tanto de indicadores externos como internos, provoca errores en las titulaciones. Los indicadores internos al interactuar con una fracción de alguno de los reactivos, alteran las proporciones de ellos en la equivalencia. De esta manera si la reacción es con el sustrato, el titulante consumido será menor que el teóricamente necesario. Si por el contrario, el indicador reacciona con el titulante, entonces se consumirá mayor cantidad de éste.

Por lo que respecta a indicadores externos, se pierden pequeñas fracciones del sistema en titulación en cada prueba, puesto que no es posible conocer con anticipación el consumo de titulante. Por lo tanto, el gasto de titulante diferirá del correspondiente a la equivalencia. Otro inconveniente es que este tipo de indicadores implica lentitud en el proceso de titulación.

El uso apropiado de los indicadores en el análisis titulométrico, requiere el estudio tanto de los indicadores en sí mismos como de los sistemas en titulación y de las interacciones entre ellos.

Uso de los
indicadores.

Estos estudios comprenden el conocimiento de la naturaleza y propiedades de las especies involucradas en las titulaciones y sus interacciones, las características de los equilibrios, las velocidades con que estos se alcanzan y las condiciones experimentales.

Por lo que respecta al tipo de reacciones de titulación en las cuales pueden ser utilizados los indicadores, se consideran dos grupos, los correspondientes a equilibrios redox y los utilizados en equilibrios de combinación de iones. A este último grupo, pertenecen las reacciones de complejación, las de precipitación y las ácido-base. A los indicadores correspondientes al último grupo, o sean los ácido-base, es a los cuales se referirá lo desarrollado a continuación.

Tipos de
reacciones en
que se utili-
zan los indi-
cadores.

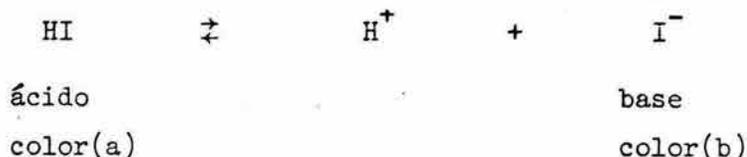
EQUILIBRIOS EN LOS INDICADORES ACIDO-BASE.

Naturaleza.

Uno de los investigadores que más trabajó con los indicadores ácido-base fue Ostwald, quien los caracterizó como ácidos débiles tipo HI o como bases débiles del tipo IOH y explicó su funcionamiento de acuerdo con la teoría de disociación en agua, según el modelo de Arrhenius.

Actualmente se les considera también como ácidos y bases débiles y sus equilibrios se expresan comúnmente de acuerdo a los conceptos de Brønsted y Lowry.

Así, un indicador en su forma ácida se representa por HI y en la básica como I^- , y su equilibrio se representa de la siguiente manera:



Constante de K_i con una constante de acidez o constante de indicador:

Indicador K_i .

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{I}^-]}{[\text{HI}]}$$

pK_i y en forma logarítmica:

$$\text{pH} = pK_i + \log \frac{[\text{I}^-]}{[\text{HI}]}$$

Como en todos los equilibrios ácido-base, cuando la concentración de la base y del ácido conjugados son iguales, $[\text{I}^-] = [\text{HI}]$, se tiene $\text{pH} = pK_i$. Es importante recalcar esta propiedad, ya que el cambio de color dependerá de las proporciones relativas de la forma ácida (HI) y de la básica (I^-), que a su vez dependen del pH.

Intervalo de transición.

Al intervalo en el cual tiene lugar el cambio de color de un indicador, se le conoce como intervalo de transición. Para poder hacer una evaluación de este intervalo, es necesario primero establecer los casos que se pueden presentar.

Indicadores monocolor.

(1) Solamente una de las formas del indicador tiene color. A este tipo de indicadores se les llama de "un color" o "monocolor". (Véase apéndice sobre "LUZ Y COLOR").

El cambio en este caso es sólo de matiz del mismo color. Un ejemplo es la fenoftaleína.

Indicadores bicolor.

(2) Las dos formas del indicador tienen color diferente. A este tipo de indicadores se les llama de "dos colores" o "bicolores". En este caso el cambio de color se debe a diferencias espectrales y se observa el paso de un color a otro distinto. (véase apéndice sobre "LUZ Y COLOR").

La mayor parte de los indicadores pertenecen a este tipo; un ejemplo de ellos es el rojo de metilo.

En los indicadores bicolores, pueden presentarse dos situaciones:

- La sensación visual de las dos formas coloridas del indicador es similar, es decir, a pesar de tener diferente color, la intensidad es la misma o muy parecida.
- La sensación visual de las dos formas coloridas del indicador es diferente, es decir, además de no tener el mismo color, la intensidad no es igual.

Regresando nuevamente con la expresión:

$$\text{pH} = \text{pKi} + \log \frac{[\text{I}^-]}{[\text{HI}]}$$

cuando la forma básica del indicador I^- , se encuentra en igual concentración que HI, el pH deberá ser igual a pKi, al cual se le conoce como "punto de transición" o pH_{trans} , y a las concentraciones como $[\text{I}^-]_{\text{trans}} = [\text{HI}]_{\text{trans}}$. En este momento el color observado es el resultado de la composición de los colores de las dos formas del indicador.

De acuerdo a observaciones experimentales, en forma general se puede afirmar que cuando $[\text{I}^-] = 10 [\text{HI}]$, el ojo percibe claramente el color de I^- y no el de HI. Por el contrario, si $[\text{HI}] = 10 [\text{I}^-]$, el color percibido es el de HI y no el de I^- .

Al intervalo comprendido entre los valores de pH correspondientes a estas concentraciones, se le conoce como intervalo de sensibilidad visual o intervalo de transición del indicador. Expresando lo anterior con la forma logarítmica del equilibrio, se tiene:

$$\text{pH} = \text{pKi} + \log \frac{[\text{I}^-]}{[\text{HI}]}$$

$$\text{pH}_{\text{max}} = \text{pKi} + \log \frac{10 [\text{HI}]}{[\text{HI}]} = \text{pKi} + 1$$

$$\text{pH}_{\text{min}} = \text{pKi} + \log \frac{[\text{I}^-]}{10 [\text{I}^-]} = \text{pKi} - 1$$

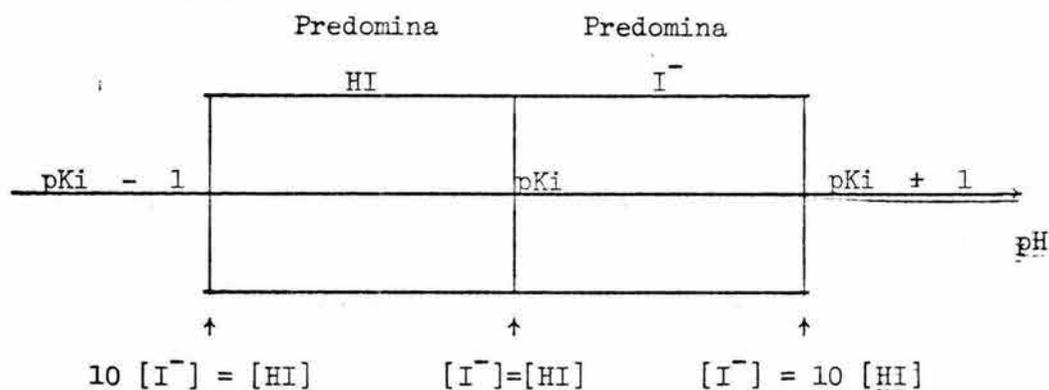
$$\text{pH}_{\text{max}} - \text{pH}_{\text{min}} = \text{Intervalo de transición} = \text{pKi} \pm 1$$

Punto de
transición.
 pH_{trans}

Intervalo de
transición.

Los límites de este intervalo son flexibles, ya que dependen de la capacidad de percepción de los colores de cada observador, de la diferencia en los colores y de la intensidad de los mismos.

El ejemplo presentado, en el cual el intervalo corresponde a $pK_i \pm 1$, coincide con aquellos indicadores cuyas formas ácida y básica tienen colores diferentes, pero de intensidades semejantes.



Si las intensidades de los colores de las dos formas del indicador son diferentes, el pK_i no se encuentra al centro del intervalo de transición. Esto se pone de manifiesto si se toman de la bibliografía disponible algunos ejemplos.(3)

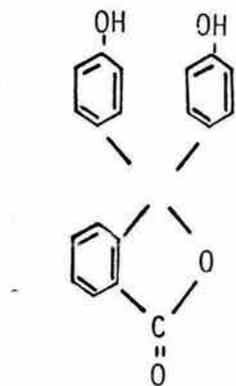
Véase la siguiente página,

INDICADOR	INTENSIDAD DEL COLOR	INTERVALOS DE TRANSICION
ROJO DE METILO.	Rojo más intenso que amarillo.	
ROJO DE CLOROFENOL.	Rojo más intenso que amarillo.	
AZUL DE BROMOTIMOL.	Azul más intenso que amarillo.	
ROJO NEUTRO.	Rojo igualmente intenso que amarillo-café.	

INDICADORES ACIDO-BASE COMUNES (2).

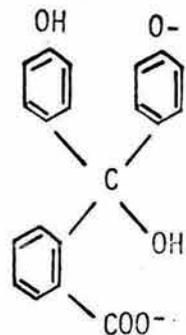
NOMBRE TRIVIAL	TIPO QUIMICO	COLOR ACIDO	COLOR BASE	INTERVALO DE pH
Violeta de metilo	aminotrifenilmetano	amarillo	azul	0.5- 1.5
Azul timol -----	S.F.	rojo	amarillo	1.2- 2.8
Tropeolina 00 ----	Azo	rojo	amarillo	1.3- 3.0
Amarillo metilo --	Azo	rojo	amarillo	2.9- 4.0
Anaranjado de metilo -----	Azo	rojo	amarillo	3.1- 4.4
Azul de bromofenol	S.F.	amarillo	azul-violeta	3.0- 4.6
Verde de bromocresol -----	S.F.	amarillo	azul	3.8- 5.4
Rojo de metilo ---	Azo	rojo	amarillo	4.2- 6.3
Rojo de clorofenol	S.F.	amarillo	rojo	4.8- 6.4
Azul de bromotimol	Azo	amarillo	azul	6.0- 7.6
Paranitrofenol ---	S.F.	incoloro	amarillo	6.2- 7.5
Rojo fenol -----	S.F.	amarillo	rojo	6.4- 8.0
Rojo cresol -----	S.F.	amarillo	rojo	7.2- 8.8
m-nitrofenol ----	----	incoloro	amarillo	7.8- 9.4
Azul timol -----	S.F.	amarillo	azul	8.0- 9.6
Fenolftaleína ----	Ftal.	incoloro	rojo	8.0- 9.8
o-Cresolftaleína -	Ftal.	incoloro	rojo-violeta	8.2-10.0
Timolftaleína ----	Ftal.	incoloro	azul	9.3-10.5
Amarillo de alizarina R -----	Azo	amarillo	violeta	10.1-12.0
Nitramina (tetril)	----	incoloro	rojo-café	10.8-13.0
Disulfonato de índigo sodio -----	----	azul	amarillo	11.4-12.8

FENOLFTALEINA



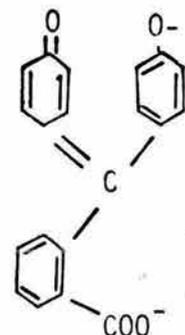
Incoloro
(medio ácido)

+H₂O
⇌
lento



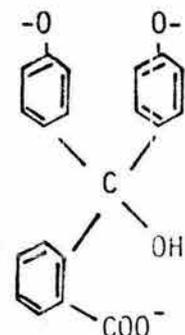
Incoloro
(medio alcalino)

-H₂O
⇌



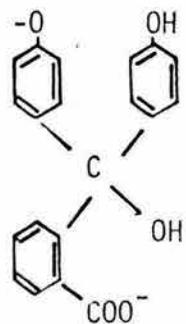
Rojo
(medio alcalino)

NaOH(conc)
→
irreversible

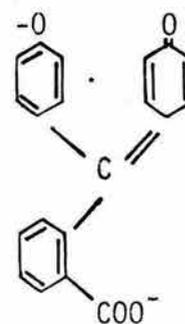


Incoloro
(medio muy alcalino)

-H₂O
⇌

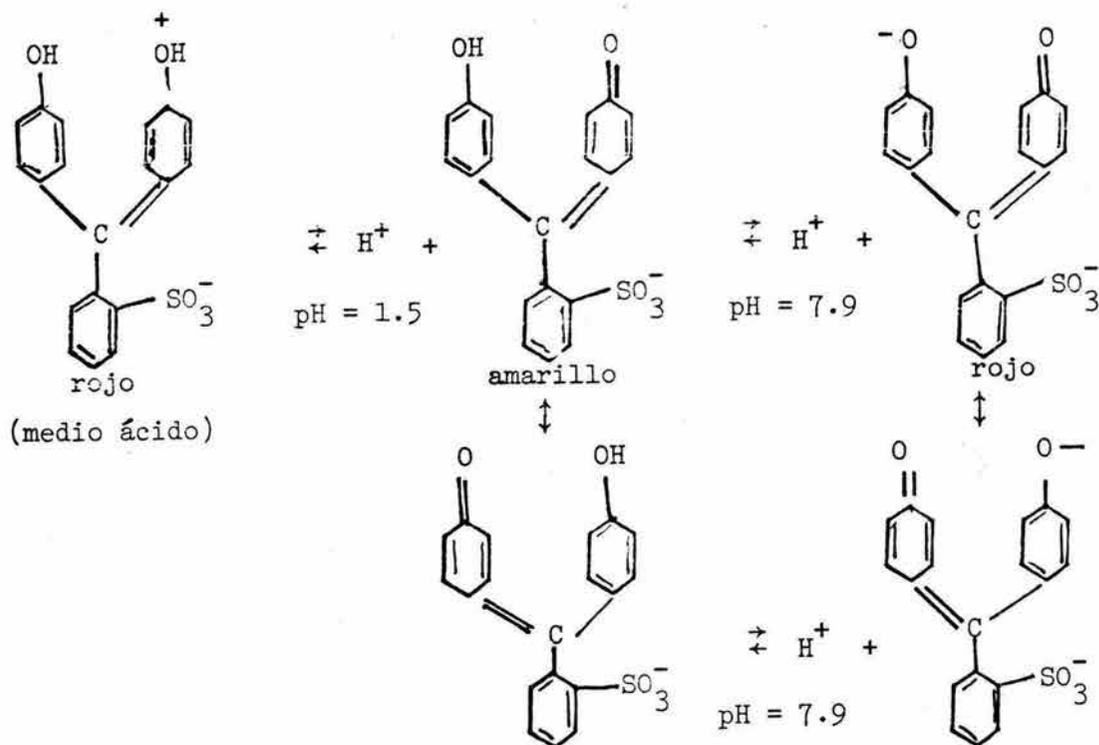


pH(8 a 9.8)

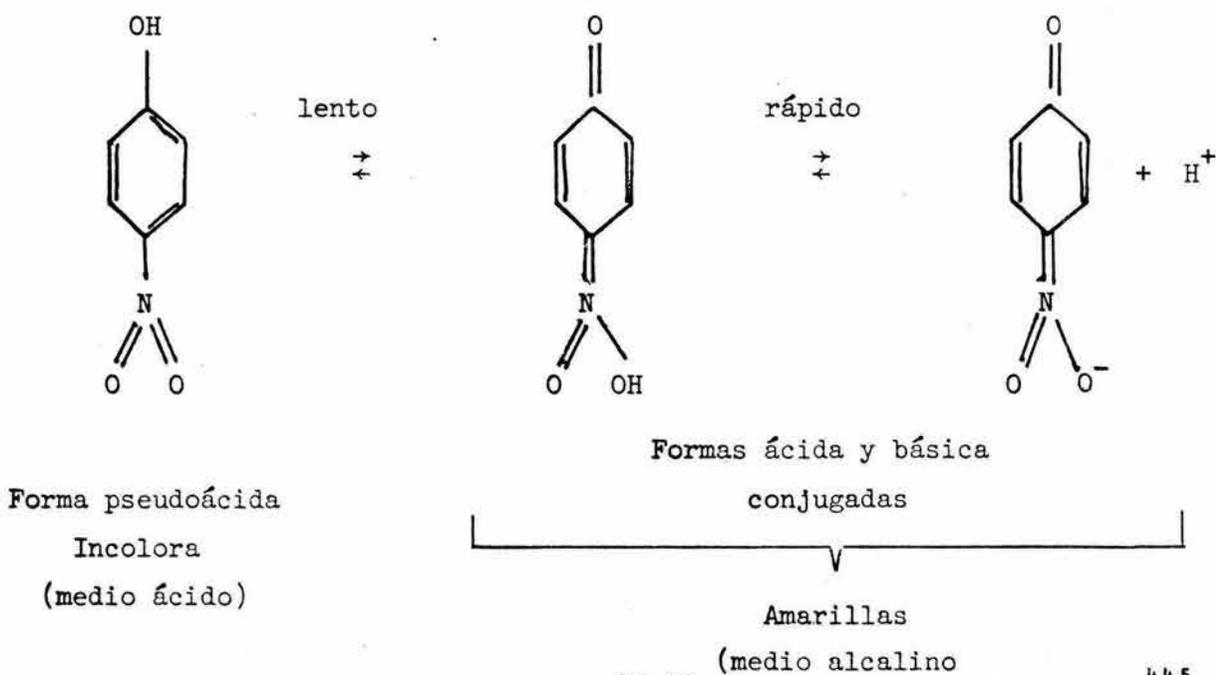


Rojo
de
fenol

ROJO DE FENOL (2), (fenolsulfonataleína)



Paranitrofe- PARANITROFENOL(1), (Intervalo de transición 5.0- 7.0 pKi = 7.15).
nol.



Se puede señalar en forma breve que el color se debe a la absorción de energía luminosa por transiciones electrónicas, las que a su vez dependen de la distribución de los electrones y por tanto de la estructura.

Es interesante hacer notar los siguientes hechos:

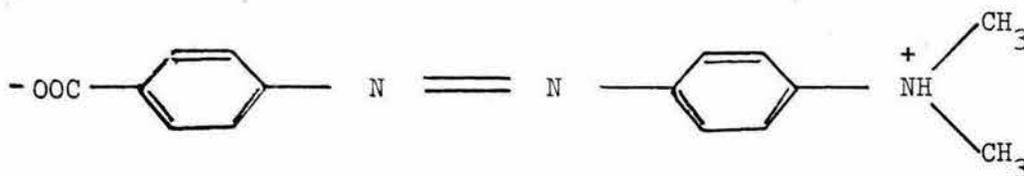
- la existencia de indicadores con más de un pK_i, como el rojo de fenol
- la transformación irreversible de la fenolftaleína en medios muy básicos
- el cambio lento de estructura del paranitrofenol antes del equilibrio ácido-base por el cual pierde un protón. Esto hace evidente que el cambio de color en este indicador se debe a la modificación de estructura y no al intercambio protónico.

CLASIFICACION DE LOS INDICADORES MAS COMUNES.

Los indicadores más comunes pueden clasificarse en grandes grupos: los azo indicadores, los nitro indicadores, las ftaleínas, las benceínas y los derivados del trifenilmetano.

A los azo indicadores pertenece el naranja de metilo y el rojo de metilo (2) y se caracterizan por tener el grupo $-N=N-$,

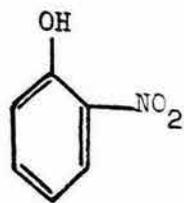
Azo-Indicadores.



Rojo de Metilo

El orto, meta y para nitrofenol, pertenecen al grupo de los nitroindicadores.

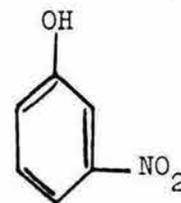
Nitro-Indicadores.



o. Nitrofenol



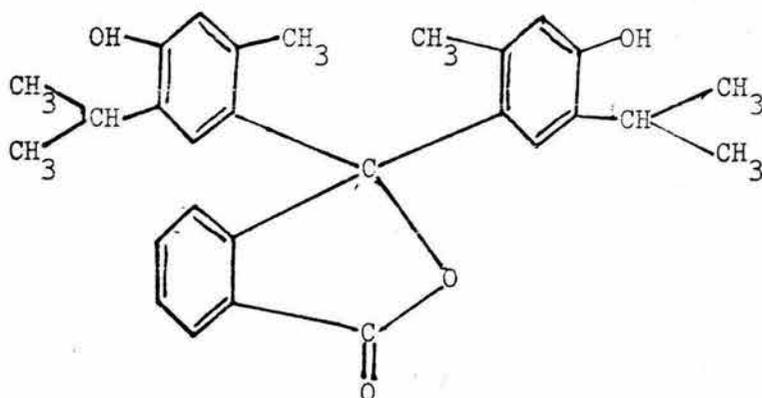
p. Nitrofenol



m. Nitrofenol

Ftaleínas.

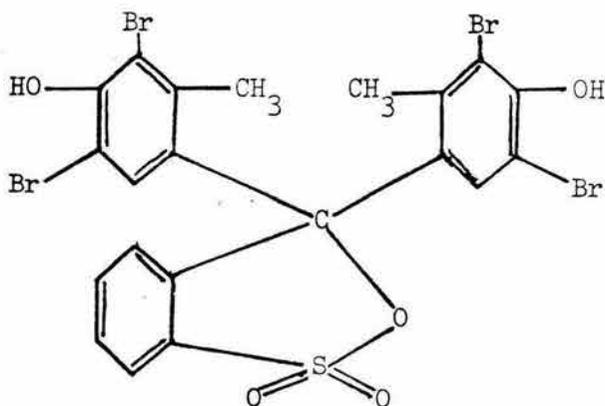
Las ftaleínas son derivados del ácido ftálico, pertenecen a ellos la fenolftaleína y la timolftaleína.



timolftaleína

Sulfonftaleínas.

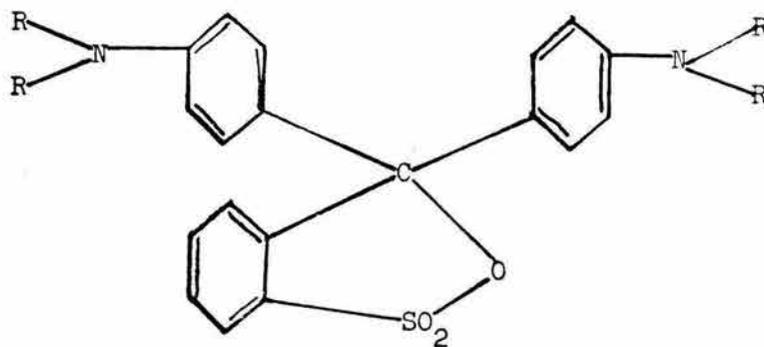
Las sulfonftaleínas son derivados del ácido orto sulfobenzoico. En este grupo se encuentran el rojo de fenol, el rojo de cresol y el verde de bromocresol.



Verde de Bromocresol

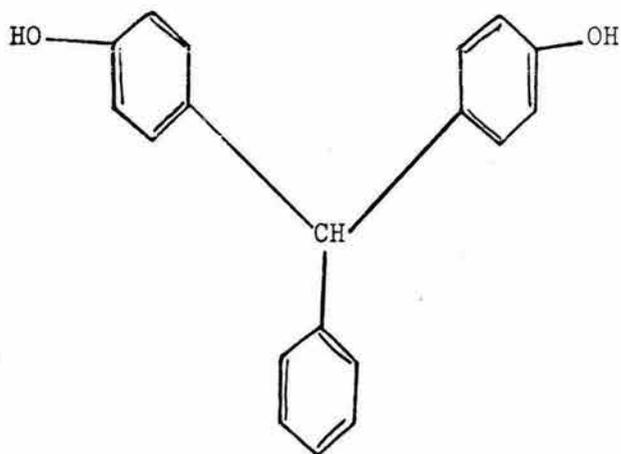
Anilsulfonftaleínas.

Las anilsulfonftaleínas son similares en su constitución a las sulfonftaleínas y sus estructuras se consideran derivadas de la siguiente:



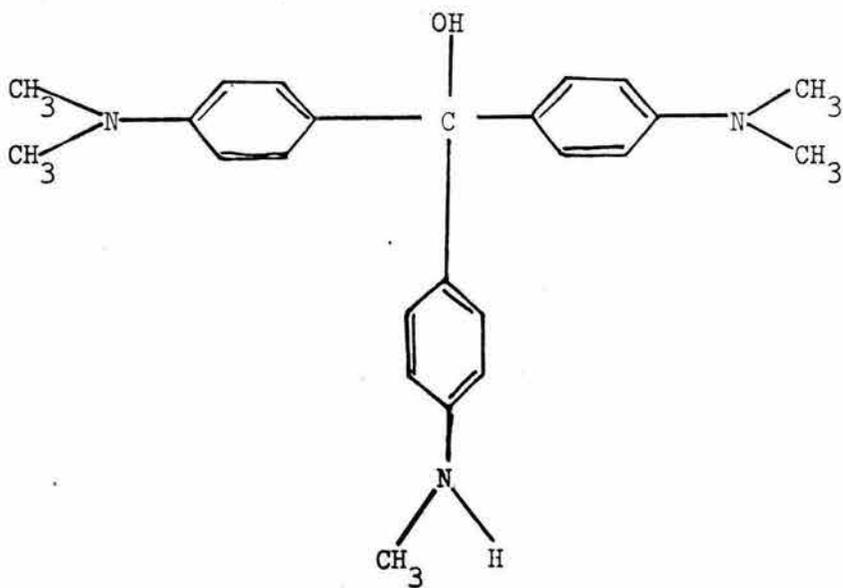
benceínas.

Por lo que respecta a las benceínas, son derivados de la fenolbenceína:



Derivados de
trifenilmeta

Finalmente se tiene a los derivados del trifenilmetano, a los que pertenecen el verde malaquita, violeta de metilo y cristal violeta.



Violeta de Metilo

Indicadores mixtos.

Indicadores mixtos.

Cuando se requiere que el punto final de titulación se determine con una mayor precisión, es posible lograrlo utilizando "mezclas de indicadores", cuyos cambios de color son más notables.

Los indicadores mixtos muestran cambios de color bruscos y por lo general los colores de sus formas ácida y básica son complementarios, (véase apéndice sobre "LUZ Y COLOR"), por lo cual se observa una tonalidad gris, si el sistema está correctamente seleccionado, dentro del intervalo de transición. Un ejemplo es la mezcla del rojo de metilo con verde de bromocresol, que presenta color rojo en medio ácido, verde en medio alcalino y tonalidad gris a $\text{pH} \approx 5.1$.

Los indicadores mixtos, se pueden preparar con dos o más indicadores o con un indicador y una sustancia colorida que no sufra cambio de color con el pH. Tal es el caso del indicador mixto formado por el naranja de metilo y el azul de metileno, este último permanece azul en todo el intervalo de pH. De esta forma se tiene:

INDICADOR	CAMBIO DE COLOR
Naranja de metilo	Rojo -----> Amarillo (menor contraste)
Naranja de metilo + Azul de metileno	Violeta -----> Verde (mayor contraste)

Como el violeta y el verde resultan complementarios, el color en el punto de transición es gris.

Para obtener los indicadores mixtos, es necesario prepararlos con las cantidades adecuadas. A continuación se presenta una tabla que contiene algunos de ellos.

Indicadores universales

Además de los ya mencionados, existen indicadores mezclados, llamados "indicadores universales", que permiten identificar el pH de soluciones, ya que presentan colores específicos para determinados valores de pH. Tal es la mezcla en proporciones adecuadas de naranja de metilo, rojo de metilo, azul de bromotimol y fenoftaleína, cuyos colores son

INDICADORES MIXTOS (2)

I	II	RELACION EN PESO	DISOL- VENTE	COLOR ACIDO	COLOR ALCALINO	pH DEL CAMBIO
Amarillo de metilo	Azul de metilo	1:1	Alcohol	Azul	Verde	3.25
Anaranjado de metilo	Cianol de xileno FF	2:3	Alcohol	Rojo	Verde	3.8
Anaranjado de metilo	Indigo carmín	2:5	Agua	Violeta	Verde	4.1
Anaranjado de metilo	Verde de bromocresol	1:5	Agua	Anaranjado	Azul-verdoso	4.3
Rojo de metilo	Verde de bromocresol	2:3	Alcohol	Rojo	Verde	5.1
Verde de bromocresol	Rojo de clorofenol	1:1	Agua	Amarillo verdoso	Azul violeta	6.1
Rojo neutro	Azul de metileno	1:1	Alcohol	Violeta	Verde	7.0
Rojo de fenol	Azul de bromotimol	1:1	Agua	Amarillo	Violeta	7.5
Rojo de cresol	Azul de timol	1:3	Agua	Amarillo	Violeta	8.3
Azul de timol	Fenolftaleína	1:3	Alcohol 50%	Amarillo	Violeta	9.0
Fenolftaleína	Azul nilo	1:2	Alcohol	Azul	Rojo	10.0

NOTA: 1

La concentración total del indicador es de 0.1 % en cada caso.

rojo a pH=3, naranja a pH=5, amarillo a pH=6, verde a pH=7.5, azul a pH=9 y violeta a pH=10.

Estos indicadores no se usan en titulaciones, pero son ampliamente utilizados para determinar y/o ajustar el pH.

A continuación se incluye una tabla con tres de los más comunes.

INDICADORES UNIVERSALES (2)

CONSTITUYENTE	NUMERO		INDICADOR
	1	2	3
Amarillo de metilo		0.02	0.01
Anaranjado de metilo	0.03		
Rojo de metilo	0.15	0.03	0.013
Azul de bromotimol	0.30	0.40	0.16
Naftolftaleína		0.40	0.16
Cresolftaleína		0.40	0.24
Fenolftaleína	0.35	0.20	0.40
Amarillo de alizarina G			0.30

Nota: Las proporciones están dadas en gramos por litro de alcohol al 6%

INFLUENCIA DE ALGUNOS FACTORES SOBRE EL EQUILIBRIO EN LOS INDICADORES.

Cuando se consulta la literatura química sobre indicadores, con objeto de efectuar una selección para utilizarlos en titulometría, los datos que se obtienen más frecuentemente son las constantes de disociación o de acidez K_i , o sus cologarismos pK_i , y el intervalo de cambio de color o intervalo de transición. En algunas ocasiones estos datos se acompañan de la temperatura y de la fuerza iónica a la cual fueron determinados. Generalmente el conocimiento de K_i o pK_i y el intervalo de transición, sin especificar temperatura y fuerza iónica, es suficiente para el trabajo rutinario poco exigente; pero, si se requiere realizar un trabajo con mayor precisión, resulta obvio que es necesario considerar la influencia de estos factores, ya que un indicador no se comportará igual a 20°C que a 50°C ó a 90°C, y que las condiciones no son

las mismas cuando se realizan titulaciones en medios concentrados que en diluidos.

Además de la temperatura y la fuerza iónica existen otros factores, como los debidos a la adsorción o a la naturaleza del disolvente, que no serán tratados aquí por ser menos generales.

Influencia De La Fuerza Iónica.

influencia de
fuerza ióni

La variación de la fuerza iónica está directamente relacionada con la concentración y la carga de los iones presentes en solución, de acuerdo a la expresión utilizada para evaluarla:

μ

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

C_i representa a la concentración molar y Z_i a la carga de cada ión.

Por ejemplo, si se titula ácido clorhídrico 1.0 M con hidróxido de sodio 1.0 M, la fuerza iónica de la solución en el punto de equivalencia, tomando en cuenta la dilución, corresponde a una solución que contiene $|\text{Na}^+| = 0.5 \text{ M}$ y $|\text{Cl}^-| = 0.5 \text{ M}$. De esta manera:

$$\mu = \frac{1}{2} (0.5 \times 1^2 + 0.5 \times 1^2) = 0.5$$

Si esta misma titulación se efectúa con soluciones 10^{-2} M , la fuerza iónica en el punto de equivalencia, tomando en cuenta la dilución corresponde a la de una solución que contiene $|\text{Na}^+| = 0.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $|\text{Cl}^-| = 0.5 \times 10^{-2} \text{ M}$. Por lo tanto:

$$\mu = \frac{1}{2} (0.5 \times 10^{-2} \times 1^2 + 0.5 \times 10^{-2} \times 1^2)$$

$$\mu = 0.5 \times 10^{-2}$$

Lo que implica que en este último caso se tiene una fuerza iónica cien veces menor que en el primero.

Como la fuerza iónica depende de todos los iones y de sus concentraciones, su valor estará determinado tanto por los iones que intervienen en la reacción de titulación como por los procedentes de otras sales presentes en las muestras sujetas a análisis.

$$pK_i' = pK_i + \log \frac{f(I_{n_B})}{f(I_{n_A})}$$

De esta expresión pK_i es el valor termodinámico a fuerza iónica igual a cero, y es el que generalmente se encuentra en las tablas más comunes de constantes para indicadores.

El pK_i' representa el valor más cercano al real, en el cual se toman en cuenta los factores considerados en la ley límite de Debye-Hückel o de Davies, por medio de la cual se calculan los coeficientes de actividad "f", de los iones en solución, entre ciertos límites, así:(4)

Ecuación de
Debye-Hückel.

$$-\log f_i = AZ_i^2 \sqrt{\mu} \quad \text{para } \mu < 0.02$$

Ecuación de
Debye-Hückel.

$$-\log f_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \text{para } 0.02 < \mu < 0.2$$

Ecuación de
Davies.

$$-\log f_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}} + C_\mu \quad \text{para } \mu > 0.2$$

En estas ecuaciones:

f_i = coeficiente de actividad de la especie cargada (i)

μ = fuerza iónica

C = concentración de la especie (i) en mol/l

$$A = \left[\frac{2N e^6}{1000(DkT)^3} \right]^{\frac{1}{2}} + 2.303 \quad (A = 0.5091 \text{ para agua a } 25^\circ\text{C})$$

A, depende de la temperatura y del disolvente

Z_i = carga de la especie (i)

N = constante de Avogadro

e = carga del electrón

D = constante dieléctrica del medio

$k = \frac{R}{N}$ = constante de Boltzman

T = temperatura absoluta

B \approx 1 (agua), este valor depende del radio iónico de cada especie (i)

C, tiene un valor pequeño que depende de la naturaleza de la sustancia disuelta y es aproximadamente igual a cero para $0 \leq \mu \leq 0.1$

Si se analiza la expresión:

$$pK_i' = pK_i + \log \frac{f(In_B)}{f(In_A)}$$

En conjunto con la ecuación:

$$-\log f_i = AZ_i^2 \sqrt{\mu}$$

para tres de los tipos más comunes de indicadores que difieren en la carga de sus formas ácida y básica, se obtienen los datos tabulados a continuación:

Forma ácida In_A	\rightleftharpoons	Forma básica In_B	+	H^+	$pK_i' =$ $pK_i + \log \frac{f(In_B)}{f(In_A)}$
HX	\rightleftharpoons	X^-	+	H^+	$pK_i - A \sqrt{\mu}$
HY^-	\rightleftharpoons	Y^{2-}	+	H^+	$pK_i - 3A \sqrt{\mu}$
HZ^+	\rightleftharpoons	Z	+	H^+	$pK_i + A \sqrt{\mu}$

NOTA: "f" , para efectos de la tabla, se calculó como $-\log f_i = AZ_i^2 \sqrt{\mu}$.

De las expresiones de pK_i' , se observa que existen desviaciones positivas o negativas debidas al incremento de fuerza iónica y al tipo de iones constituyentes del indicador. Esto significa que cuando se presentan desviaciones negativas, es decir $pK_i' < pK_i$, la fuerza iónica favorece la disociación del indicador y lo convierte en ácido más fuerte. Por el contrario, desviaciones positivas (caso de HZ^+/Z), en las que $pK_i' > pK_i$, la fuerza iónica disminuye la disociación y por lo tanto convierte en un ácido más débil al indicador.

Los casos presentados, representan las aproximaciones que permiten las aplicaciones de la ley límite de Debye-Hückel.

EFFECTOS SALINOS DE LOS INDICADORES EN SOLUCIONES DILUIDAS DE SALES (2).

Fuerza Iónica	Anaranjado de metilo	Rojo de metilo	$pK_i' - pK_i$					
			Azul de timol K_2	Rojo de timol K_1	Rojo de cloro-fenol	Fenol-ftaleína	p-Nitro-fenol	Trifenil carbinol
0.01	0.02	0.00	0.00	-0.04	-0.02	-0.02	-0.02	
0.05	0.04	0.00	0.00	-0.11	-0.10	-0.09	-0.03	0.08
0.10	0.04	0.00	0.00	-0.16	-0.15	-0.14	-0.06	0.17
0.5	0.04	0.00	0.00	-0.35	-0.34	-0.30	-0.22	

EFFECTOS SALINOS DE LOS INDICADORES EN SOLUCIONES (2).

SAL Y MOLARIDAD	pK _i ' - pK _i			
	ANARANJADO DE METILO	ROJO DE METILO	ROJO DE CRESOL	FENOLFTALEINA
NaCl, 1.0 M	0.15			
NaCl, 2.0 M	0.34	0.06	0.38	0.27
NaCl, 3.0 M	0.47			
NaCl, 4.0 M	0.57			
Na ₂ SO ₄ , 0.5 M	0.04	0.18	0.45	
Na ₂ SO ₄ , 1.0 M				0.31

Como se ha visto, la variación de la fuerza iónica modifica el pK_i y en consecuencia el intervalo de transición, por lo que no debe olvidarse, que un indicador se comportará de acuerdo a las condiciones de titulación.

En soluciones diluidas, de fuerza iónica baja, la variación del punto de transición es generalmente pequeña, menor que 0.2 unidades de pH.

Influencia De La Temperatura.

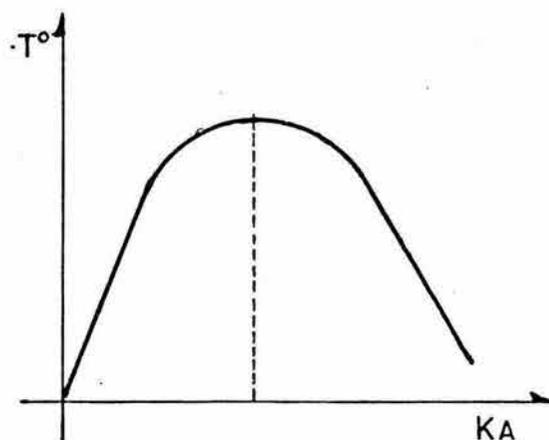
Las condiciones más comunes de titulación incluyen su realización a temperatura ambiente, 20 a 25°C ; para estas condiciones, y sin cometer un error importante, es satisfactorio el uso de los valores termodinámicos (25°C) de constantes, entre ellas las constantes de acidez K_A y K_i. Sin embargo, existen situaciones experimentales que requieren temperaturas fuera de ese intervalo.

Se ha observado en general que las constantes de acidez aumentan al incrementarse la temperatura, lo que equivale a que los ácidos se vuelven más fuertes al ser mayor su disociación. Sin embargo, en algunos casos las constantes aumentan hasta llegar a un máximo y entonces disminuyen.

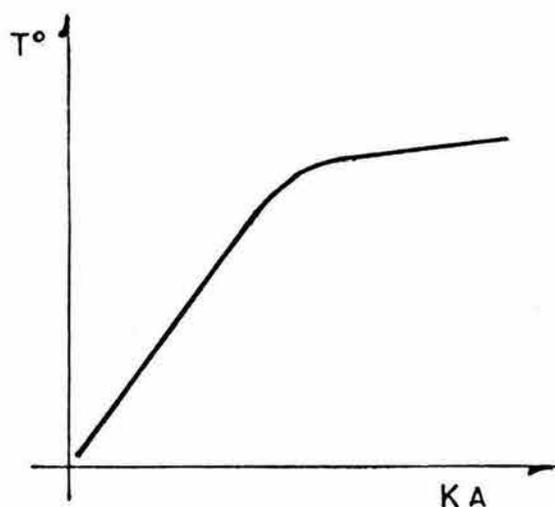
La explicación de lo anterior, por un lado es coincidente con lo observado con las constantes de equilibrio de fenómenos endotérmicos, las cuales aumentan al elevarse la temperatura.

Por lo que respecta a la disminución después de un máximo, se explica por el decremento que experimenta la constante dieléctrica del agua al aumentar la temperatura.

La modificación en la constante dieléctrica del agua, afecta a aquellos ácidos cuya disociación implica separación de cargas, ya que es más difícil separarlas cuanto menor sea la constante dieléctrica. Por ejemplo, la disociación del ácido acético, que involucra separación de cargas, experimenta este fenómeno.



Este fenómeno no se presenta en ácidos en cuya disociación no hay separación de cargas, como por ejemplo el ión amonio y en el caso de indicadores de equilibrios similares.



En síntesis, puesto que la variación de la temperatura influye tanto en K_i como en las K_A de otras especies presentes en el sistema en titulación, los efectos producidos pueden ser compensatorios, de tal manera que las condiciones en el punto de equivalencia no se alteren perceptiblemente.

Un ejemplo de ello se tiene en la valoración del ácido carbónico o carbonatos con fenolftaleína.

CONSTANTES DE IONIZACION Y TEMPERATURA (2).

ACIDO	25°C	K_A	60°C	ΔH°_{298}
H ₂ O	1.0×10^{-14}		9.62×10^{-14}	13,490
CH ₃ COOH	1.75×10^{-5}		1.54×10^{-5}	- 100
C ₆ H ₅ COOH	6.67×10^{-5}		1.54×10^{-5}	40
C ₆ H ₅ OH	1.3×10^{-10}		...	5,900
HBO ₂	5.79×10^{-10}		9.20×10^{-10}	3,370
HCN	7.2×10^{-10}		...	11,100
NH ₄ ⁺	6.04×10^{-10}		5.45×10^{-9}	12,400
H ₃ PO ₄ :K ₁	7.52×10^{-3}		4.63×10^{-3}	-1,790
K ₂	6.23×10^{-8}		6.30×10^{-8}	820
Glicina:K ₁	4.47×10^{-3}		5.37×10^{-3}	1,100
K ₂	1.67×10^{-10}		1.07×10^{-9}	10,600

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS INDICADORES (2)

INDICADOR	PUNTO DE TRANSICION A 70°C
	PUNTO DE TRANSICION A 18°C
Azul de timol (intervalo ácido)	0.0
Azul de bromofenol	0.0
Anaranjado de metilo	- 0.3
Rojo de metilo	- 0.2
p-Nitrofenol	- 0.5
Rojo fenol	- 0.3
Azul de timol (intervalo alcalino)	- 0.4
Fenolftaleína	- 0.5
Nitroamina	- 1.45

SELECCION DE INDICADOR EN TITULACIONES ACIDO-BASE.

Titulaciones De Acido Fuerte Con Base Fuerte.

Para poder seleccionar un indicador de punto final para una titulación de un ácido fuerte con una base fuerte, es necesario tomar en cuenta la concentración inicial del ácido y la precisión requerida en la determinación.

Con objeto de simplificar, no se tomarán en cuenta los efectos por dilución en el trazo de las curvas de titulación.

Para iniciar, se trazarán las curvas de titulación $pH = f(x)$, donde x es la fracción de titulante agregado ($x=0$, antes de iniciar la titulación y $x=1$ en el punto de equivalencia). Las curvas corresponderán a varias concentraciones iniciales del ácido por valorar: $1F$, $10^{-1}F$, $10^{-2}F$, $10^{-3}F$ y $10^{-4}F$.

De acuerdo con los valores de pH para trazar las curvas:

(Antes del punto de equivalencia,
válida para $pH < 6.5$)

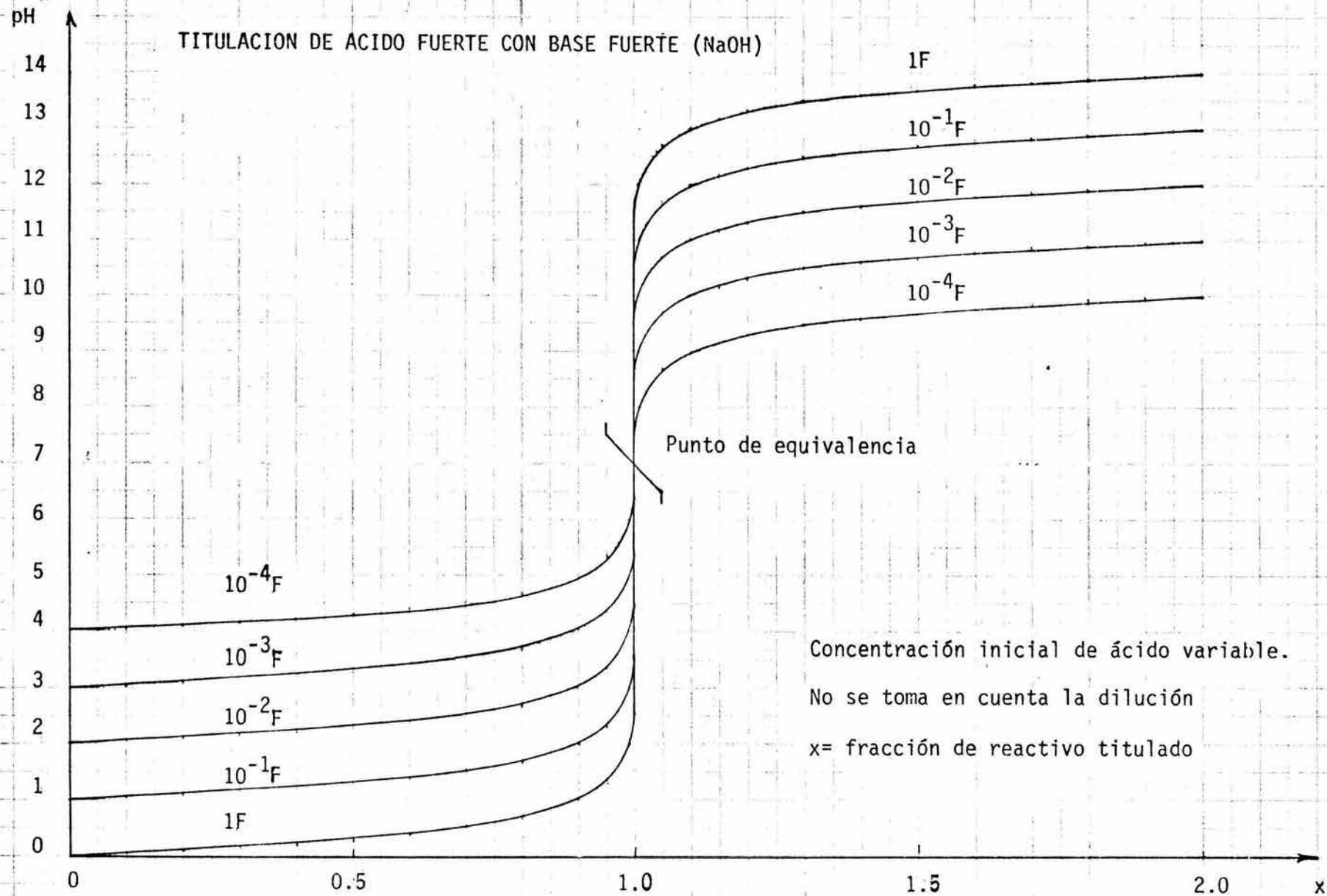
$$pH = -\log C_{HA}(1-x)$$

(Punto de equivalencia)

$$pH = 7$$

Después del punto de equivalencia,
válida para $pH > 7.5$

$$pH = 14 + \log C_{HA}(x-1)$$



Se hace manifiesto que al girar 180° las curvas, tomando como punto fijo de giro el de equivalencia, se sobreponen en virtud de ser simétricas.

De los datos obtenidos se observa que los ΔpH , desde $x=0$ (0% titulado) hasta $x=2$ (200% titulado, que equivale a un exceso de titulante correspondiente a NaOH agregado igual a C_{HA}) son de:

C_{HA}	pH(final) (x=2)	pH(inicial) (x=0)	ΔpH
1.0 F	14	0	14
10^{-1} F	13	1	12
10^{-2} F	12	2	10
10^{-3} F	11	3	8
10^{-4} F	10	4	6

El solo conocimiento de estos valores no es suficiente para seleccionar los indicadores, ya que haría falta conocer el error de titulación que su uso implicaría en la localización del punto final.

Con objeto de generalizar y evitar el realizar trabajo algebraico, para cada indicador en particular, se trazará el diagrama logarítmico $\log C = f(\text{pH})$ para las especies H^+ y OH^- .

En este diagrama se anotarán los % de HA (ac. fuerte) titulado, que corresponden a diferentes valores de C_{HA} inicial y de pH.

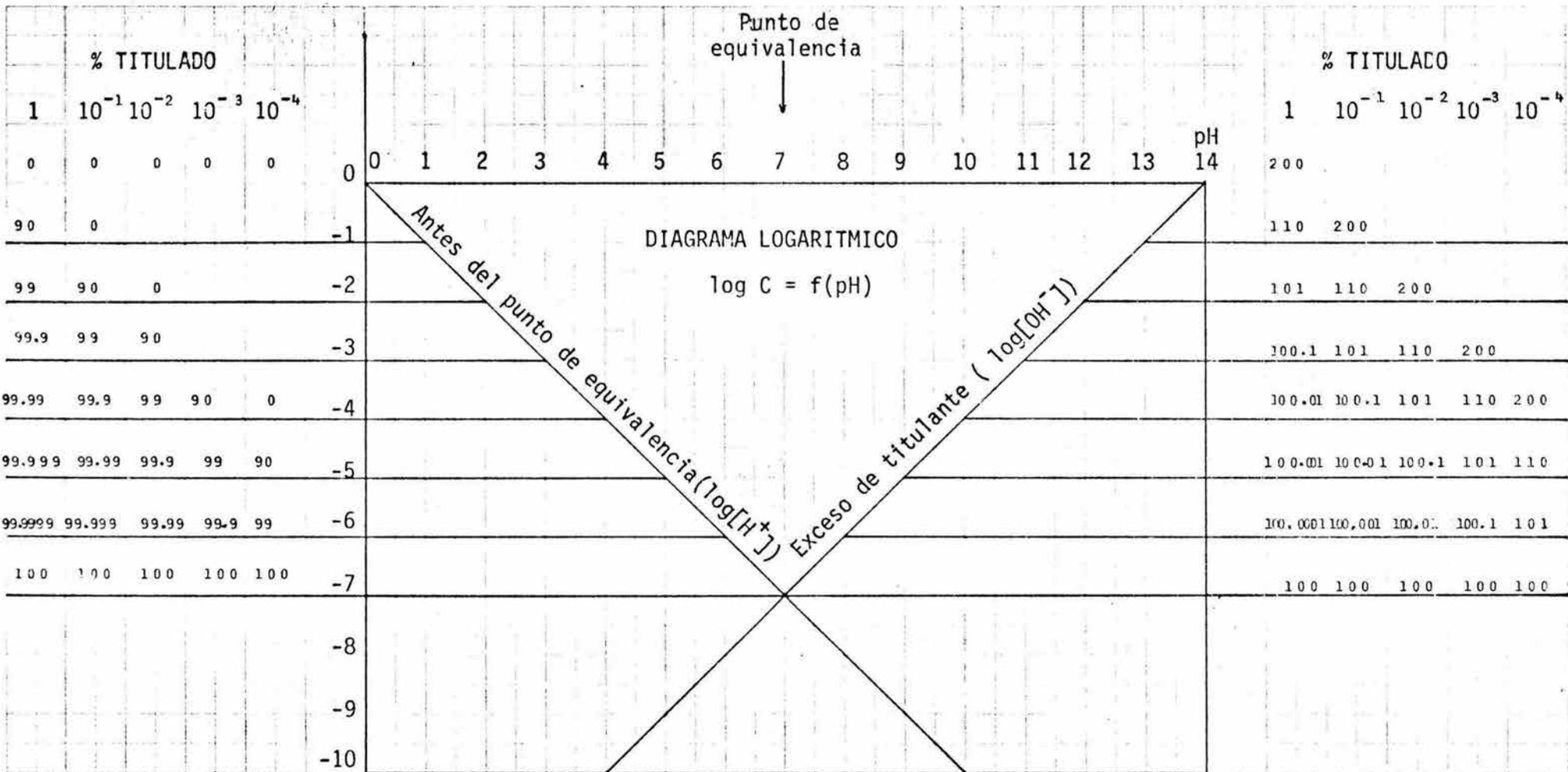
Debe tenerse cuidado, ya que en la zona cercana a $\text{pH} = 7$ ($6 < \text{pH} < 8$) las ecuaciones:

$$\text{pH} = -\log C_{\text{HA}}(1-x)$$

$$\text{y} \quad \text{pH} = 14 + \log C_{\text{HA}}(x-1)$$

no son válidas, son solamente aproximaciones.

En esta zona los cálculos deben realizarse utilizando el balance de electroneutralidad, en forma similar a como fue realizado al calcular el error de titulación.



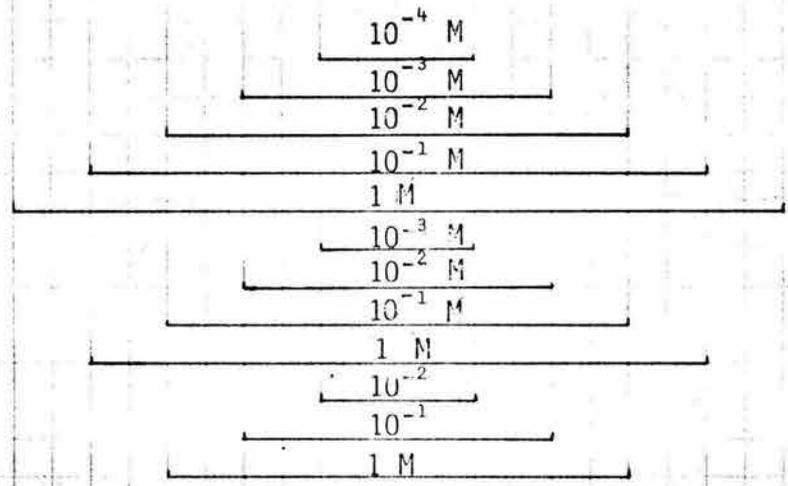
IN-30

SELECCION DE INDICADOR

(Titulación de ácido fuerte, HA con base fuerte NaOH)

C_{HA} = concentración analítica inicial (M)

NOTA: No se toma en cuenta la dilución.



INTERVALO DISPONIBLE PARA ELEGIR INDICADOR Y TENER:

no más de 1% de error de titulación.

no más de 0.1 % de error de titulación.

no más de 0.01 % de error de titulación.

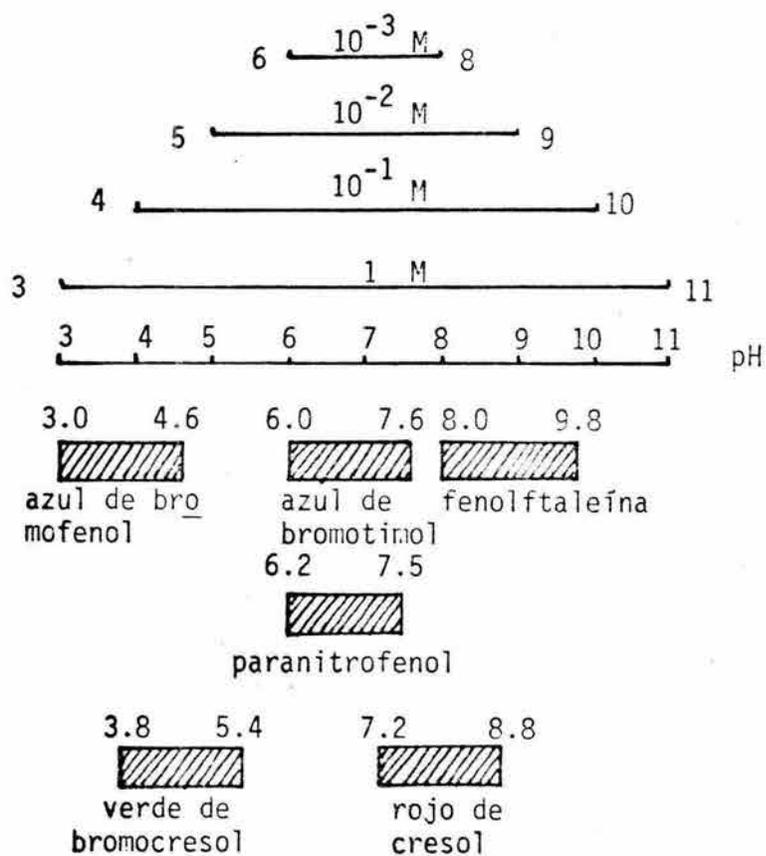
463

$$\Delta r\% = \frac{|\text{OH}^-| - |\text{H}^+|}{C_{\text{HA}}} \times 100$$

$$\% \text{ Titulado} = 100 + \Delta r\%$$

$$\% \text{ Titulado} = 100 + \frac{|\text{OH}^-| - |\text{H}^+|}{C_{\text{HA}}} \times 100$$

Si ahora se toma uno de los grupos de datos, por ejemplo los intervalos de pH disponible para no tener más de 0.1% de error y se consultan los intervalos de transición de algunos indicadores. (consultar el diagrama logarítmico).



Se puede observar, que el azul de bromotimol y el paranitrofenol pueden ser utilizados para titular ácido fuerte $10^{-3}M$, $10^{-2}M$, $10^{-1}M$ y $1M$, y no se tendrá más de 0.1% de error.

También es posible calcular el % de error cuando se utiliza un indicador determinado, por ejemplo si se usa paranitrofenol (6.2 - 7.5) para titular ácido $10^{-1}M$, ¿Cuál es el % de error si se observa el cambio al inicio de la transición y cuál si se observa al final?

$$\Delta r\% = \frac{|\text{OH}^-| - |\text{H}^+|}{C_{\text{HA}}} \times 100$$

Inicio de transición:

$$\Delta r\% = \frac{10^{-7.8} - 10^{-6.2}}{10^{-1}} \times 100 = -0.0006\%$$

Final de transición:

$$\Delta r\% = \frac{10^{-6.5} - 10^{-7.5}}{10^{-1}} \times 100 = +0.0003\%$$

Los dos valores son menores que 0.1%.

Para las titulaciones de base fuerte con ácido fuerte se siguen razonamientos similares.

Titulaciones De Acido Débil Con Base Fuerte

En general se ha observado que para utilizar un indicador en una titulación es necesario que el salto de pH sea de 6 unidades. En el caso de estas titulaciones el salto de pH corresponde al pH_{final} para $x=2$, menos el pH de media titulación para $x=0.5$, que muy frecuentemente coincide con el pK_A , siempre y cuando la concentración analítica inicial no sea muy pequeña.

Como en el caso de los ácidos fuertes, si bien es cierto que son suficientes 6 unidades de pH para poder utilizar el indicador, ¿cuál es el error en la localización del punto final, que se tiene con el que se selecciona?

En primer lugar se hará un estudio cualitativo. Para ello se trazarán los gráficos de titulaciones de ácido débil de pK_A variable y de concentración inicial constante, con base fuerte, y titulaciones de ácido débil de pK_A constante y concentración inicial variable, también con base fuerte.

Los gráficos se trazarán utilizando la expresión general de la curva de titulación, la que se obtiene a partir de las ecuaciones que relacionan las especies presentes en el sistema en titulación.

Las especies en la solución que contiene al sustrato original son HA, A^- , H^+ y OH^- , y las del titulante son Na^+ , OH^- y H^+ (en el caso de tratarse de NaOH). La concentración analítica original del ácido por titular se representará por "C". En todos los cálculos no se consideran los efectos de dilución.

Las ecuaciones que relacionan a las especies mencionadas son:

$$C = [HA] + [A^-] \text{ -----(1)}$$

$$xC = [Na^+] \text{ -----(2)}$$

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ -----(3)}$$

$$K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}^+] \text{-----(4)}$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \text{-----(5)}$$

x = fracción de titulante agregado

Con estas ecuaciones se obtiene la ecuación general de la curva de titulación, $x = f(\text{pH})$, válida para cualquier valor de pH:

$$xC + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{C}{\frac{[\text{H}^+]}{K_A} + 1}$$

$$xC + 10^{-\text{pH}} = \frac{10^{-\text{p}K_w}}{10^{-\text{pH}}} + \frac{C}{\frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{p}K_A}} + 1}$$

$$x 10^{\log C} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_w} + \frac{C}{10^{\text{p}K_A-\text{pH}} + 1} - 10^{-\text{pH}}$$

$$x = 10^{\text{pH}-\text{p}K_w-\log C} + \frac{1}{10^{\text{p}K_A-\text{pH}} + 1} - 10^{-\text{pH}-\log C}$$

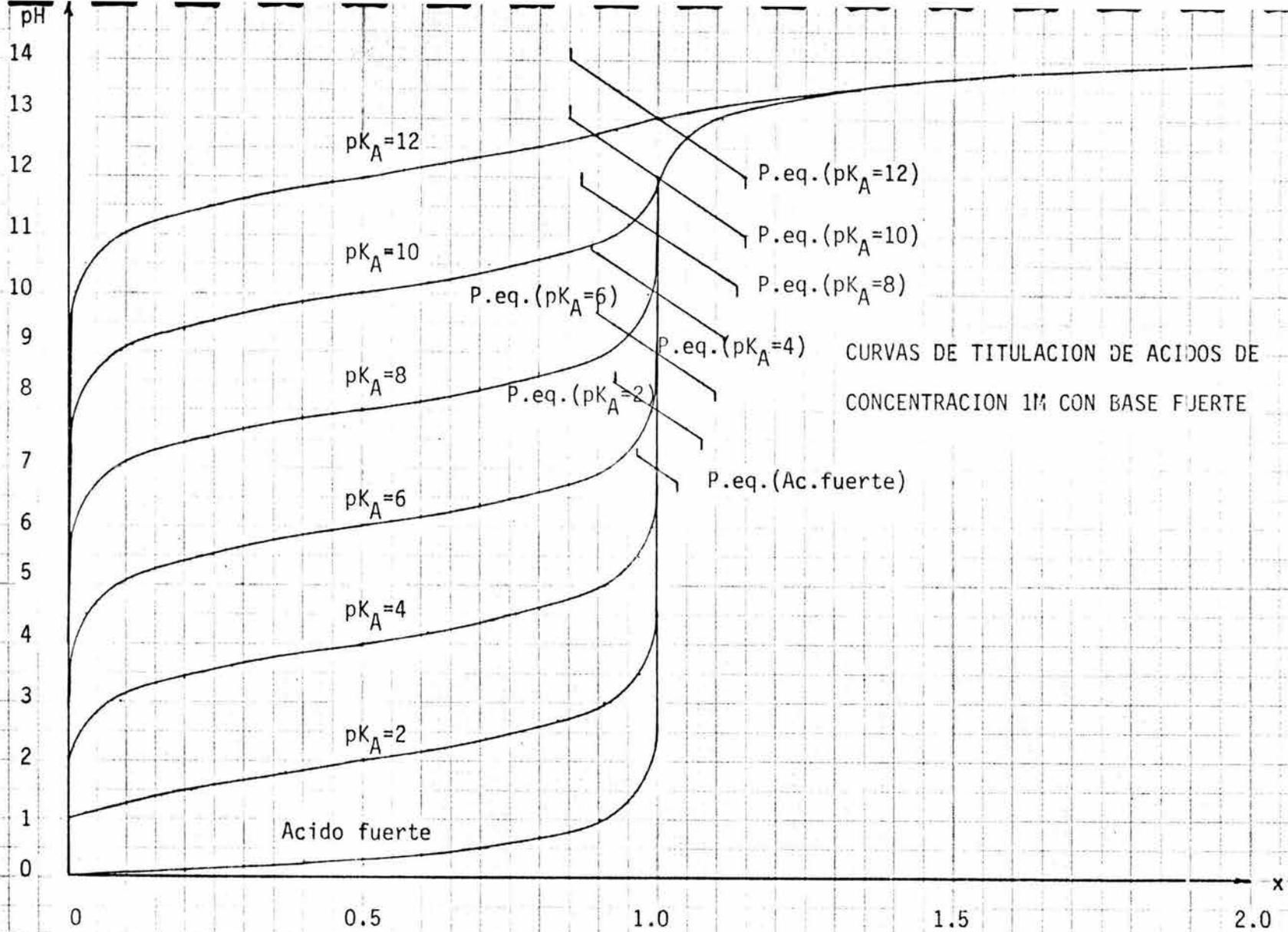
Si se asignan valores al pH, siendo conocidos el $\text{p}K_A$ y la concentración, se obtienen los correspondientes de "x". El procedimiento se hizo de esta forma, ya que es mucho más difícil asignar valores a "x" y obtener el pH.

La curva, sin embargo, se trazó como se acostumbra, $\text{pH} = f(x)$.

La forma simplificada de trazar estas curvas consiste en utilizar las expresiones aproximadas para valores o intervalos específicos de x:

$$x = 0 \quad , \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log C$$

$$0 < x < 1 \quad , \quad \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{x}{1-x}$$



No se toma en cuenta la dilución
 x= fracción de reactivo titulado

$$x = 1 \quad , \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_A + \frac{1}{2}\log C$$

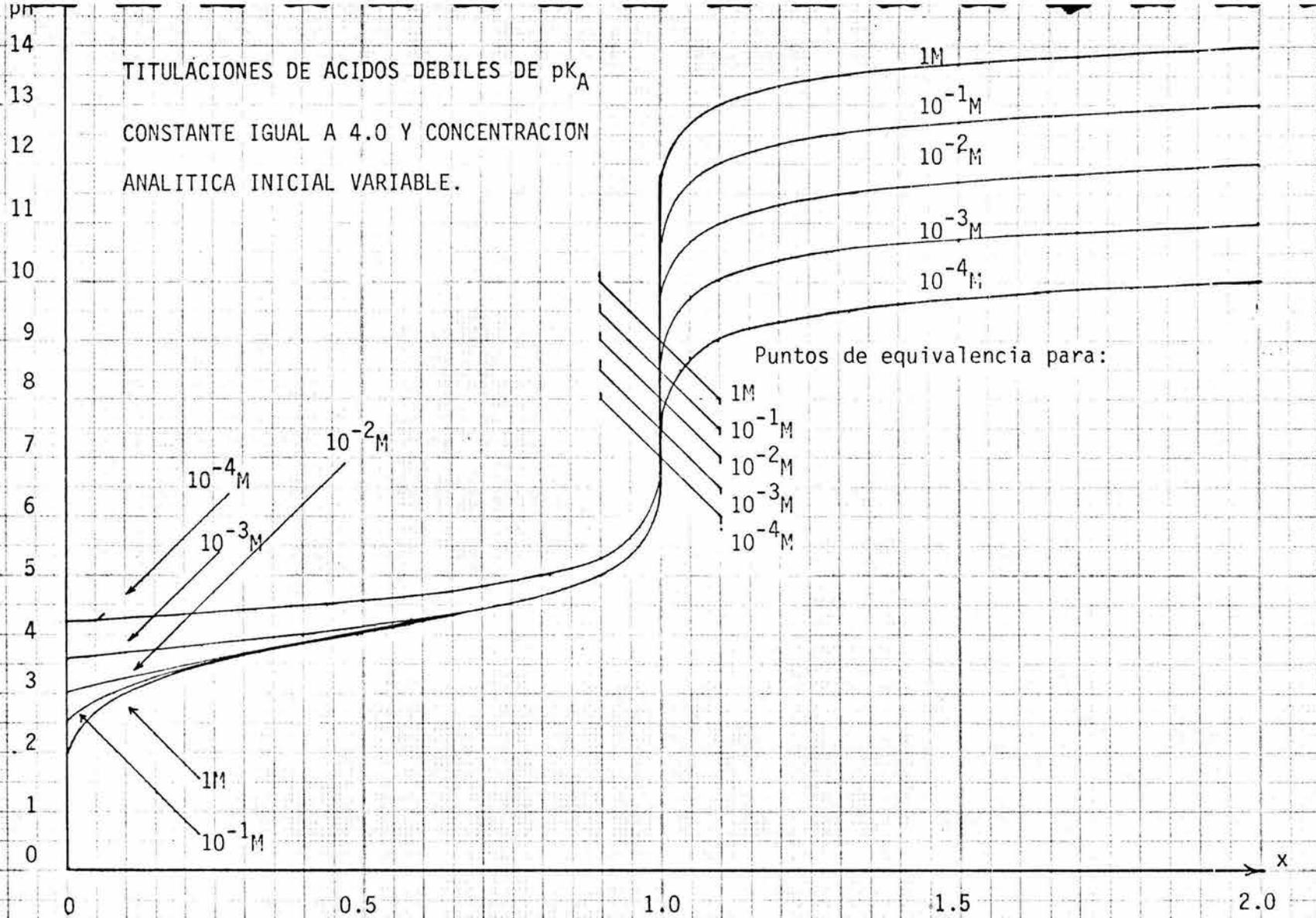
$$x > 1 \quad , \quad \text{pH} = 14 + \log C(x-1)$$

Para evaluar en estos ejemplos los ΔpH , que dirán cuáles indicadores pueden usarse, se considerarán los pH para $x=2$ y el de media titulación para $x= 0.5$

De esta forma se tiene para el primer gráfico, pK_A variable y concentración inicial constante igual a 1 M.

pK_A	pH_{final} $x=2$	pH_{med} $x=0.5$	ΔpH $C = 1 \text{ M}$
ácido fuerte	14	0.3	13.7
2.0	14	2.0	12.0
4.0	14	4.0	10.0
6.0	14	6.0	8.0
8.0	14	8.0	6.0
10.0	14	10.0	4.0

Por lo tanto el ácido de $\text{pK}_A=10$, no puede ser titulado con un indicador, ya que el $\Delta\text{pH} < 6$.



No se toma en cuenta la dilución
 x =fracción de reactivo titulado

Para el segundo caso, pK_A = constante y concentración C inicial variable, los resultados son:

Concentración inicial "C" (molar)	pK_A	pH_{final} x=2	pH_{med} x=0.5	ΔpH
1.0	4	14	4.0	10.0
10^{-1}	4	13	4.0	9.0
10^{-2}	4	12	4.0	8.0
10^{-3}	4	11	4.1	6.9
10^{-4}	4	10	4.55	5.45

Para este segundo caso, el salto de pH es mayor de 6 unidades, excepto para el último ejemplo, $C=10^{-4}M$.

Una vez identificadas las condiciones de titulación en las cuales es posible usar indicadores, lo que resta por saber es ¿cuál es el error en la localización del punto final?.

Para determinarlo es necesario recurrir al concepto de error de titulación.

Por ejemplo si se considera la titulación de un ácido de concentración $10^{-3}M$ y $pK_A=4$, con una base fuerte, se puede observar por las curvas trazadas que su $\Delta pH= 11-4.1 = 6.9$, por lo que es posible usar: timolftaleína (9.3-10.5), rojo de metilo (4.2-6.3) o rojo de fenol (6.4-8.0).

Con los valores de sus intervalos de transición y la expresión de Δr para ácidos débiles (Ver apéndice sobre Error de Titulación), titulados con ba-

se fuerte:

$$\Delta r\% = \left[\frac{\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]}{C} - \frac{1}{1 + \frac{K_A}{[H^+]}} \right] 100$$

Con esta expresión se calculan los datos concentrados en la siguiente tabla:

INDICADOR	pH	% Titulado	$\Delta r\%$
Timolftaleína	10.5	100.32	+0.32
	9.3	100.02	+0.02
Rojo de metilo	6.3	99.995	-0.006
	4.2	99.55	-0.45
Rojo de fenol	8.0	100.0009	+0.0009
	6.4	99.9957	-0.0043

Es evidente que el rojo de fenol puede ser utilizado con un error menor que 0.0043 % , por lo que este indicador es el más recomendable para este caso.

ERROR DEL INDICADOR.

Además del error de titulación, determinante para la selección del indicador, existe el error provocado por el propio indicador, ya que debido a su naturaleza ácido-básica puede reaccionar con el titulante o con el sustrato alterando por ello los resultados.

Las concentraciones comunes de los indicadores en los sistemas en titulación, son del orden de $10^{-6}M$, frente a concentraciones de sustrato más frecuentes entre $10^{-1}M$ y $10^{-3}M$.

Puesto que el pK_A de los indicadores debe ser lo más cercano posible a los puntos de equivalencia, los indicadores serán generalmente más débiles como ácidos que los constituyentes del sustrato.

Por otra parte, si se valoran bases débiles con ácidos fuertes, la base del indicador será también más débil que la que se valora.

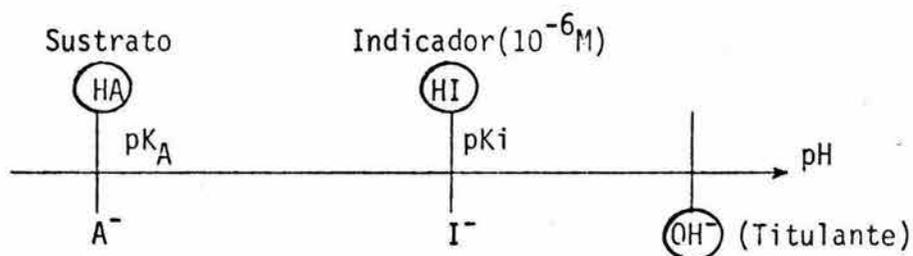
Debido a que la concentración del indicador es baja y la fuerza de su forma ácida y básica es menor que la del sustrato, primero se titulará al ácido más fuerte, que es precisamente el sustrato y a continuación la forma ácida del indicador.

Por lo que respecta al consumo de titulante por el indicador, el error, si reaccionara todo el indicador, sería de:

<u>MAXIMO</u>	<u>MINIMO</u>
$100 \times \frac{C_{In}}{C_{sust}} = \frac{10^{-6}}{10^{-3}} \times 100 = 0.1\%$	$\frac{C_{In}}{C_{sust}} \times 100 = \frac{10^{-6}}{10^{-1}} \times 100 = 0.001$

Debido a la presencia del indicador, el pH final se presentará a un pH menor al correspondiente a la equivalencia si solo estuviera presente el sustrato, este fenómeno es ocasionado por el efecto regulador de la pareja HI/I^- .

Si se tuviera el sistema en titulación representado esquemáticamente en la forma siguiente:



1a. Reacción de titulación:



Equilibrio en el primer punto de equivalencia



Salto de pH = $\text{pK}_i - \text{pK}_A$

2a. Reacción de titulación:



Salto de pH = $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pK}_i$

Debido a la baja concentración del indicador, el salto de pH, es realmente $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pK}_A$, como si HA fuera el único ácido por titular.

Con objeto de hacer mas patente la poca influencia de este factor a bajas concentraciones, se recomienda preparar una solución de A^- , 10^{-3}M , que corresponda al producto de titulación de HA, 10^{-3}M , entonces agréguese gota a gota el indicador y obsérvese si el establecimiento del equilibrio:



es suficiente para que se forme la cantidad de I^- que imparta a la solución el color correspondiente a su transición. Una solución preparada de esta forma, puede utilizarse como "blanco" al realizar la titulación, y localizar en esta forma un punto final muy cercano al de equivalencia.

En conclusión, el error del indicador en el trabajo rutinario, no tiene gran importancia, salvo que la concentración de indicador sea mayor de 0.1 veces la del sustrato. Sin embargo, debe evitarse tener alta concentración de indicador, ya que el cambio de color en esas condiciones es difícil de observar.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Bishop E [Editor], INDICATORS. Pergamon Press.
Alemania 1972.
- (2) Walton, F.H., PRINCIPIOS Y METODOS DE ANALISIS QUIMICO., Ed Reverté
Mexicana S.A., México 1970.
- (3) Kolthoff I.M., et al, QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS., Macmillan
Company., U.S.A. 1969.
- (4) Laitinen, H.A., and Harris, W.E., CHEMICAL ANALYSIS, Mc Graw - Hill.,
U.S.A. 1975.
- (5) Ayres, G.H., ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO., Ed. Harla, S.A.,
Madrid. 1975.
- (6) Quere, A., Llano, M., DIAGRAMA LOGARITMICO DE CONCENTRACIONES PARA
PARES ACIDO-BASE, EN FUNCION DEL pH., U.N.A.M., México 1982.

LUZ Y COLOR

LUZ Y COLOR

Al plantear la pregunta ¿ qué es la luz?, a personas que no tienen relación con la física, las respuestas que se obtienen frecuentemente son:

" La luz es lo que que nos permite ver".

" La luz es lo que ilumina los objetos y los hace visibles."

" La luz es una impresión producida en la retina".

Pero el hombre de ciencia no se ha conformado con esta respuesta, y es -- así como ha propuesto diversos modelos para explicar la naturaleza de la luz y los fenómenos ligados a ella.

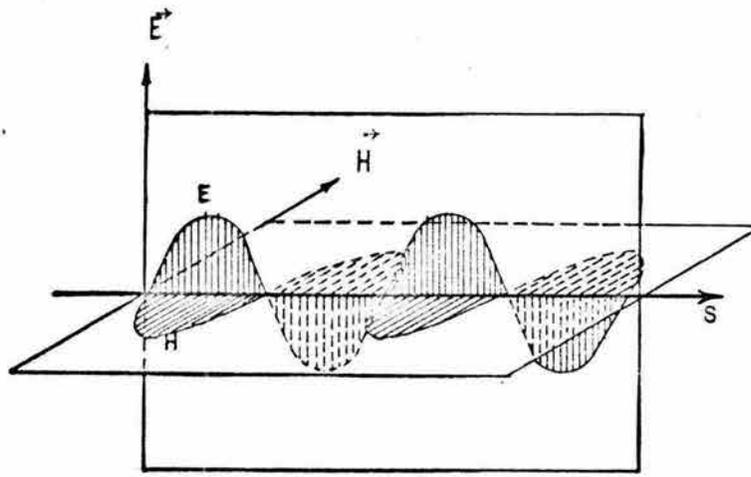
De esta manera se ha ido evolucionando desde el modelo corpuscular, pro -- puesto por Newton, seguido por el ondulatorio de Huygens, ambos rechazados en ocasiones y enriquecidos en otras por valiosas colaboraciones de nota -- bles investigadores.

Actualmente se considera que la luz (no solamente la visible) es una clase especial de energía, conocida como radiación electromagnética, de naturaleza ondulatoria, pero a pesar de esta aseveración, existen fenómenos como el efecto fotoeléctrico, en el cual se impone la necesidad de conside -- rarla como constituida por partículas llamadas fotones.

Esto no quiere decir que la luz en ocasiones se comporta como ondas y en -- otras como corpúsculos, no, de ninguna manera, la luz es simplemente la -- luz y se comporta como lo que es, sólo que el hombre en su necesidad de -- explicar el mundo y entenderlo, ha planteado modelos de comportamiento su -- jetos a las limitaciones de su propia naturaleza.

Si se aceptan las últimas teorías, la luz es en sí la radiación electromag -- nética, asociada a dos campos, uno eléctrico y otro magnético, ambos - - -

oscilatorios y perpendiculares entre sí, que permiten el transporte de energía, aún sin transporte de materia.



E - CAMPO ELECTRICO
H - CAMPO MAGNETICO

DIAGRAMA LC-1

La radiación electromagnética tiene como característica la frecuencia de oscilación " ν " (número de ciclos por segundo), la cual permanece constante aún cuando la radiación atraviese cualquier medio.

La frecuencia se relaciona con la velocidad de la radiación y con la longitud de las ondas, por medio de la expresión:

$$\nu\lambda = v \text{ (en cualquier medio)}$$

$$\nu\lambda = c \text{ (en el vacío)}$$

$$c = 299792.5 \text{ km s}^{-1} \approx 3.0 \times 10^5 \text{ km s}^{-1}$$

"c" es mayor que "v", y ambas se relacionan mediante la expresión:

$$c/v = n \text{ (índice de refracción)}$$

λ = longitud de onda (longitud/ciclo)

ν = frecuencia (ciclos/segundo o hertz)

Si se representa en forma esquemática, E vs Tiempo, y E vs Distancia, se tiene el siguiente gráfico:

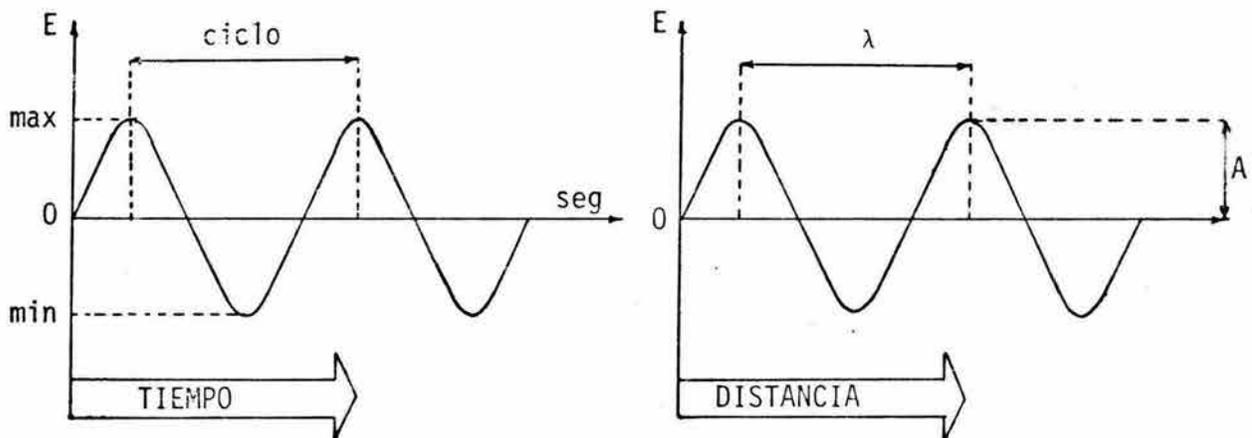


GRAFICO LC-2

En estos gráficos:

A= amplitud de onda

T = período (tiempo requerido para cada ciclo, se expresa en s/ciclo)

La frecuencia se relaciona con la energía de la onda por medio de la relación de Einstein-Planck:

$$E = \nu h \quad \text{donde "h" es la constante de Planck.}$$

$$h = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV-s} \quad \delta \quad h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ joule s}$$

El espectro electromagnético se divide en diversas regiones de acuerdo a su longitud de onda. Estas regiones se representan por una escala -- continua llamada espectro electromagnético.

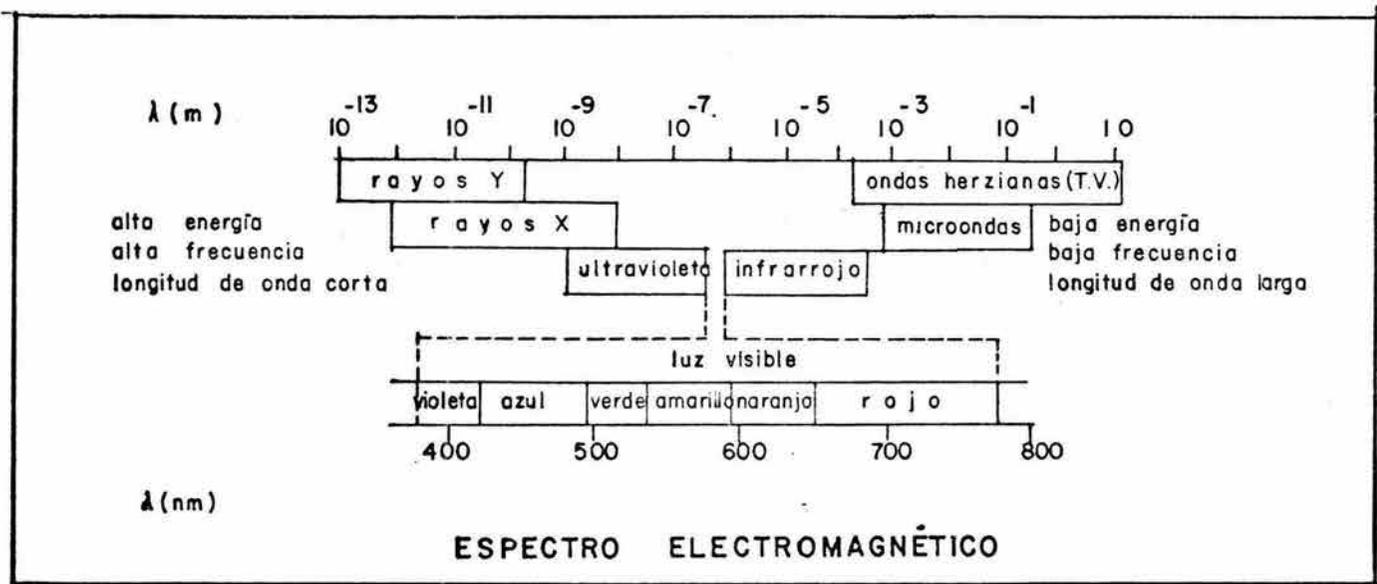


DIAGRAMA LC-3

El espectro electromagnético es muy extenso, abarca una amplia gama de radiaciones y, como puede observarse en la ilustración, la escala para las longitudes de onda de todo el espectro (parte superior del diagrama) - es logarítmica.

En contraste, la parte correspondiente al espectro de la luz visible -- es muy reducida, de esta manera es posible representar su escala en forma lineal (parte inferior del diagrama) utilizando como unidad el nanómetro, que es 10^9 veces más pequeño que el metro.

Para cada zona del espectro electromagnético, existen tanto detectores como fuentes de emisión selectivos.

La luz visible es percibida por el ojo humano como color, el cual es diferente de acuerdo a la zona de longitud de onda que cause la impresión.

COLOR	(nm)	AMPLITUD DE LA ZONA (nm)	ENERGIA(eV)
Rojo	647.0 - 700.0	53.0	1.77 - 1.92
Naranja	585.0 - 647.0	62.0	1.92 - 2.12
Amarillo	575.0 - 585.0	10.0	2.12 - 2.16
Verde	491.2 - 575.0	83.8	2.16 - 2.52
Azul	420.0 - 491.2	71.2	2.52 - 2.95
Violeta	400.0 - 420.0	20.0	2.95 - 3.10

Cuando la radiación electromagnética atraviesa un medio dispersante -- (espectroscopio), se separa en las radiaciones de diferentes longitudes de onda que la constituyen.

En el caso de la luz solar , la cual es blanca para el ojo, al atravesar un prisma que la disperse, se separa en las radiaciones de diferentes longitudes de onda que la constituyen.

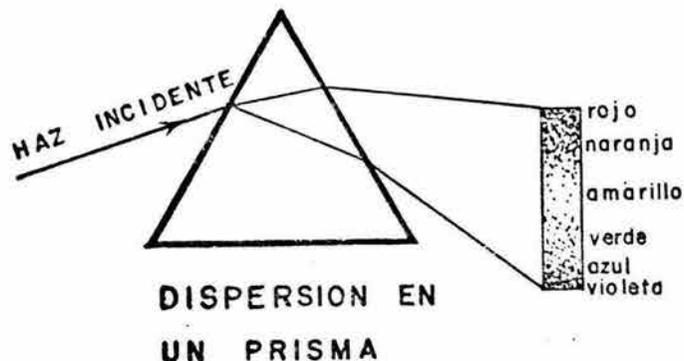


DIAGRAMA LC-4

El espectro de una fuente de radiaciones electromagnéticas, puede ser continuo o discontinuo, dependiendo ello de la naturaleza de la fuente.

Se llama espectro continuo a aquel que está constituido por radiaciones de todas las longitudes de onda en un determinado intervalo. El que un espectro sea continuo, no implica que todas las radiaciones que lo constituyen sean de igual intensidad, entendiéndose por intensidad luminosa a la cantidad de luz recibida por unidad de superficie.

El sol y otras estrellas emiten espectros continuos, los cuerpos incandescentes también (acero fundido), lo mismo que las lámparas de filamento de tungsteno (focos comunes), sin embargo la distribución de las radiaciones en cada uno de sus espectros es diferente.

Un cuerpo incandescente tiene un espectro continuo cuya distribución se modifica de acuerdo a la temperatura y además la radiación total emitida es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura (Ley de Boltzmann).

Como puede observarse, al aumentar la temperatura del cuerpo incandescente, el máximo de la energía emitida se desplaza hacia longitudes de onda menores. A temperaturas como las existentes en la superficie del sol - - ($T \cong 5.600^{\circ}\text{C}$), el máximo se produce para las longitudes de onda - - correspondientes al espectro visible. El ojo humano tiene también su ma - - yor sensibilidad en esta zona (Ver diagrama LC-8).

Una lámpara común de filamento de tungsteno, calentado por medio de corriente eléctrica ($T \cong 2400^{\circ}\text{C}$), emite un espectro continuo, cuyo máximo - - de energía emitida se encuentra en el infrarrojo, y sólo una pequeña parte - - de toda la radiación, alrededor de un 4 %, está en la zona visible, siendo - - más intensas la roja y amarilla, que la azul y violeta.

Los espectros discontinuos, de banda o línea, son emitidas por otro tipo -- de lámparas, por ejemplo las lámparas de sodio utilizadas actualmente en la iluminación urbana, emiten en el espectro visible casi exclusivamente las - - radiaciones correspondientes a las longitudes de emisión del sodio (589.0 y 589. 59 nm), que corresponden al amarillo.

El hidrógeno al proporcionársele energía para excitarlo, emite en el espectro visible a 656.03, 486.1, 434.1, 410.2 y en el ultravioleta inmediato en 364.6 nanómetros. A esta serie de líneas luminosas se le llama serie de - - Balmer.(Ver DIAGRAMA LC-10)

A la luz constituida por radiaciones de una misma longitud de onda se le llama monocromática y a la que contiene varias, se le llama policromática.

El color de los objetos, es el resultado de su interacción con la luz visi -- ble. Es un fenómeno esencialmente subjetivo, ya que resulta del estímulo - - recibido en la retina y posteriormente transformado por el cerebro.

La retina puede considerarse constituida por celdas fotoeléctricas que re - - ciben la energía luminosa y la transforman en química y eléctrica.

A continuación la energía transformada es conducida por medio del nervio óptico al cerebro, quien interpreta los estímulos recibidos y los convierte en la impresión de color.

En el fenómeno del color intervienen tres factores: la fuente de luz, el objeto que recibe la luz y el mecanismo fisiológico-psicológico, ojo-cerebro que recibe, percibe y transforma la radiación electromagnética.

Por lo que respecta a las fuentes de luz y al tipo de radiación que emiten, ya fueron descritos.

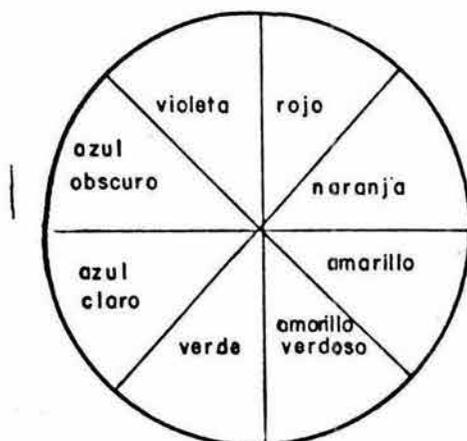
Los objetos que reciben la luz, la modifican por medio de sus interacciones con ella. Los fenómenos resultantes de las interacciones, son reflexión y absorción selectiva, transmisión, dispersión, interferencia y difracción.

Un objeto al recibir la luz, puede absorber parte de ella y reflejar otra.

Por ejemplo, si de un objeto se dice que es rojo a la vista, es que refleja principalmente la radiación roja y absorbe el resto. A estas dos fracciones de la luz, se les considera "complementarias" y a sus colores, "colores complementarios" (Ver diagrama LC-5)

Los colores complementarios pueden ser observados en el círculo de Newton.

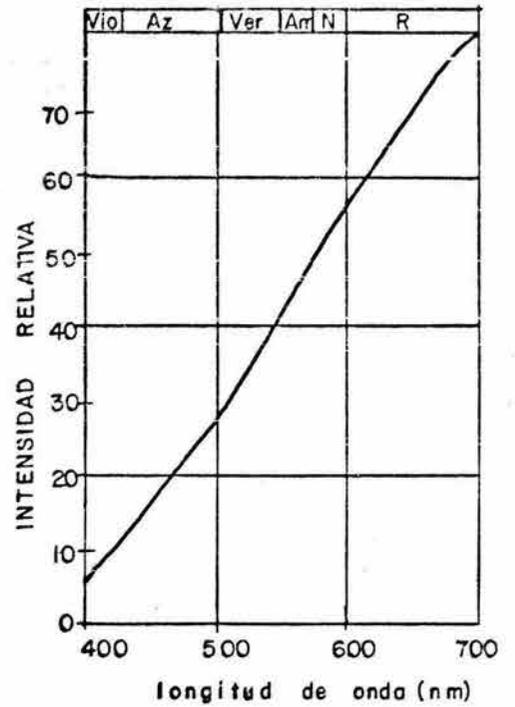
Cualquier par de colores diametralmente opuestos por el vértice, son complementarios.



CIRCULO DE NEWTON

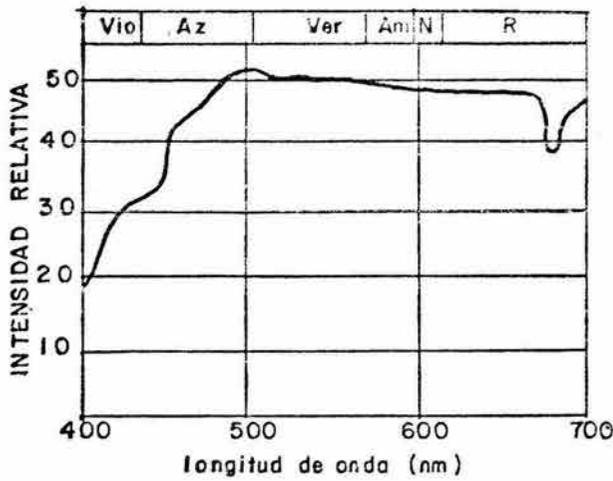
DIAGRAMA LC-5

DIAGRAMA LC-7



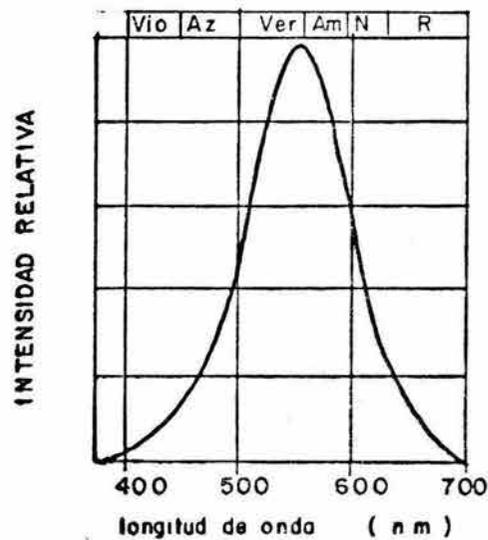
DISTRIBUCION ESPECTRAL EN EL INTERVALO VISIBLE DE UNA LAMPARA DE TUNGSTENO

DIAGRAMA LC-6



CURVA DE DISTRIBUCION DE ENERGIA ESPECTRAL DE LUZ DE DIA

DIAGRAMA LC-8



SENSIBILIDAD RELATIVA DEL OJO ANTE IGUALES INTENSIDADES DE LAS DIFERENTES RADIACIONES

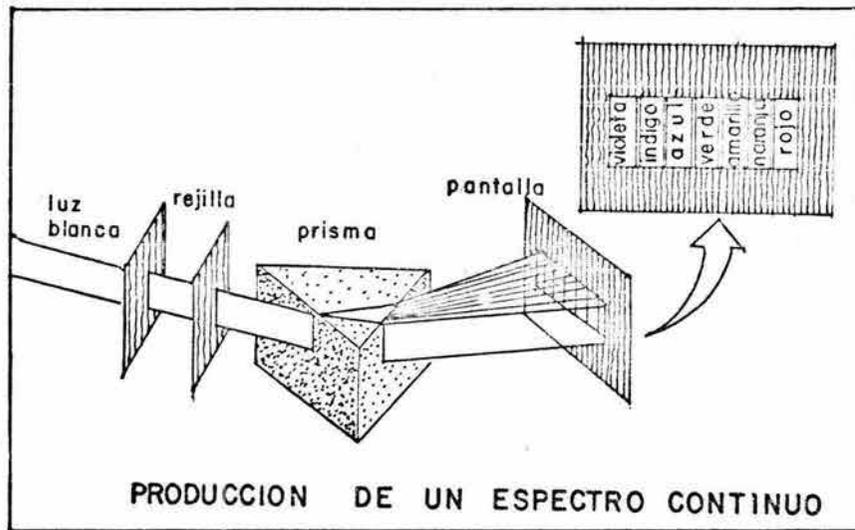


DIAGRAMA LC-9

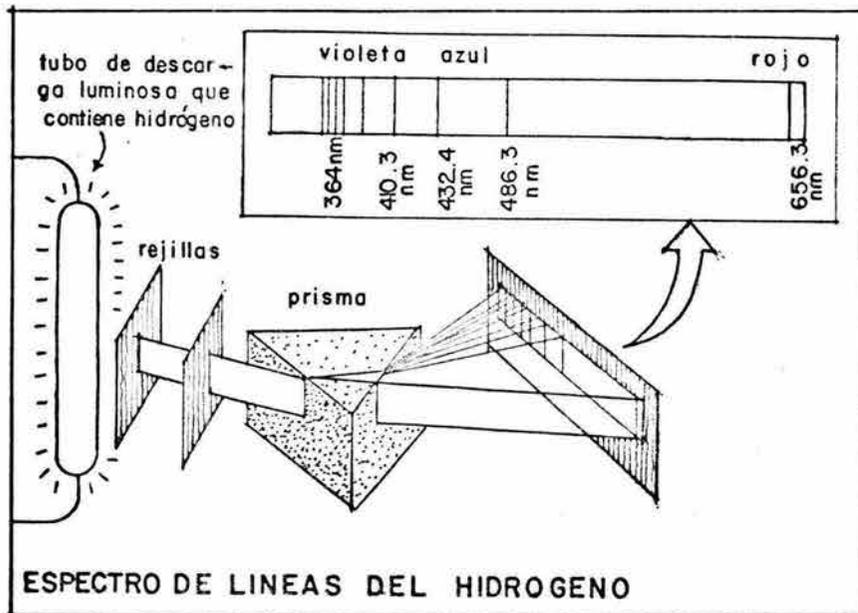
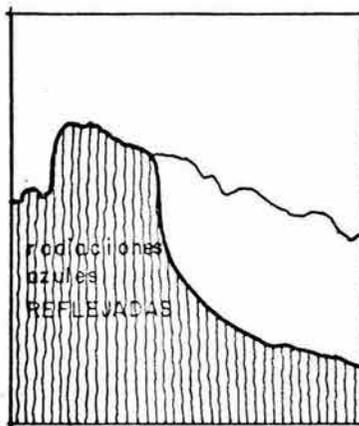
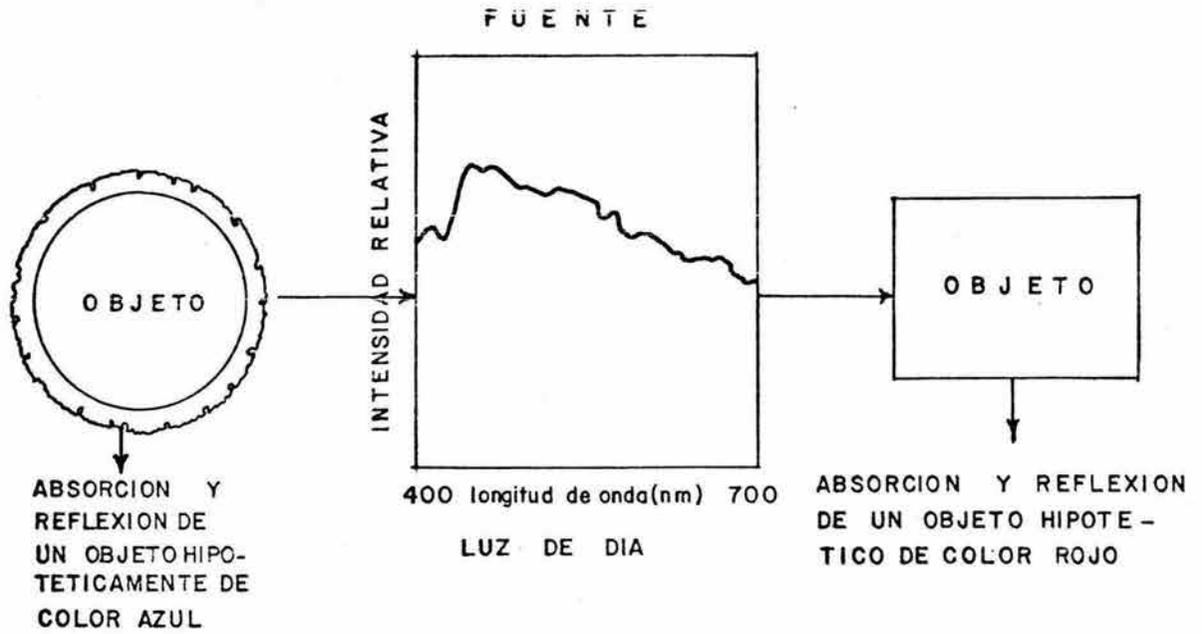


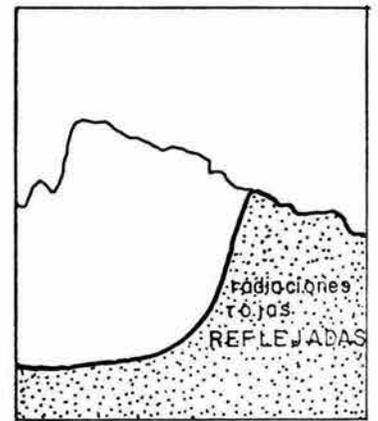
DIAGRAMA LC-10

LC/11

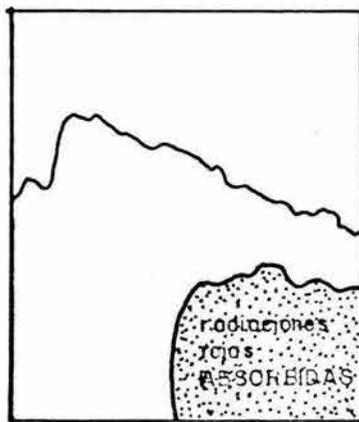
COLOR DE LOS OBJETOS POR LOS FENOMENOS DE REFLEXION Y ABSORCION **DIAGRAMA LC-11**



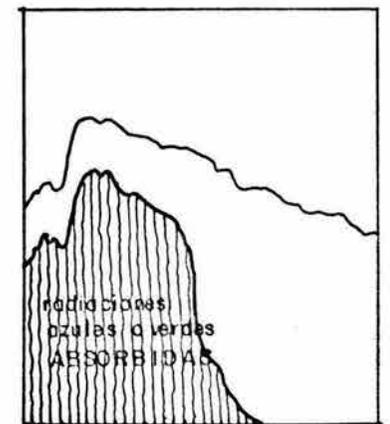
ESPECTRO DE LUZ REFLEJADA



ESPECTRO DE LUZ REFLEJADA



ESPECTRO DE LUZ ABSORBIDA



ESPECTRO DE LUZ ABSORBIDA

Si a la luz blanca se le eliminan las radiaciones correspondientes a un par de colores complementarios, continúa siendo blanca. De la misma manera, la mezcla de dos colores complementarios da como resultado el blanco.

Las tonalidades del color dependen de la proporción de las radiaciones absorbidas y reflejadas, así un objeto puede ser rosa claro, rosa fuerte, rojo o rojo oscuro. (Ver diagrama LC-12).

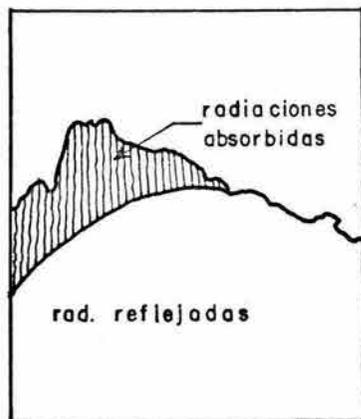
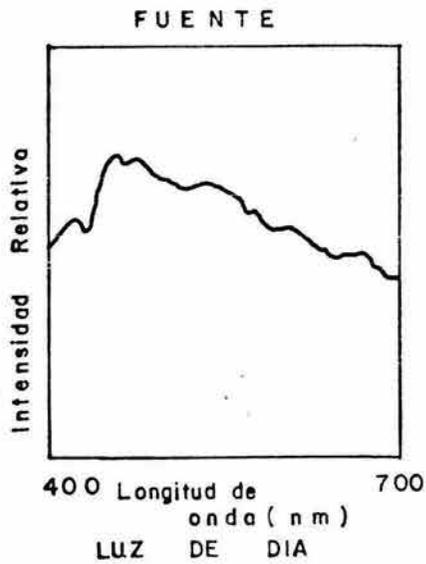
El color también puede ser observado en los objetos por transmisión, en estos casos el color absorbido es complementario del observado, que se dice es transmitido. En este caso se habla de "transmitancia" y "absorbancia" las cuales son propiedades de las sustancias, resultantes de los fenómenos de absorción y transmisión de la luz. Estas propiedades son muy importantes en las determinaciones analíticas.

Cuando un haz de luz atraviesa un recipiente de paredes transparentes (que no absorben radiación) que contenga una solución de alguna sustancia, puede interaccionar con ella. Uno de los resultados de la interacción es el color, es decir la solución puede ser colorida, debido a que parte de la luz es absorbida y transformada en otro tipo de energía (calorífica o cinética). La radiación que no es absorbida se manifiesta como color y a su espectro se le llama de transmisión. Si la luz hubiera sido blanca, la luz absorbida sería "complementaria" de la transmitida y su espectro sería el de "absorción". (Ver diagrama LC-13).

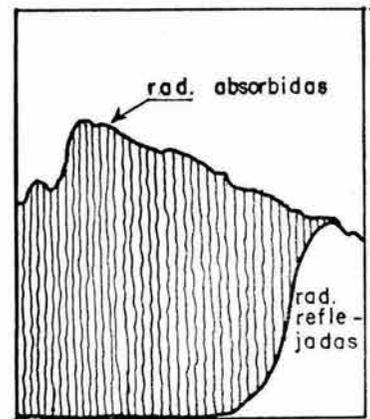
Para medir la intensidad luminosa absorbida por una sustancia en solución y utilizar este medio como un recurso de determinación analítica cuantitativa, es indispensable disponer de radiación monocromática.

Considérese por ejemplo un recipiente transparente que contenga una sustancia absorbente, en el que incide una radiación monocromática, de longitud de onda " λ " y de intensidad " I_0 ".

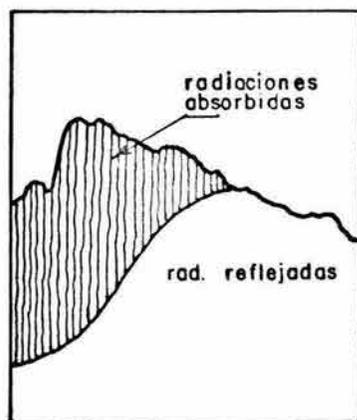
ESPECTROS E.M. DE LUZ REFLEJADA



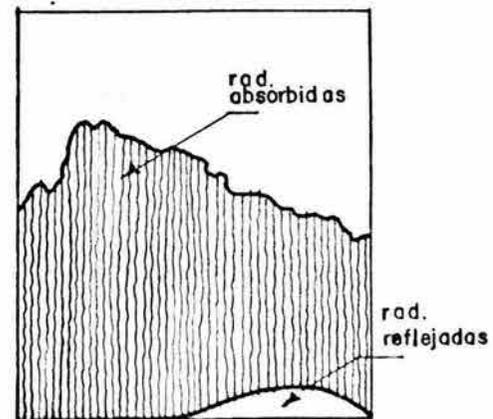
OBJETO DE COLOR
ROSA CLARO



OBJETO DE COLOR
ROJO



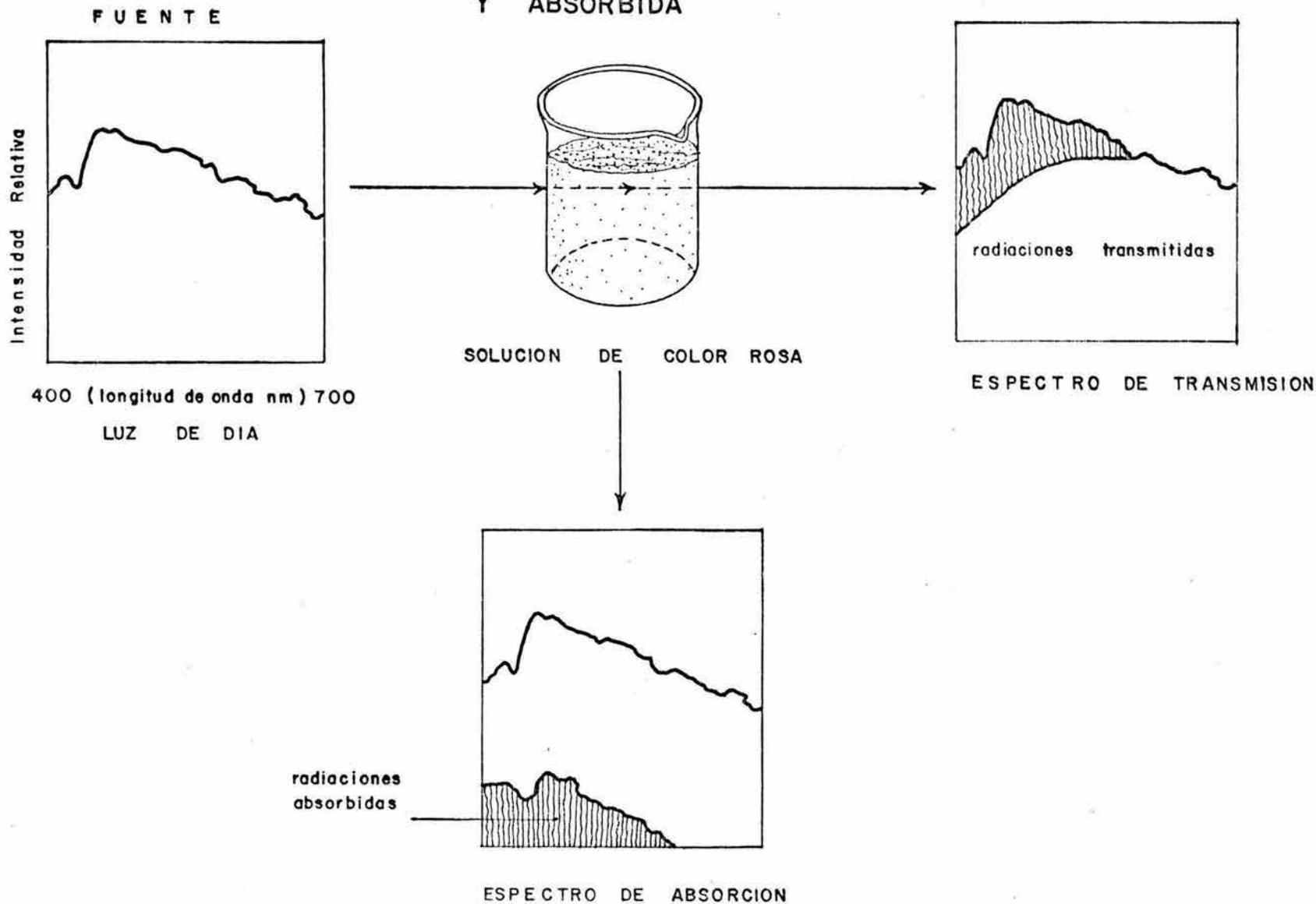
OBJETO DE COLOR
ROSA FUERTE



OBJETO DE COLOR
ROJO OSCURO

DIAGRAMA LC-13

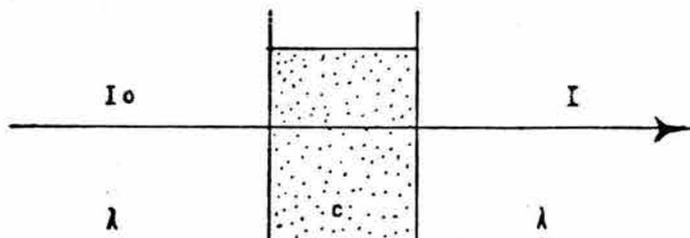
ESPECTROS DE E.M. DE LUZ TRANSMITIDA
Y ABSORBIDA



LC/15

Se establece que la intensidad emergente "I", después de la absorción y la intensidad incidente "I₀", guardan una relación conocida como Ley de Beer.

DIAGRAMA LC-14



$$-\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} l c = A$$

I_0 = intensidad de la luz monocromática incidente.

I = intensidad de la luz monocromática transmitida.

$\frac{I}{I_0}$ = T = transmitancia

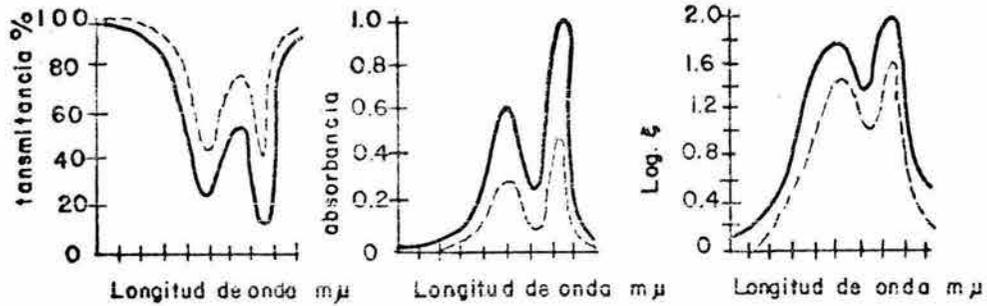
ϵ_{λ} = absortividad molar (constante específica para cada sustancia y para cada longitud de onda).

l = longitud de paso de la luz (cm)

C = concentración de la sustancia (moles/litro)

A = absorbancia

DIAGRAMA LC-15



PRESENTACION DE CURVAS DE ABSORCION ESPECTRAL: CURVA CONTINUA CONCENTRACION A 0.01 M; CURVA DISCONTINUA A 0.005 M.

Si en una solución existe más de una especie química que absorbe, la absorbancia de esta solución es igual a la suma de las absorbancias de todas las especies en solución, lo que se conoce como "Ley de aditividad de las absorbancias".

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

$$A_1 = \epsilon_1 \cdot l c_1$$

$$A_2 = \epsilon_2 \cdot l c_2$$

$$A_3 = \epsilon_3 \cdot l c_3$$

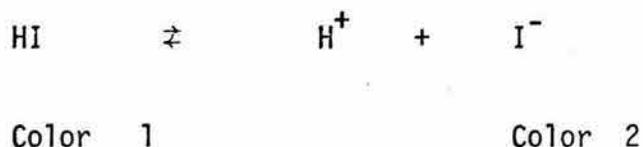
⋮

$$A_n = \epsilon_n \cdot l c_n$$

$$A = l (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \epsilon_3 c_3 + \dots + \epsilon_n c_n)$$

Las consideraciones anteriores pueden ser aplicadas a los indicadores ácido-base, puesto que estas sustancias en solución presentan color debido a los fenómenos de absorción y transmisión de la luz.

Se recordará (Ver apéndice sobre "Indicadores ácido-base") que en las soluciones de indicadores, coexisten sus formas básicas y ácidas, debido al equilibrio, que en la forma más simple puede representarse para un indicador del tipo HI/I⁻, en la forma siguiente:



Con una constante de equilibrio

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{I}^-]}{[\text{HI}]}$$

Si se considera una solución de indicador de concentración constante igual a c_{ind} , que a cualquier pH es igual a la suma de las concentraciones de las especies ácida, HI, y básica, I⁻,

$$c_{\text{ind}} = [\text{HI}] + [\text{I}^-]$$

Con objeto de tener en forma inmediata los valores de [HI] y [I⁻], a cualquier pH, se puede trazar el diagrama logarítmico de predominancia de las especies (Ver diagrama anexo). Recuérdese que para trazar el diagrama, es necesario conocer el pK_i del indicador y su concentración en disolución. c_{ind} con estos valores, el balance del indicador, $c_{\text{ind}} = [\text{HI}] + [\text{I}^-]$ y la constante del indicador K_i , se obtienen las ecuaciones de - -

de $\log [HI] = f(\text{pH})$, $\log [I^-] = f(\text{pH})$, $\log [H^+] = f(\text{pH})$ y $\log [OH^-] = f(\text{pH})$. Con estas ecuaciones se traza el diagrama logarítmico anexo.

Puesto que, $c_{\text{ind}} = [HI] + [I^-]$ a cualquier pH, en una solución en la que sólo absorben la radiación visible las especies del indicador, lo cual es lo más frecuente en las titulaciones ácido-base, de acuerdo a la Ley de la aditividad de las absorbancias, es posible afirmar, que la absorbancia total es igual a la suma de las absorbancias de las especies I^- y HI.

$$A_{\text{total}} = A_{HI} + A_{I^-}$$

$$A_{HI} = \epsilon_{HI} \cdot l [HI]$$

$$A_{I^-} = \epsilon_{I^-} \cdot l [I^-] \quad :$$

$$A_{\text{total}} = \epsilon_{HI} \cdot l [HI] + \epsilon_{I^-} \cdot l [I^-]$$

Si se preparan soluciones con concentraciones iguales del indicador, pero diferente pH, por ejemplo:

Solución 1 pH < $\text{p}K_i - 2$ Prácticamente todo el indicador está en su forma HI.

Solución 2 pH > $\text{p}K_i + 2$ Prácticamente todo el indicador está en su forma I^- .

DIAGRAMA LC-16

log C

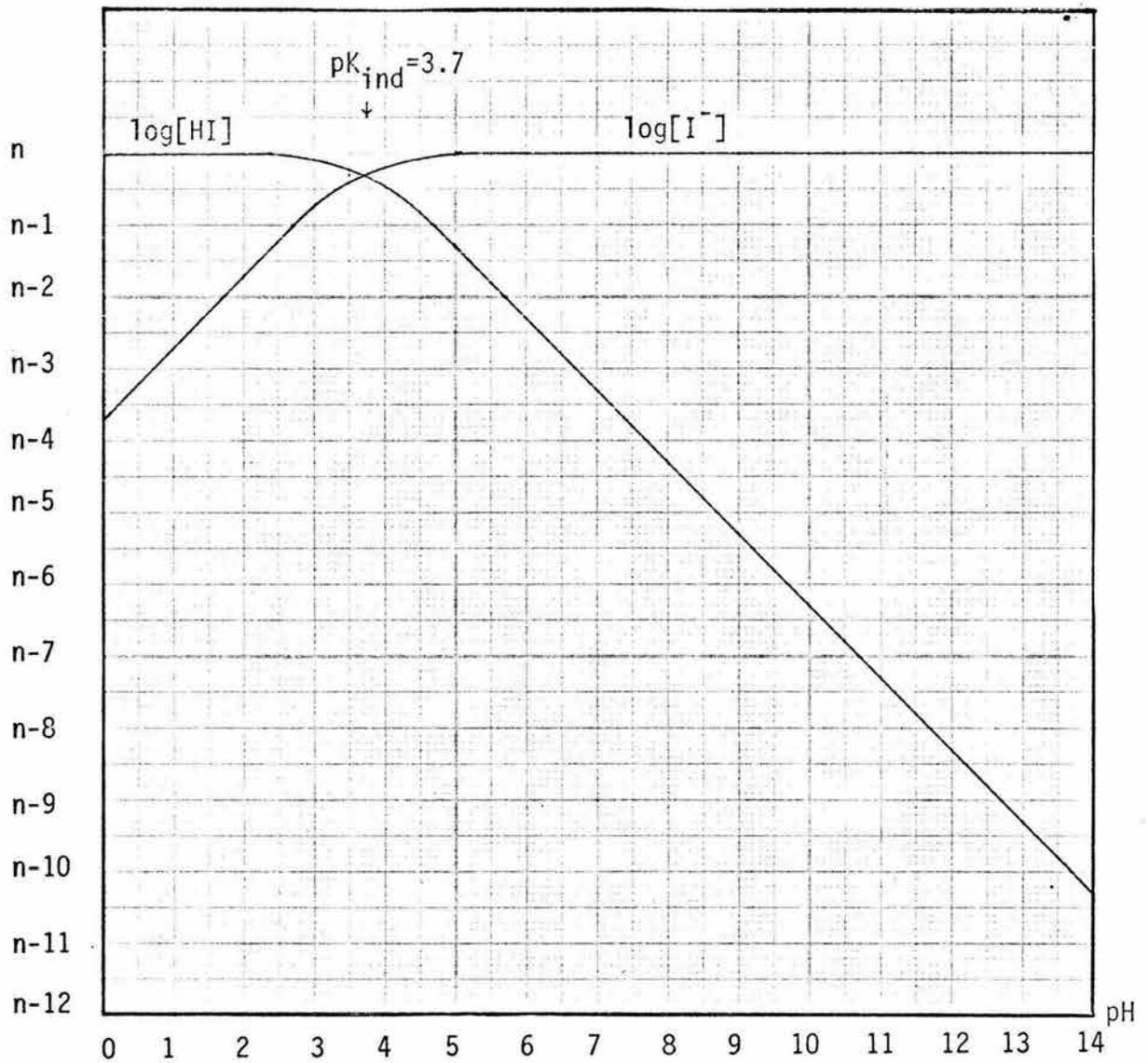
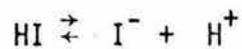


DIAGRAMA LOGARITMICO DE UN INDICADOR DE $pK_{ind}=3.7$ (anaranjado de metilo)

$$C_{ind} = [HI] + [I^-]$$

Para el caso ejemplificado $C_{ind} = 10^n$

El equilibrio del indicador se representa por:



Con una constante:

$$K_i = \frac{[H^+][I^-]}{[HI]}$$

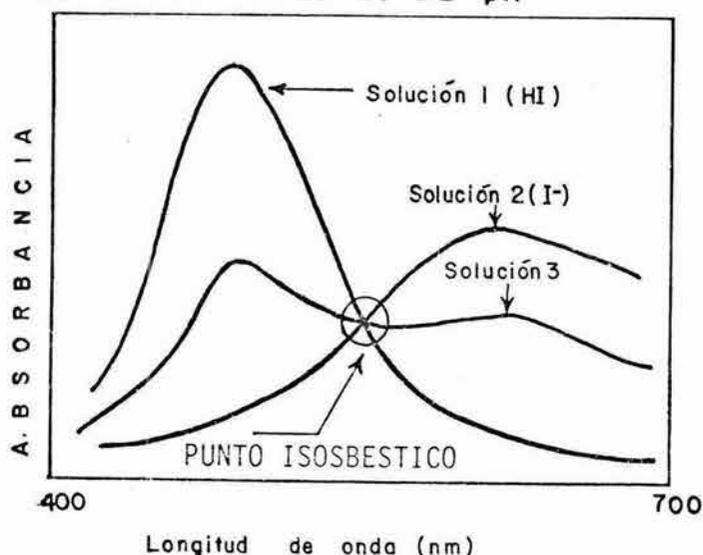
Solución 3 $pk_i - 2 < pH < pk_i + 2$ El indicador se encuentra en las dos formas I^- y HI.

NOTA: Consultar el diagrama logarítmico para constatar las proporciones de I^- y HI presentes en cada pH.

A cada una de las soluciones 1, 2 y 3 se les determina el espectro de absorción y se obtiene el siguiente gráfico:

DIAGRAMA LC-17

ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE UN INDICADOR A DIFERENTES VALORES DE pH



Se observa en el gráfico que la forma HI (solución 1), tiene su mayor absorción en longitudes de onda pequeñas, por lo tanto su color, correspondiente al espectro de transmisión, debe ser rojo. La forma I^- (solución 2) tiene su mayor absorción en longitudes de onda grandes, por lo tanto su color debe ser azul violeta.

También se observa que todas las curvas tienen un punto común, al cual se le llama "punto isobéptico".

A la λ del punto isobéptico, las absorciones de las soluciones 1, 2 y 3 y la de cualquier solución del indicador en estudio, cuya concentración sea la misma de las soluciones 1, 2 ó 3, son iguales.

Muchos indicadores poseen puntos isobépticos para una longitud de onda específica, en los cuales el coeficiente de absorptividad de la especie básica, ϵ_{I^-} , es igual al de la especie ácida ϵ_{HI} . Esto puede demostrarse de la siguiente manera:

Si A_1 es la absorptividad a un pH_1 , al cual las concentraciones del indicador son $[HI]_1 + [I^-]_1 = c_{ind}$.

Si A_2 es la absorptividad a un pH_2 , al cual las concentraciones del indicador son $[HI]_2 + [I^-]_2 = c_{ind}$ entonces, y de acuerdo a la Ley de aditividad de las absorbancias se tiene.

$$A_1 = \epsilon_{I^-} \cdot [I^-]_1 + \epsilon_{HI} \cdot [HI]_1$$

$$A_2 = \epsilon_{I^-} \cdot [I^-]_2 + \epsilon_{HI} \cdot [HI]_2$$

Puesto que $c_{ind} = [HI]_1 + [I^-]_1 = [HI]_2 + [I^-]_2$

y además $pH_1 \neq pH_2$

lo que implica $[HI]_1 \neq [HI]_2$

$[I^-]_1 \neq [I^-]_2$

(consultar diagrama logarítmico para $\text{pH}_1 < \text{p}K_i - 2$ y - - -

$$\text{pH}_2 > \text{p}K_i + 2$$

Pero como experimentalmente $A_1 = A_2$, entonces necesariamente ϵ_{I^-} y ϵ_{HI} deben ser iguales, ya que sólo así, y representando a los dos por k , se tiene:

$$A_1 = k l ([I^-]_1 + [HI]_1) = k l C_{ind}$$

$$A_2 = k l ([I^-]_2 + [HI]_2) = k l C_{ind}$$

en consecuencia $A_1 = A_2$

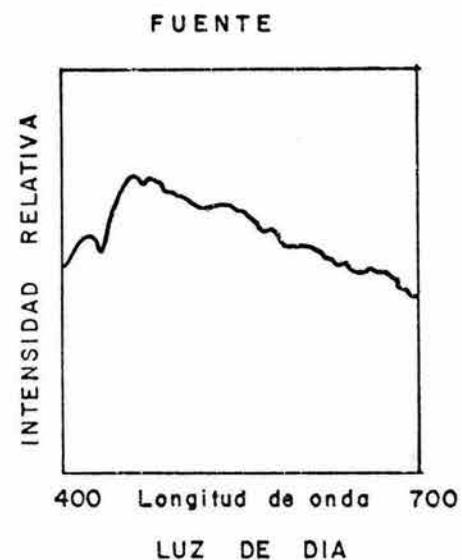
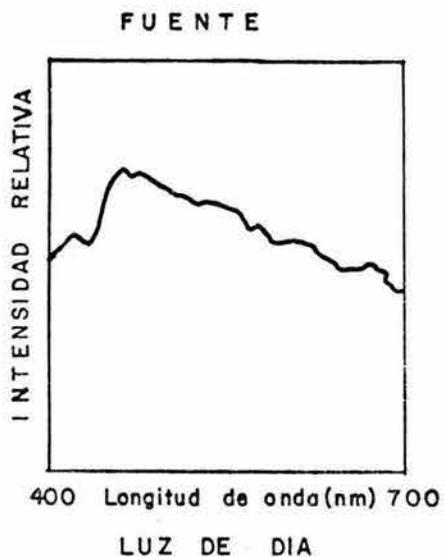
En el caso de los indicadores mixtos, la absorbancia es igual a la suma de las absorbancias de las especies coexistentes de los indicadores.

Recuérdese que los indicadores mixtos están constituidos en tal forma que los colores de las especies en el punto final de una titulación (pH_{trans}) sean complementarios, observándose como resultado una tonalidad gris a causa de una absorción general de radiaciones de todas las longitudes de onda visibles.

En los indicadores mixtos se pueden distinguir principalmente dos tipos:

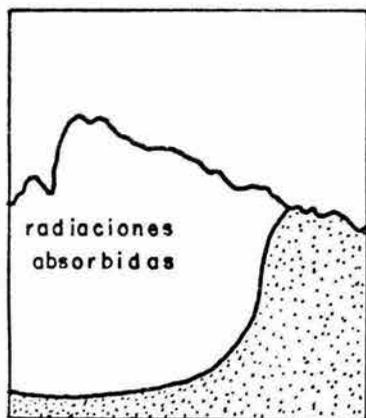
- 1) Preparados con indicadores de $\text{p}K_i$ cercanos, cuyos colores en el punto final de una titulación, son complementarios.
- 2) Preparados con un indicador y una sustancia colorante que no cambia de color durante la titulación, pero que su color es complementario

DIAGRAMA LC-18

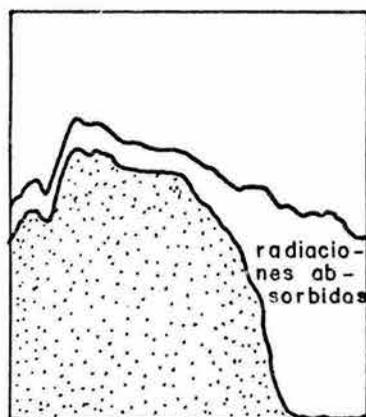


INDICADORES MIXTOS

ROJO DE METILO (*)
pH = 5.1

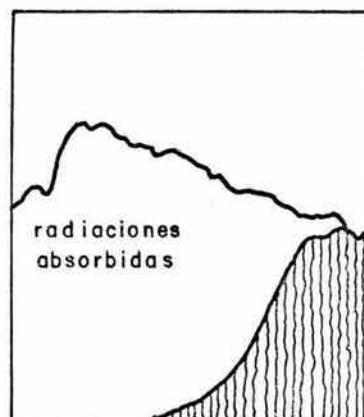


VERDE DE BROMOCRESOL (*)
pH = 5.1

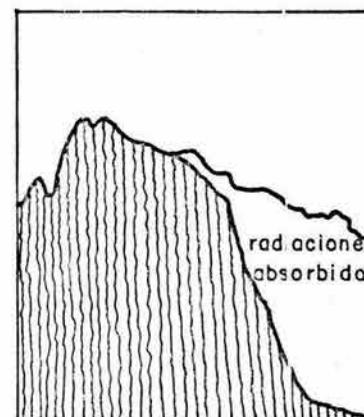


COMPLEMENTARIOS

NARANJA DE METILO (*)
pH = 3.7



AZUL DE METILENO (*)
(cualquier pH)



COMPLEMENTARIOS

(*) LOS ESPECTROS SON HIPOTETICOS

al del indicador en el punto final.

Para ejemplificar al tipo 1, se considerará el indicador mixto preparado con el rojo de metilo y verde de bromocresol.

SUSTANCIA	INTERVALO DE TRANSICION	pH _{trans}	FORMA ACIDA	FORMA BASICA	COLOR AL pH _{final}
Rojo de metilo	4.2 - 6.3	4.97	rojo	amarillo	naranja
Verde de bromotimol	3.8 - 5.4	5.00	amarillo	azul	verde
Indicador mixto	3.8 - 6.3	5.10	rojo-naranja	verde	gris

Un ejemplo del tipo 2, es el del indicador mixto formado con naranja de metilo y azul de metileno.

SUSTANCIA	INTERVALO DE TRANSICION	pH _{trans}	FORMA ACIDA	FORMA BASICA	COLOR AL pH _{final}
Naranja de metilo	3.1 - 4.4	3.7	rojo	amarillo	naranja
Azul de metileno	—	—	azul	azul	azul
Indicador mixto	3.1 - 4.4	≈3.7	violeta	verde	gris

Los dos ejemplos se representan en forma esquemática en el diagrama anexo, pero se hace la aclaración que sólo es con fines didácticos, ya que los espectros para las especies consideradas son sólo aproximaciones tomando en cuenta su color.

Para los indicadores mixtos el intervalo de transición no es la suma de los intervalos de transición de los indicadores constituyentes, el intervalo de transición se hace más pequeño, porque cuando se alcanzan los colores complementarios, la disolución toma un tono gris.

BIBLIOGRAFIA

BRILL B.T., Why objects appear as they do., J.Chem-Educ. 57-259 (1980).

ORNA, M.V., Chemistry and artists' colors., J.Chem-Educ. 57-256 (1980).

JENKINS A.F., WHITE E.H., Fundamentals of optics., Mc Graw Hill Book Co. 3a Ed. Japón 1957.

A.C.S.VAN HEEL., C.H.F. VELZEL., ¿Qué es la luz?., Mc Graw Hill Book Co. Ediciones Guadarrama S.A., Madrid 1968.

WILLARD H.H., MERRITT L.L., DEAN J.A., Métodos Instrumentales de Análisis. CECSA., México 1977.

HABER-SCHAIM. U., CROSS B.J., DODGE J.H., WALTER J.A., Física (PSSC) 3a Ed. Ed Reverté S.A. España 1973.

EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO-BASE

INTRODUCCION

ELECTRODOS Y CELDAS PARA MEDIR EL pH

Electrodos Indicadores

- Electrodo de hidrógeno
- Electrodo de quinhidrona
- Electrodo de vidrio

Electrodos de referencia

- Electrodo de calomel
- Electrodo de plata/cloruro de plata

ESTABLECIMIENTO DE UNA ESCALA ESTANDAR DE ACIDEZ

DIFERENCIA DE POTENCIAL EN UNA CELDA DE DETERMINACION DEL pH

INTRODUCCION

El punto final de una titulación es el momento en el cual es posible determinar experimentalmente que la reacción de titulación ha terminado. - (Ver "Fundamentos Teóricos" de la práctica sobre preparación de disoluciones).

La detección del punto final puede hacerse por métodos visuales o instrumentales, de todos ellos se han seleccionado aquí, por su importancia en la formación de los estudiantes en titulometría ácido-base, y por la disponibilidad del equipo para el trabajo experimental, los métodos visuales con uso de indicadores coloreados, (Ver apéndice sobre "Indicadores Acido Base") y los métodos potenciométricos. Esto no significa que sean los -- únicos o los más importantes, pero corresponderá a otros niveles de conocimiento, el estudio de otros métodos instrumentales como los ópticos, -- electrométricos, termométricos, radiométricos, etcétera.

En los métodos instrumentales el punto final se determina cuando la variable medida adopta un valor definido previamente, o mediante el trazo de un gráfico, que en los métodos potenciométricos para la titulometría ácido-base, es generalmente $\text{pH} = f(\text{volumen de titulante agregado})$.

Una vez trazado el gráfico, el punto final se localiza en forma geométrica o por medio de cálculos numéricos con los datos obtenidos. (Ver apéndice - sobre "Localización del punto final de una titulación potenciométrica").

Tanto en los métodos visuales como en los potenciométricos, la variable -- que se mide es el pH. En ambos métodos la determinación es indirecta, en los primeros mediante los cambios de color y en los segundos por la variación del potencial.

En los métodos potenciométricos, el progreso de la titulación se sigue con un electrodo indicador, sensible a la variación de la actividad del ión H^+ , lo que se traduce en un cambio en su potencial.

En el contenido de este documento, se hará constante referencia al pH, al cual se le considerará, de acuerdo a la definición teórica, como igual al cologaritmo de la actividad del ión H^+ . Recuérdese que la actividad de H^+ es igual al producto del coeficiente de actividad f_{H^+} por la concentración $[H^+]$. (Ver apéndice sobre Indicadores "Acido-Base", Influencia de la fuerza iónica).

$$pH = -\log a_{H^+}$$

$$a_{H^+} = f_{H^+} [H^+]$$

Las intenciones de este escrito, son el describir algunas propiedades de los electrodos para así familiarizar a los estudiantes con su funcionamiento, definir el pH operacional y explicar la necesidad de establecer una escala estándar de acidez ; al mismo tiempo hacer reflexionar a los estudiantes acerca de cuáles son las diferencias de potencial parciales, que al sumarse constituyen la lectura de la diferencia total en el circuito de medida del pH.

ELECTRODOS Y CELDAS PARA MEDIR EL pH.

Las celdas para medir el pH, generalmente, se encuentran constituidas por un electrodo indicador o electrodo de medida, un electrodo de referencia, un circuito interno y un circuito externo.

El electrodo de medida, como ya se expresó antes, debe ser sensible a los cambios en la actividad de H^+ , lo que se manifiesta como una variación de su potencial.

El electrodo de referencia, es un electrodo que debe mantener su potencial constante, ya que es con respecto a él que se mide el potencial del electrodo indicador.

El paso de la corriente por los electrodos tiene lugar por un circuito externo que los une y en el cual se encuentra el pH metro, aparato que transforma la fuerza electromotriz de la celda, en una señal sobre una escala graduada en unidades de pH.

El circuito interno completa la celda y asegura el paso de la pequeña corriente generada en la celda por la solución cuyo pH se desea medir. El paso de la corriente en esta solución se debe al transporte de carga por medio de la migración de los iones presentes, tanto en el seno de la solución, como en los contactos líquidos entre ésta y los electrodos.

Cuando se usan los pHmetros modernos, la corriente que circula por el circuito constituido es muy pequeña, del orden 10^{-14} a 10^{-12} A, de manera que las perturbaciones en el sistema, provocadas por el paso de esta corriente, son despreciables.

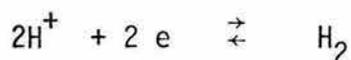
ELECTRODOS INDICADORES

Electrodo de hidrógeno

El electrodo de hidrógeno es el electrodo indicador primario de referencia, para la determinación del pH, pero existen múltiples problemas de tipo experimental que lo hacen poco práctico para determinaciones rutinarias, entre ellos, el peligro de la manipulación del hidrógeno, la necesidad de una alta pureza y la dificultad en el control de la presión. Además de estos problemas, no puede ser empleado en presencia de ciertas sustancias que lo envenenan e inhiben la reversibilidad de la reacción de electrodo.

Este electrodo en su forma más sencilla, consta de un alambre o una pequeña placa de platino, sumergidos en la disolución de iones H^+ , sobre los que se burbujea hidrógeno puro. La superficie del alambre o de la placa, puede tener o no, dependiendo de la composición de la solución problema, una capa de negro de platino (obtenido por depósito electrolítico) paladio o iridio. (Fig No pH/1)

La presencia de esta capa, cataliza la reacción de electrodo:



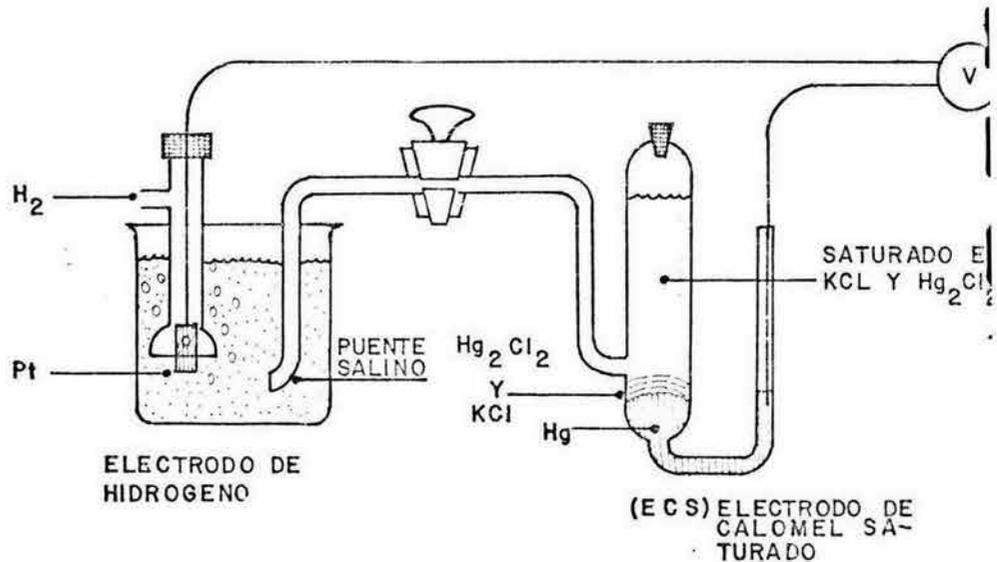
La respuesta del electrodo, corresponde a la expresión de Nernst aplicada a esta semirreacción:

$$E_H = E_H^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{P_{H_2}}$$

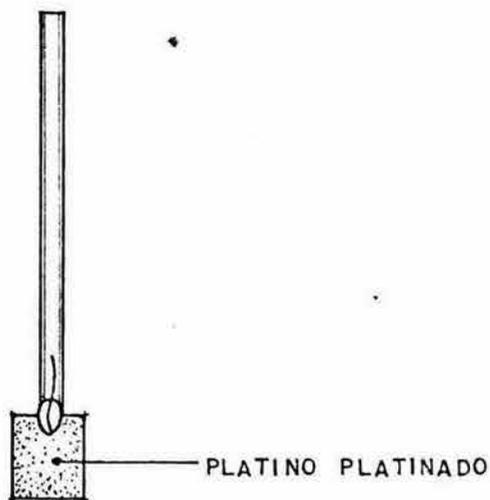
$$a_{H^+} = \text{actividad de } H^+$$

$$P_{H_2} = \text{presión parcial de hidrógeno}$$

ELECTRODOS DE HIDROGENO (Figura No pH/1)



MEDIDA DEL pH CON ELECTRODO DE HIDROGENO Y REFERENCIA DEL CALOMEL. (BREWER S. Solving Problems in Analytical Chemistry, Ed. John Wiley & Sons. U.S.A. 1980).



BASE PARA EL ELECTRODO DE HIDROGENO. (BATES G.R., Determination of pH. Theory and Practice, 2a Ed. John Wiley and Sons. U.S.A. 1973)

$$E_H^\circ = 0 \text{ volt (por definición a todas las temperaturas)}$$

$$R = 8.31441 \text{ joule } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$F = \text{Faraday} = 9.648670 \pm 0.000054 \times 10^4 \text{ c mol}^{-1}$$

T = temperatura en grados Kelvin.

$$\ln a = 2.303 \log a$$

Si se sustituyen estos valores, la expresión de E_H , se convierte en:

$$E_H = 0 + 9.9 \times 10^{-5} T \log \frac{(a_{H^+})^2}{P_{H_2}}$$

puesto que se ha considerado que $pH = -\log a_{H^+}$, entonces se tiene:

$$E_H = -19.8 \times 10^{-5} T \text{ pH} - \frac{19.8 \times 10^{-5}}{2} T \log P_{H_2}$$

si ahora la temperatura se hace igual a $25^\circ C$, la expresión es igual a:

$$E_H^{25^\circ C} = -0.0592 \text{ pH} - \frac{0.0592}{2} \log P_{H_2}$$

Nota: Recuérdese que de un electrodo de hidrógeno que tenga como características $a_{H^+} = 1$ ($pH = 0$) y

$P_{H_2} = 1$ atmósfera, se dice que es un electrodo normal de hidrógeno y se acostumbra simbolizarlo por ENH.

Es también importante señalar que las "E" anotadas en la expresión de Nernst, son diferencias de potencial que deberían representarse mejor por ΔE .

Si la temperatura y la P_{H_2} se mantienen constantes durante una serie de mediciones, el electrodo variará su potencial de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_H^T = -k \text{ pH} - k'$$

Donde k y k' son dos constantes.

Electrodo de quinhidrona (1),(6)

La quinhidrona es una sustancia compuesta por proporciones equimoleculares de quinona e hidroquinona:

Electrodo
de quinhi-
drona

Hidroquinona



H_2Q

Quinona



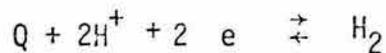
Q

Esta sustancia es poco soluble en agua, en la que se disocia en hidroquinona y quinona, en proporciones equimoleculares. La solubilidad es del orden de $10^{-3}M$.

Un electrodo de quinhidrona, en forma simple, se compone de un alambre de metal inatacable como oro o platino y la solución de quinhidrona.

El metal inatacable toma el potencial de acuerdo a la siguiente semirreacción.

respuesta
 el electro-
 o de quinhi-
 rona.



Al aplicar la ecuación de Nernst a este sistema, se tiene:

$$E_Q = E_Q^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q (a_{H^+})^2}{a_{H_2Q}}$$

Puesto que $a = fC$, se puede anotar:

$$E_Q = E_Q^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_Q [Q] (a_{H^+})^2}{f_{H_2Q} [H_2Q]}$$

f_Q y f_{H_2Q} son aproximadamente iguales a la unidad, ya que Q y H_2Q son moléculas sin carga. Además por la disociación equimolecular de la quinhidrona, las concentraciones de Q y H_2Q , son iguales.

De esta manera, la expresión se convierte en:

$$E_Q = E_Q^\circ + \frac{RT}{2F} \ln (a_{H^+})^2$$

$$E_Q = E_Q^\circ + \frac{2.303 RT}{F} \log a_{H^+}$$

Como $pH = -\log a_{H^+}$, y tomando en cuenta los valores de R y F, la expresión se transforma en:

$$E_Q = E_Q^\circ - 19.8 \times 10^{-5} T \text{ pH}$$

Si se sustituye el valor de $E_Q^\circ = 0.6994$ volt, y la temperatura se considera 25°C , se tiene finalmente:

$$E_Q = 0.6994 - .0592 \text{ pH}$$

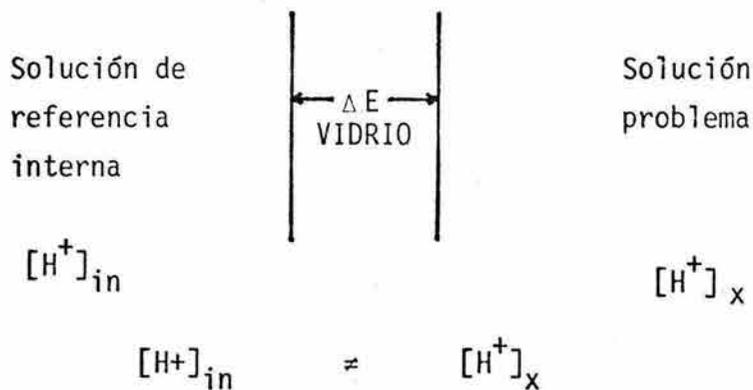
Respuesta
del electro-
do a 25°C

Este electrodo no debe usarse para pH mayores de 8, ya que su respuesta -
deja de ser lineal, ya que $[Q] \neq [H_2Q]$, por la disociación de H_2Q en -
 HQ^- y Q^{2-} .

Electrodo de vidrio (1),(7),(8),(10) y (11).

Electrodo
de vidrio

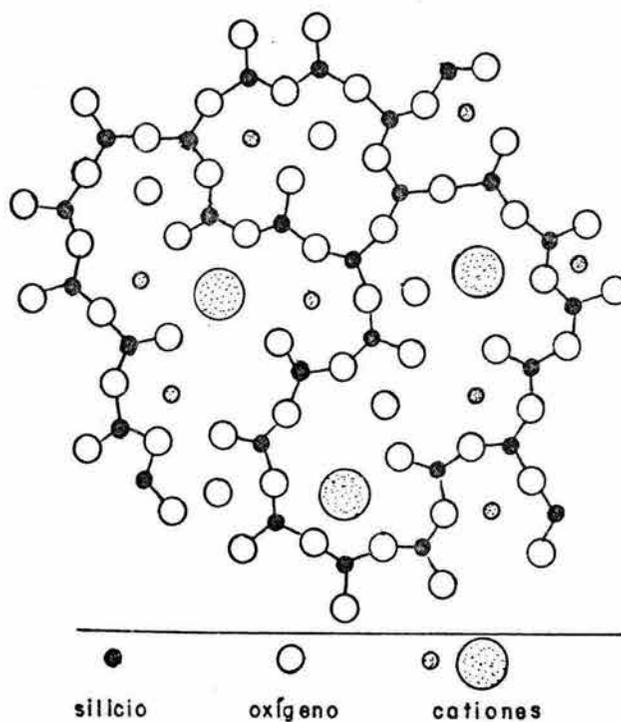
El principio en el cual se basa el electrodo de vidrio, consiste en la di-
ferencia de potencial que se origina, cuando un vidrio con ciertas carac-
terísticas y en determinadas condiciones, se pone en contacto con dos so-
luciones cuyas concentraciones en H^+ , son diferentes.



Entre los vidrios más utilizados para la construcción de estos electrodos,
se encuentra el corning 015, que contiene en moles %, 72.2 de SiO_2 , 6.4
de CaO y 21.4 de Na_2O .

Como características, posee una baja resistencia eléctrica, lo cual redu-
ce la caída óhmica en la celda, y una alta capacidad higroscópica.

Los vidrios son sustancias no cristalinas, formadas por redes tridimensionales de grupos SiO_4^{4-} , que se unen al compartir un oxígeno. La electroneutralidad en ellos se satisface por la presencia de cationes metálicos, generalmente alcalinos y/o alcalinotérreos, que se encuentran en los "huecos" que se forman por la unión de los grupos SiO_4^{4-}

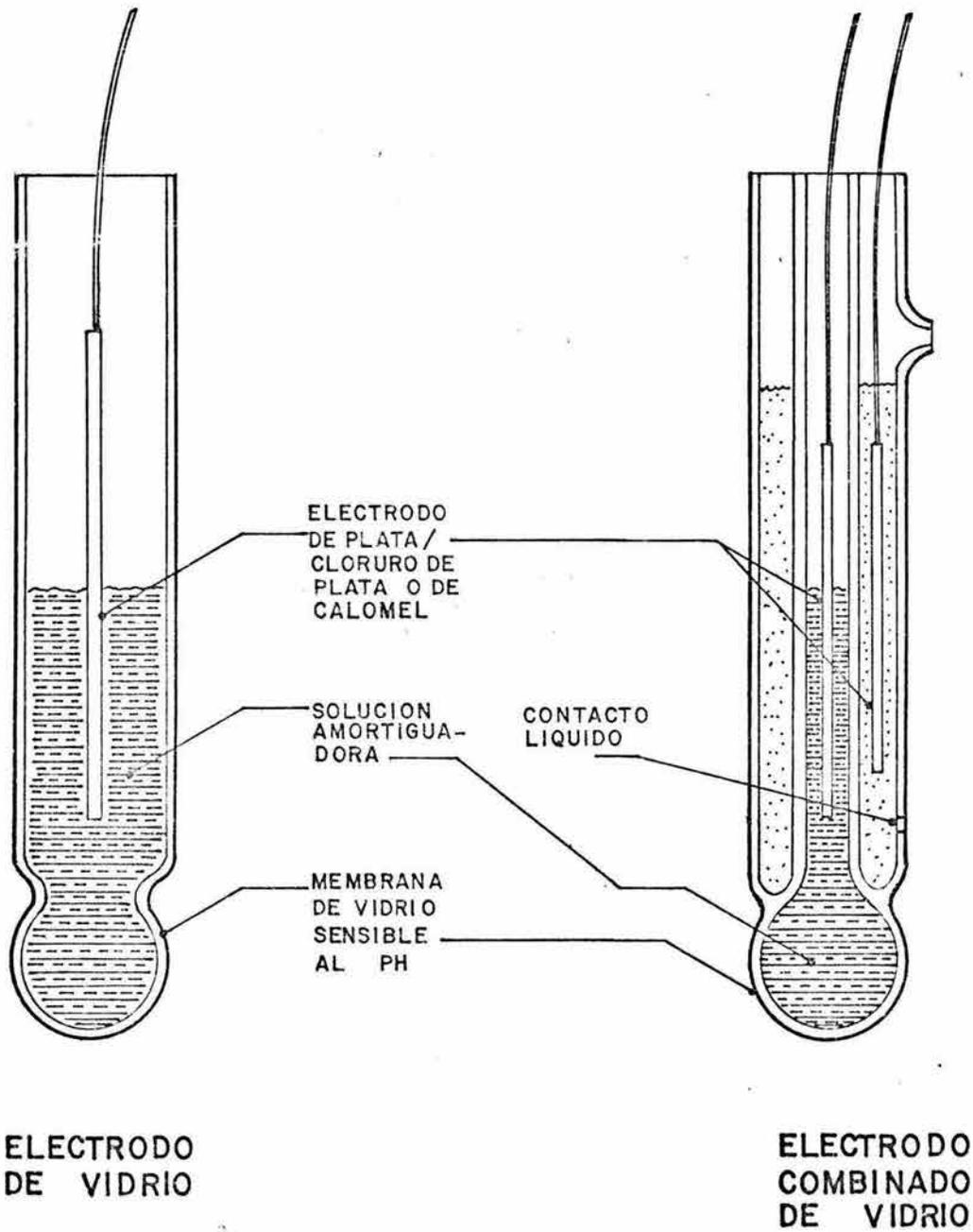


ESTRUCTURA DEL VIDRIO DE SILICE (Figura No pH/2)

(BATES G.R., Determination of pH. Theory and Practice. 2a Ed. John Wiley & Sons. U.S.A. 1973. p.p346)

Los cationes permanecen en su sitio bajo la influencia de campos eléctricos originados por los oxígenos.

ELECTRODO DE VIDRIO (Figura No pH/3)



Entre las propiedades de los vidrios utilizados para la construcción de electrodos, se encuentran la de ser capaces de hidratarse cuando se sumergen en agua, formando una capa de "gel", supuestamente de ácido silícico, que es la que permite el movimiento de los iones en ella, y que constituye una interfase entre el vidrio y la fase líquida.

Inicio de
funcionamiento

El mecanismo por el cual se establece la diferencia de potencial en el electrodo de vidrio, ha sido muy discutido, actualmente la teoría más aceptada es la que postula que se debe al intercambio iónico que se establece en la capa de gel, entre los cationes unidos a la red del vidrio y los iones H^+ de las soluciones. (7)

En el electrodo de vidrio la diferencia de potencial se establece rápidamente, lo que implica que el equilibrio en el intercambio iónico se alcanza pronto. Este hecho apoya el considerar que el intercambio únicamente sucede en el gel superficial y no en toda la masa del vidrio.

El vidrio impide que la solución de referencia interna se mezcle con la solución por medir. En otros electrodos como el de calomel, la solución por medir y la de referencia interna se mezclan, aunque en poca proporción, a través de lo que se llama "contacto líquido-líquido." Esto representa una ventaja en el uso del electrodo de vidrio ya que la composición de la referencia interna y la de la externa (por medir) no se modifican.

La respuesta del electrodo de vidrio, obedece a la siguiente expresión:

Respuesta del
electrodo de
vidrio

$$E_v = E_v^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$E_v = E_v^\circ - 19.8 \times 10^{-5} T \text{ pH}$$

A 25°C, se tiene:

$$E_v = E_v^\circ - 0.0592 \text{ pH}$$

El valor de E_v° , es característico de cada electrodo y depende principalmente del electrodo de referencia interna. Este puede ser de Ag/Ag Cl o de calomel.

Electrodos
combinados

Existen algunos tipos de electrodos de vidrio que constituyen en sí una celda completa. Estos electrodos llamados combinados, tienen además de la referencia interna, la referencia de la celda.

Error
Alcalino

Debido a que los electrodos comunes de vidrio, además de ser sensibles al H^+ lo son a otros cationes, principalmente alcalinos y alcalino-térreos, debido a su propiedad como intercambiadores de iones, se observan errores en el potencial en soluciones muy alcalinas o que contienen sales de los cationes mencionados. En estas circunstancias, el pH experimental será menor que el real.

Error
ácido

En medios muy ácidos, $pH < 1$, se observan también desviaciones, los pH experimentales son más grandes que los reales; pero, los mecanismos y las causas de esta anomalía no son bien conocidos, aunque son atribuidos por algunos autores al cambio de actividad del agua en el gel superficial.(1)

Factor de
corrección
" β "

En la práctica se observa que la respuesta de los electrodos de vidrio, no siempre es Nernstiana*, sino que el valor de la pendiente $\frac{2.303 RT}{F}$, cambia aún cuando la temperatura sea constante; sin embargo, la respuesta sigue siendo lineal por intervalos de pH. Para soslayar este problema, se utiliza un factor de corrección " β ", llamado "eficiencia electromotriz".

Con este factor, la expresión de Nernst se transforma en:

$$E_v = E_v^\circ - \left[\frac{RT}{F} \times 2.303 \beta \right] pH$$

El valor de " β " depende del intervalo de pH y del estado del electrodo, por ejemplo para valores de pH entre 1 y 10, el valor de " β " para electrodos en buen estado es de 0.995 y para valores de pH entre 12 y 13, disminuye a 0.90.

PH/14

(*) Una respuesta Nernstiana de un electrodo, se presenta cuando la variación de potencial en función de la actividad del ion considerado, se describe mediante la ley de Nernst.

Para calcular el valor de " β ", se utilizan dos soluciones amortiguadas de pH conocido, por cada zona de pH. Se mide el pH de una de ellas y se ajusta a la escala del pH metro. Se coloca la celda en la otra solución y se hace la lectura en la escala del aparato, si ésta es diferente del pH correspondiente, significa que " β " es diferente de 1.

Los aparatos modernos poseen un sistema de corrección de pendiente, incorporado al cuerpo del instrumento.

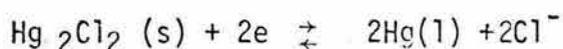
ELECTRODOS DE REFERENCIA

Electrodo de calomel.

Al igual que todos los electrodos de referencia, tiene como característica el mantener su potencial en un valor constante.

Los componentes de este electrodo son el calomel, Hg_2Cl_2 , que es una sal poco soluble, $\text{Hg}(l)$ y solución de KCl saturada con Hg_2Cl_2 .

La reacción en este electrodo es:



y la ecuación de Nernst aplicada a este equilibrio es:

$$E_c = E_c^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(a_{\text{Cl}^-})^2}$$

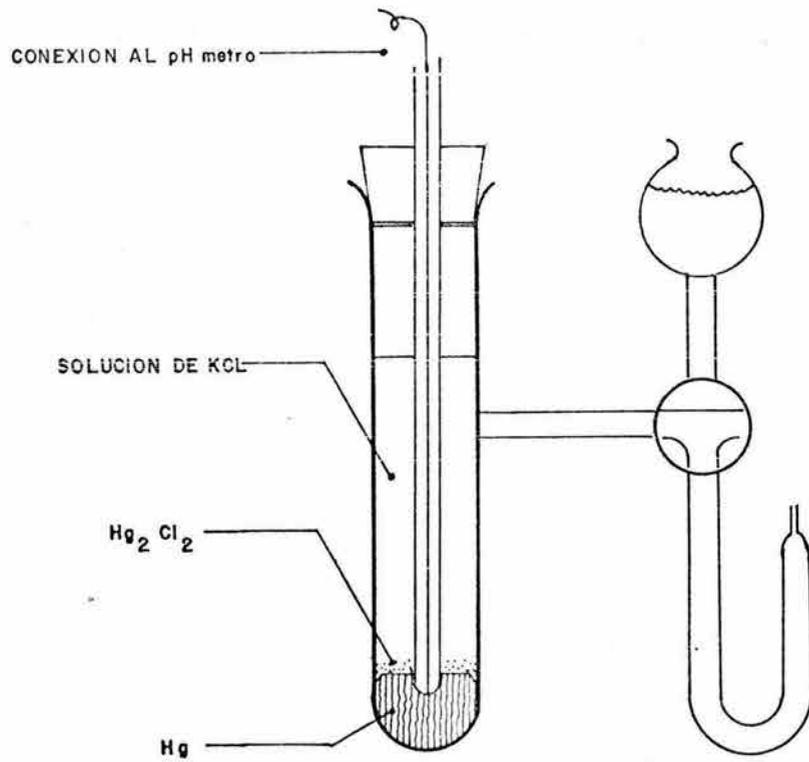
$$E_c = E_c^\circ - 19.8 \times 10^{-5} T \log f_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

Si f_{Cl^-} , $[\text{Cl}^-]$ y la temperatura se mantienen constantes el E_c permanece también constante.

A 25°C, se tiene:

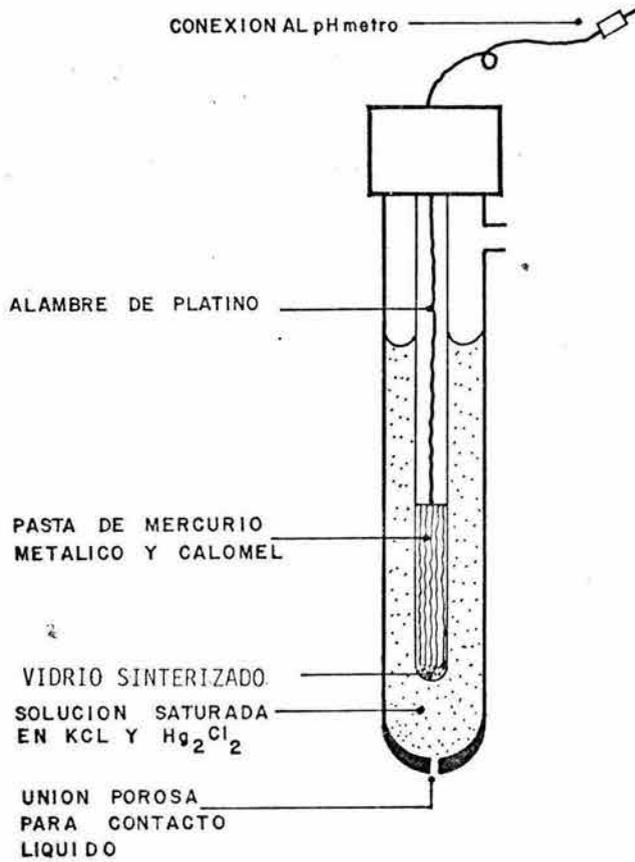
$$E_c = E_c^\circ - 0.0592 \log f_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

spuesta
del
electrodo
de
calomel



(Figura No pH/4)

E
L
E
C
T
R
O
D
O
S
D
E
C
A
L
O
M
E
L



PH/16

C.
C.S.

Es posible disponer de electrodos de calomel, que se representarán por E.C., con distinta concentración de Cl^- , y por tanto con diferentes valores de E_C . Existen el E.C., 0.1M (KCl), con un E_C (25° C) = 0.3356 v, el E. C., 3.5 M (KCl), con un E_C (25° C) = 0.2501 v y el E.C.S. (saturado en KCl) con un E_C (25° C) = 0.2444 v, entre otros.

Cada uno de los mencionados presenta ventajas y desventajas, por ejemplo con el 0.1 M (KCl) y el 3.5 M (KCl), las desviaciones por alteración aleatoria de la temperatura, son menores que para el saturado, -- pero éste presenta la ventaja sobre los primeros de disminuir y mantener más constante la diferencia de potencial por el contacto líquido - entre electrodo y solución problema.(1)

ELECTRODO DE PLATA / CLORURO DE PLATA

Uno de los electrodos de referencia más usado es el de Ag/AgCl. Sus componentes son: una superficie de Ag cubierta con AgCl, colocada en una solución que contenga Cl^- (KCl), saturada con AgCl.

Al igual que el de calomel, debe mantener siempre constante su potencial el cual es determinado por la siguiente semirreacción:



y la ecuación de Nernst correspondiente es:

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 19.8 \times 10^{-5} T \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 19.8 \times 10^{-5} T \log f_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

Al igual que el de calomel, si f_{Cl^-} , $[Cl^-]$ y la temperatura se mantienen constantes, el $E_{Ag/AgCl}$ permanece también constante.

En estos electrodos la solución de KCl generalmente es saturada, el $E_{Ag/AgCl}$ a 25° C en estas condiciones es 0.1989 v

$$0.1989 = E_{Ag/AgCl} - 0.0592 \log f_{Cl^-} [Cl^-]$$

Este electrodo no debe usarse en presencia de bromuros y debe evitarse exponerlo a la luz directa.(6)

ESTABLECIMIENTO DE UNA ESCALA ESTANDAR DE ACIDEZ

No existe un método experimental de rutina adecuado para que las medidas de pH satisfagan a cualquiera de las dos definiciones teóricas:

Definiciones
teóricas del
pH

$$pH = - \log a_{H^+} \quad (\text{actividad})$$

$$pH = - \log [H^+] \quad (\text{concentración})$$

El pH obtenido experimentalmente no tiene un significado sencillo, ya que cada procedimiento de medición no responde solamente a a_{H^+} o a $[H^+]$. No obstante los resultados experimentales permiten establecer comparaciones entre los grados de acidez.

Definición
operacional
del pH

Debido a esto, se ha aceptado casi en forma general y recomendado por la IUPAC, una definición operacional de la medida del pH, la que se expresa en la siguiente forma:

$$pH(x) = pH(s) + \frac{F(E_x - E_s)}{2.303 RT}$$

En esta expresión:

$pH(x)$ = pH experimental de la solución problema

$pH(s)$ = pH experimental de una solución amortiguadora estándar

Ex = fuerza electromotriz de la celda medidora de pH, sumergida en el problema, expresada en volt. ($E_x = E_{\text{Referencia}}^x - E_{\text{indicador}}^x$)

Es = fuerza electromotriz de la celda medidora de pH, sumergida en la solución amortiguadora estándar, expresada en volt.

$$(E_s = E_{\text{Referencia}}^s - E_{\text{indicador}}^s)$$

La medición experimental del pH de acuerdo a esta definición, consiste en ajustar el pH metro con una solución amortiguadora estándar cuyo pH debe ser lo más cercano posible al problema, a esta operación se le llama estandarización. Una vez realizado esto, con el mismo equipo enjuagado en agua destilada o con el problema (consultar las instrucciones registradas en los manuales de los aparatos), se mide el pH del problema.

El aparato internamente realiza lo que la definición operacional establece:

$$\text{pH (x)} = \text{pH (s)} + \frac{F(E_x - E_s)}{2.303 RT}$$

y de esta forma, en el pH metro se lee directamente el valor del pH operacional.

Es importante observar que en la expresión de la definición interviene la temperatura como variable, por lo que es necesario cerciorarse de que las determinaciones experimentales, estandarización y medición de problemas, sean efectuados a igual temperatura, o que se efectúen con el equipo y manipulaciones que compensen la diferencia. En los equipos modernos se dispone de aditamentos para estas correcciones.

No debe olvidarse la corrección de pendiente del electrodo de vidrio, para ello se incluye en la expresión el valor de β :

$$\text{pH (x)} = \text{pH (s)} + \frac{(\text{Ex} - \text{Es})}{2.303 \beta \text{ RT}}$$

Puesto que el valor del pH operacional depende de los estándares utilizados, ha sido necesario establecer normas internacionales en su elección y preparación, entre ellos se encuentran las propuestas por la NBS y las registradas por la IUPAC en su publicación de 1977 (Se presentan anexos, consultar páginas PH/21 y PH/22)

Estas soluciones estándar deben cumplir algunas condiciones; entre ellas, ser fáciles de preparar, tener disponibilidad de las sustancias requeridas para su preparación, mantener su pH por un tiempo largo y no mostrar gran modificación en el pH para variaciones moderadas de temperatura.

Tempe- ratura °C	KH tartrato (saturado at 25°C)	KH ₂ citrato (m=0.05)	KH ftalato (m=0.05)	KH ₂ PO ₄ (m=0.025) Na ₂ HPO ₄ (m=0.025)	KH ₂ PO ₄ (m=0.008695), Na ₂ HPO ₄ (m=0.03043)	Borax (m=0.01)	NaHCO ₃ (m=0.025), Na ₂ CO ₃ (m=0.025)	0.05m KH ₃ (C ₂ O ₄) ₂ 2H ₂ O	Ca(OH) ₂ saturado at 25°C
0	- -	3.863	4.003	6.984	7.534	9.464	10.317	1.666	13.423
5	- -	3.840	3.999	6.951	7.500	9.395	10.245	1.668	13.207
10	- -	3.820	3.998	6.923	7.472	9.332	10.179	1.670	13.003
15	- -	3.802	3.999	6.900	7.448	9.276	10.118	1.672	12.810
20	- -	3.788	4.002	6.881	7.429	9.225	10.062	1.675	12.627
25	3.557	3.776	4.008	6.865	7.413	9.180	10.012	1.679	12.454
30	3.552	3.766	4.015	6.853	7.400	9.139	9.966	1.683	12.289
35	3.549	3.759	4.024	6.844	7.389	9.102	9.925	1.688	12.133
38	3.548	3.755	4.030	6.840	7.384	9.081	9.903	1.691	12.043
40	3.547	3.753	4.035	6.838	7.380	9.068	9.889	1.694	11.984
45	3.547	3.750	4.047	6.834	7.373	9.038	9.856	1.700	11.841
50	3.549	3.749	4.060	6.833	7.367	9.011	9.828	1.707	11.705
55	3.554	- -	4.075	6.834	--	8.985	- -	1.715	11.574
60	3.560	- -	4.091	6.836	- -	8.962	- -	1.723	11.449
70	3.580	- -	4.126	6.845	- -	8.921	- -	1.743	- -
80	3.609	- -	4.164	6.859	- -	8.885	- -	1.766	- -
90	3.650	- -	4.205	6.877	- -	8.850	- -	1.792	- -
95	3.674	- -	4.227	6.886	- -	8.833	- -	1.806	- -

PH/21

pH de soluciones amortiguadoras estándar de 0 a 95°C (N.B.S.)(m=molalidad).

(BATES G.R., Determination of pH. Theory and Practice. 2a Ed. John Wiley & Sons. U.S.A. 1973, p.p.73)

t /°c	KH tartrato (satd.a 25°C)	0.05 KH ftalato	0.025 KH_2PO_4 0.025 Na_2HPO_4	0.01 Borax
0	--	4.01	6.98	9.46
5	--	4.01	6.95	9.39
10	--	4.00	6.92	9.33
15	--	4.00	6.90	9.27
20	--	4.00	6.88	9.22
25	3.56	4.01	6.86	9.18
30	3.55	4.01	6.85	9.14
35	3.55	4.02	6.84	9.10
40	3.54	4.03	6.84	9.07
45	3.55	4.04	6.83	9.04
50	3.55	4.06	6.83	9.01
55	3.56	4.07	6.84	8.99
60	3.56	4.09	6.84	8.96
70	3.58	4.12	6.85	8.93
80	3.61	4.16	6.86	8.89
90	3.65	4.20	6.88	8.85
95	3.68	4.23	6.89	8.83

pH DE SOLUCIONES AMORTIGUADORAS ESTANDAR DE 0 A 95°C. (Las concentraciones se encuentran en mol/dm³)
 (IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Butterworths, 1973)

DIFERENCIA DE POTENCIAL EN UNA CELDA DE DETERMINACION DEL pH

La diferencia de potencial establecida en el sistema ($E_{\text{referencia}} - E_{\text{indicador}}$) es igual a la suma de las diferencias de potencial parciales -- producidos en diferentes lugares de la celda.

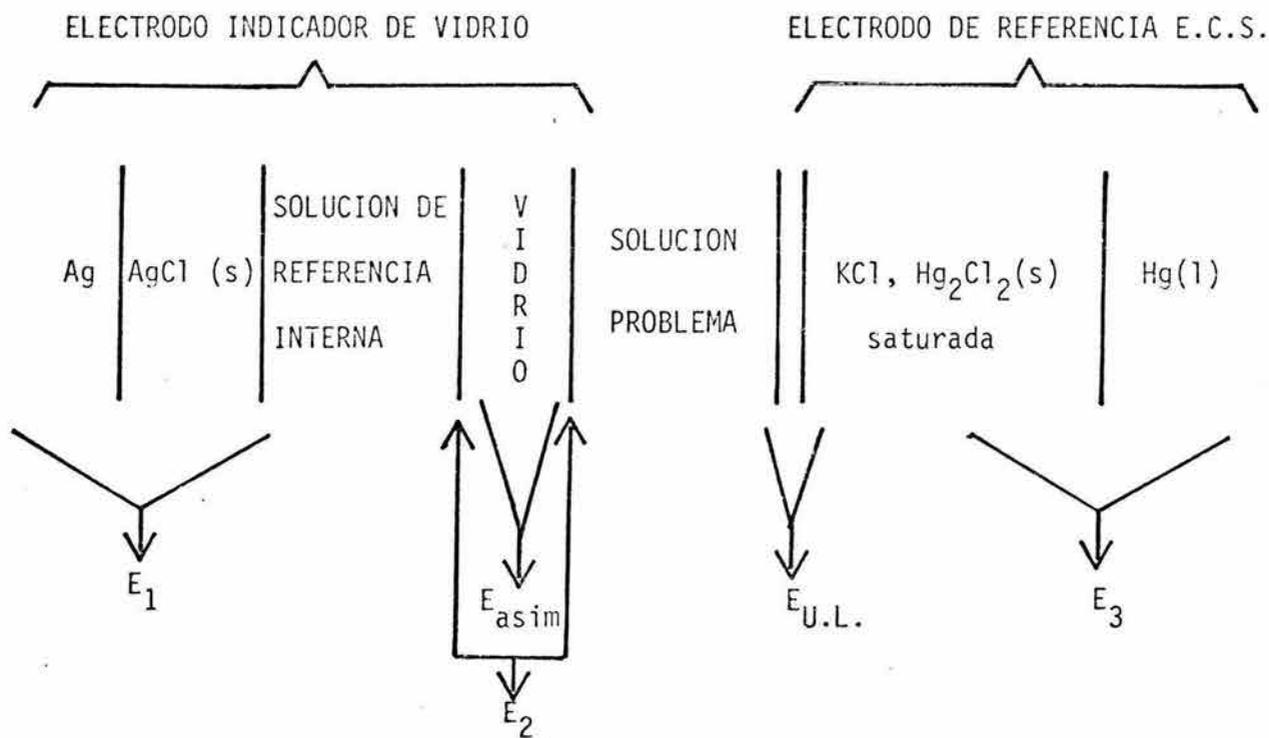
Las diferencias de potencial parciales se producen por la unión de dos -- o más fases, por las uniones de dos líquidos de diferente composición o -- por carencia de homogeneidad en la composición de las soluciones a las que se mide el pH.

Potencial de
asimetría

En el caso del electrodo de vidrio, además de la unión de fases diferentes, la existencia de tensiones en la masa de vidrio y la no homogeneidad en su composición a nivel atómico, también provocan diferencias de potencial. A las diferencias de potencial ocasionadas por estas tensiones y por la no -- homogeneidad, se les llama en conjunto "diferencia de potencial de asimetría.

Cabe aclarar que si la solución cuyo pH se mide, es homogénea en composición, no se produce ninguna diferencia de potencial en ella. Las diferencias de -- potencial se presentan en las interfases solución/electrodo o en los contactos líquidos entre electrodo y solución.

Para analizar lo anterior se seleccionará una celda con un electrodo de medida de vidrio, con referencia interna de plata/cloruro de plata, y un electrodo de calomel saturado. (Figura pH/3)



(Figura pH/5)

Nota: No olvidar que las E son diferencias de potencial.

E_1 Diferencia de potencial ocasionada por la unión de las 3 fases -- Ag/Ag Cl (s) y solución de referencia interna. Este valor se mantiene constante en todas las mediciones.

E_2 Diferencia de potencial provocada por los fenómenos de intercambio iónico ocurridos en el gel formado tanto en la superficie interna - como en la externa de la pared de vidrio.

Este valor es variable de una medición a otra, ya que depende del -- pH de la solución problema.

E_{asim} Diferencia de potencial de asimetría. Esta diferencia se modifica con el tiempo de uso, y con las variaciones de temperatura. En períodos cortos, a temperatura constante, y teniendo los cuidados que especifican los manuales de los electrodos, puede considerarse que esta diferencia de potencial permanece constante. Sin embargo, es necesario realizar estandarizaciones de acuerdo a las instrucciones de los manuales, para corregir el error que puede provocar su variación. Para las necesidades de este documento, se le considerará constante.

$E_{\text{U.L.}}$ Diferencia de potencial ocasionada por la unión de la solución-problema y la de KCl contenida dentro del electrodo de referencia. El subíndice U.L., significa unión líquida.

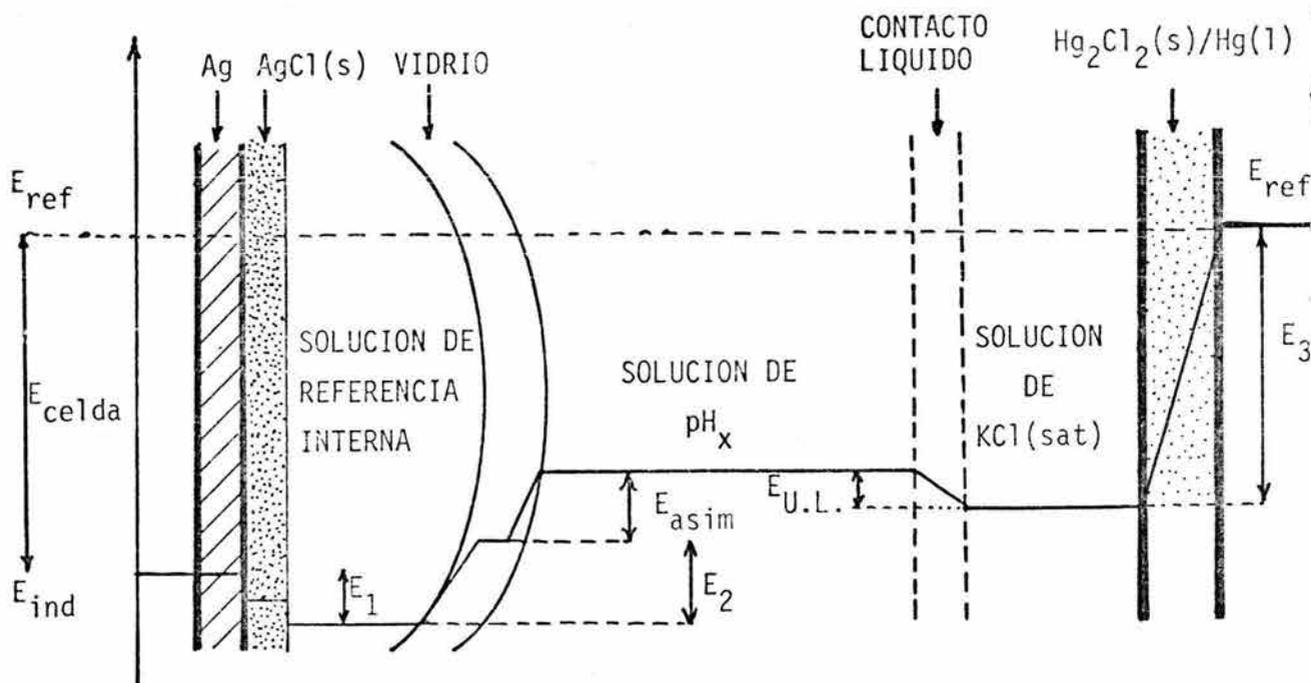
Este valor no es constante en todas las mediciones, su variación se debe a la diferencia de la composición de las soluciones problema y a la posible contaminación de la solución de KCl ocurrida después de varias mediciones.

Puesto que su variación es pequeña, puede considerarse constante, con objeto de simplificar esta presentación.

E_3 Diferencia de potencial debida a la unión de las 3 fases, - - - $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{S})$, $\text{Hg}(\text{l})$ y solución de KCl.

Esta diferencia se mantiene constante, en tanto no se modifiquen los componentes del electrodo.

Estas diferencias de potencial pueden representarse esquemáticamente con fines didácticos (ver Figura pH/6)



(Figura pH/6)

$$E_{ref} - E_{ind} = E_{celda} = \text{Fuerza electromotriz}$$

$$E_{celda} = E_1 + E_2 + E_{asim} + E_{U.L.} + E_3$$

Puesto que E_1 , E_{asim} , $E_{U.L.}$ y E_3 permanecen constantes, el resultado es:

$$E_{celda} = k + E_2$$

Como puede observarse, el valor medido en una determinación, es igual a la -- diferencia de potencial debida al intercambio iónico en el gel formado en las superficies interna y externa del electrodo E_2 más un valor constante pero -- desconocido "k". En estas circunstancias se tiene una expresión con dos --

incógnitas : k y E₂

$$\begin{array}{l} E \\ \text{celda} \\ \text{(obtenida} \\ \text{en la medi-} \\ \text{ción)} \end{array} = \begin{array}{l} k \\ \text{(desconocida)} \end{array} + \begin{array}{l} E_2 \\ \text{(desconocida)} \end{array}$$

Para poder saber el valor de E₂, que es el que interesa, ya que es el que en forma indirecta proporcionará el pH de la solución que se investiga, - es necesario conocer el valor de k, o realizar algunas operaciones que permitan cancelarlo en la expresión. Esto último es lo que se logra con la --
estandarización llamada "ESTANDARIZACION".

La estandarización consiste en efectuar una medición con una solución amortiguadora estándar, con un pH_s perfectamente conocido. Con este valor se ajusta la escala del aparato. A continuación, se hace la medición de la solución cuyo pH se investiga. Es requisito indispensable que ambas mediciones - se hagan en las mismas condiciones, es decir iguales electrodos, pH metro - y temperatura.

En estas condiciones, se tiene para la solución problema:

$$E_{\text{ref}} - E_{\text{ind}}^X = E_{\text{celda}}^X = k + E_2^X$$

y para la solución estándar:

$$E_{\text{ref}} - E_{\text{ind}}^S = E_{\text{celda}}^S = k + E_2^S$$

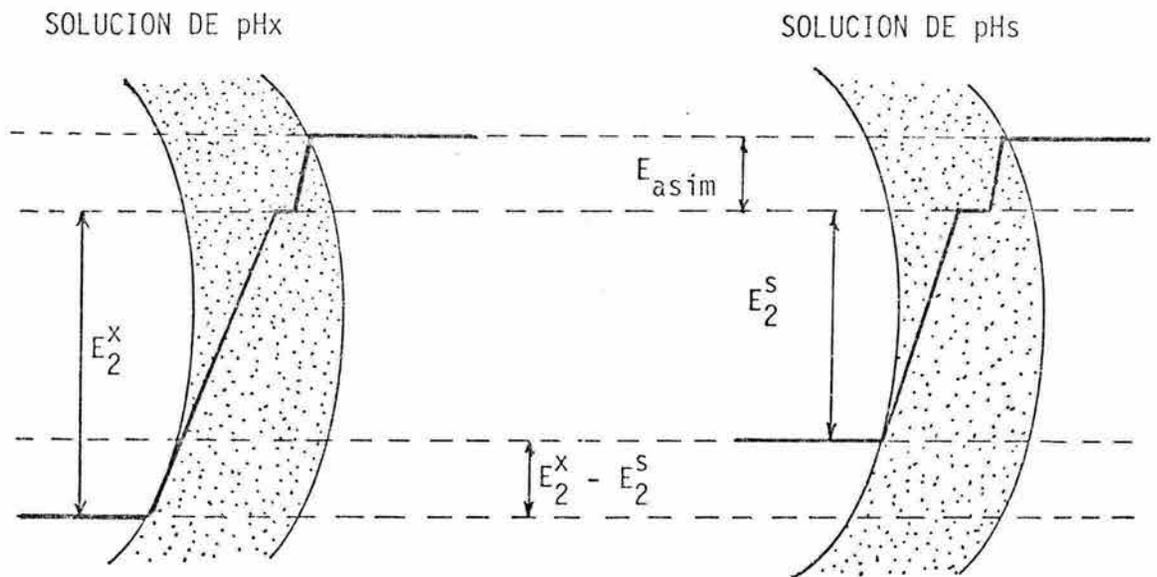
si ahora se restan ambas expresiones se elimina "k" y se tiene:

$$(E_{\text{ref}} - E_{\text{ind}}^X) - (E_{\text{ref}} - E_{\text{ind}}^S) = E_{\text{celda}}^X - E_{\text{celda}}^S = E_2^X - E_2^S$$

$$E_{\text{ind}}^S - E_{\text{ind}}^X = E_{\text{celda}}^X - E_{\text{celda}}^S - E_2^X + E_2^S$$

Se puede observar que la diferencia entre una medición y otra, realmente -
 corresponde a la diferencia entre las diferencias de potencial en la pared
de vidrio ocasionada por el cambio de pH.

Si lo anterior se representa en forma esquemática:



(Figura No pH/7)

Cuando el electrodo indicador es el de vidrio, el potencial que toma es igual a:

$$E_V = E_V^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \text{ pH}$$

y de acuerdo a la notación utilizada:

$$E_V = E_{\text{ind}}$$

$$E_V^{\circ} = E_{\text{ind}}^{\circ}$$

de este modo:

$$\left(E_V^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \text{ pH}_S \right) - \left(E_V^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \text{ pH}_X \right) = E_{\text{celda}}^X - E_{\text{celda}}^S$$

$$\frac{2.303 RT}{F} (\text{pH}_X - \text{pH}_S) = E_{\text{celda}}^X - E_{\text{celda}}^S$$

$$\text{pH}_X = \text{pH}_S + \frac{F(E_{\text{celda}}^X - E_{\text{celda}}^S)}{2.303 \beta RT}$$

si ahora se simplifica la escritura

$$E_{\text{celda}}^X = E^X \quad \text{y} \quad E_{\text{celda}}^S = E_S, \quad \text{la expresión}$$

se convierte en la de la definición operacional del pH :

$$\text{pH}_X = \text{pH}_S + \frac{F (E_X - E_S)}{2.303 \beta RT}$$

De todo el desarrollo anterior, y de esta última expresión, se hace evi--

dente que es posible medir el pH de soluciones problema, en forma -
potenciométrica, si al mismo tiempo se realiza una estandarización -
del aparato utilizando soluciones amortiguadoras estándar en iguales -
condiciones de operación. De esta manera se ajusta la escala del -
aparato con el estándar de pH_S , y al hacer la medición del problema, -
se lee en la escala el valor de pH_X

BIBLIOGRAFIA

- 1) BATES G. ROGER., Determination of pH. Theory and Practice. 2a. Ed. John Wiley and Sons. U.S.A. 1973.
- 2) RAMETTE W. RICHARD., Chemical Equilibrium and analysis. Addison-Wesley Publishing Co. U.S.A. 1981.
- 3) GRUNWALD E., KIRSCHENBAUM J.L., Introducción al análisis Químico Cuantitativo., Prentice Hall Internacional.
- 4) INSTRUCTION MANUAL. SARGENT-WELCH pHMETERS.
- 5) VELAZQUEZ V.G., Comparación entre varios electrodos de determinación del pH. Tesis. Fac. de Química. México 1976.
- 6) WALTON F.H., Principios y Métodos de Análisis Químico., 2a. Ed. Reverté Mexicana S.A. México 1970.
- 7) DURST A.R., Mechanism of the Glass Electrode Response., J.Chem-Educ. Vol 44., No. 3., Marzo 1967. (175-176).
- 8) CAMMANN KARL., Working with ion-selective Electrodes., Springer-Verlag., Alemania 1979.
- 9) MANUAL TACUSSEL. pH-METRE, 2.G.8.N.
- 10) JOHANSSON G., KARLBERG B., WIKBY A., The Hydrogen Selective Glass Electrode, Talanta Vol 22 pp953-966. Pergamon Press 1975.G.B.
- 11) WIKBY A. Surface-Layer Properties of Glass Electrodes Responsive to Sodium and Hydrogen Ions. Talanta Vol 22.p.p.663-667 Pergamon Press.1975.G.B.

LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y
EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

INTRODUCCION

FUENTES GENERALES DE ERROR EN TITULOMETRIA

ERRORES QUE PUEDEN COMETERSE EN UNA TITULACION

TRATAMIENTO DE LOS DATOS ANALITICOS

LOS ERRORES EN LAS TITULACIONES ACIDO-BASE Y EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

INTRODUCCION.

Cuando los estudiantes hacen por primera vez determinaciones cuantitativas, piensan que una sola medición es suficiente para obtener resultados aceptables, ya que ésta ha sido en general la tónica de las prácticas escolares en estos niveles de licenciatura, en las cuales cuando mucho, se solicitan las determinaciones por duplicado.

Es evidente que el tiempo dedicado al laboratorio en las materias teórico-prácticas es, y será siempre considerado poco, ya que no es posible realizar trabajo experimental para ejemplificar todos los temas comprendidos en los programas de teoría. Este es uno de los problemas que incide en forma negativa en la posibilidad de efectuar la misma determinación en repetidas ocasiones y en la de identificar las fuentes de error, con objeto de mejorar la exactitud de los resultados experimentales.

Es así como el tratamiento estadístico de datos analíticos se ha dejado para ejemplos teóricos de la práctica, imaginarios e inadecuados la mayor parte de las veces, resueltos en las clases de teoría o problemas, o para niveles más avanzados en maestría o en investigación.

Por lo anterior, en este documento cuyo objetivo principal es apoyar al estudiante de licenciatura en su trabajo experimental, en primer lugar se describirán las fuentes generales de error en las determinaciones titulométricas. A continuación se identificarán los errores que pueden cometerse en las operaciones realizadas en las titulaciones ácido-base, con el equipo disponible en los niveles de licenciatura correspondientes.

Se continuará con el tratamiento de datos analíticos, en donde se incluirá la forma más común de clasificación de los errores en los textos de química analítica, las recomendaciones para reducirlos y la definición y aclarar

ción de los términos utilizados, con objeto de tener un lenguaje común.

También se proporcionan al estudiante algunos principios de la estadística que le permitan informar sus resultados experimentales no como un simple número asociado a una unidad de medida, sino como una cantidad física afectada de una incertidumbre, todo ello con un determinado porcentaje de confianza, el cual representa la seguridad con la que se informa el valor experimental.

Es muy importante enfatizar en esta introducción, la diferencia entre lo que es una "equivocación" y lo que es un error.

La equivocación es la consecuencia de una mala práctica, que puede y debe ser evitada en el trabajo experimental. Tal es el caso del empleo consciente de equipo mal calibrado, o el efectuar lecturas de escalas en forma evidentemente incorrecta.

El error, es el resultado de situaciones aleatorias o inconscientes, cuyo origen es difícil de identificar con certeza, y por ello no puede evitarse específicamente. Es así como el error conduce a que los resultados experimentales como se dijo antes, estén afectados de incertidumbre.

FUENTES GENERALES DE ERROR EN TITULOMETRIA.

Fuentes generales de error en titulometría

En las determinaciones titulométricas se selecciona un método de análisis cuyas bases se encuentran en los principios del equilibrio químico, se utilizan los reactivos necesarios, se emplea un cierto equipo, se efectúan mediciones y se realizan manipulaciones. En estas acciones, dependiendo de la mecanización del procedimiento, interviene en mayor o menor grado un operador.

De acuerdo a lo anterior, los resultados de un análisis titulométrico se verán afectados por errores procedentes de las siguientes fuentes: el método, los reactivos, el equipo, las mediciones, las manipulaciones y las características del operador.

Es importante advertir que los errores para ser considerados como tales, no deben ser el resultado de la ignorancia, el descuido o la falta de probidad del operador, de la utilización de reactivos cuya pureza es dudosa, o del empleo de equipo que se sabe defectuoso.

Errores por
método

Por lo que respecta al método, el operador debe conocer cuáles son sus limitaciones, de acuerdo a las características de las reacciones que ocurren y a las propiedades de las especies formadas. En titulometría, los errores de método no sólo comprenden los cometidos en el método de titulación sino también los ocasionados en el tratamiento previo de la muestra (procedimientos de disolución, de separación, etc.)

Errores por
los reactivos

Los reactivos pueden ser fuente de error, ya que es posible que no tengan las especificaciones que asegura el fabricante, encontrarse húmedos o contaminados en el momento de utilizarse, o si se trata de una disolución patrón, no conocer la concentración correcta.

Errores por
equipo

El uso de equipo mal calibrado o fuera de las condiciones de calibración, introduce errores en los resultados experimentales. (Ver apéndice sobre: "Calibración de material volumétrico de vidrio" y "El pH y su medida por medio de electrodos en la titulometría ácido-base"). Estos errores proceden de las mediciones efectuadas para determinar la masa, el volumen o localizar el punto final de la reacción de titulación.

Errores por
operador

Además de los errores por el equipo, en las mediciones influyen los ocasionados por el operador, quien al hacer lecturas en instrumentos, puede hacer apreciaciones equivocadas o utilizarlos inadecuadamente por falta de conocimiento de sus sistemas de medición.

Finalmente, los resultados experimentales, también dependerán de la subjetividad del operador y de sus cualidades y características físicas. Entre las cualidades positivas, se encuentran la perspicacia, la tenacidad, la capacidad de organización y la acuciosidad y cuidado en las manipulaciones.

De las características físicas, resultan negativas, defectos como el daltonismo o la ceguera a algunos colores, que pueden incapacitar al operador para la identificación del punto final por medio de indicadores visuales.

Como consecuencia de la subjetividad del operador se encuentra la tendencia a falsear resultados o intentar igualarlos con datos preconcebidos. En muchas ocasiones esta última actúa en forma inconsciente, por eso se recomienda, especialmente al alumno en formación, que siempre tenga presente y se cuide de la posibilidad de cometer errores en esta forma.

ERRORES QUE PUEDEN COMETERSE EN UNA TITULACION ACIDO-BASE.

Errores en una titulación

Para que los alumnos perciban, en forma objetiva los errores que pueden tener lugar en forma más frecuente en titulometría, y para que de esta manera, estén alertas y eviten cometerlos, se enunciarán los que pueden presentarse en la realización de una titulación ácido-base en la que se utiliza el equipo común existente en los laboratorios de química analítica del nivel licenciatura correspondiente a estas prácticas (consultar diagrama anexo).

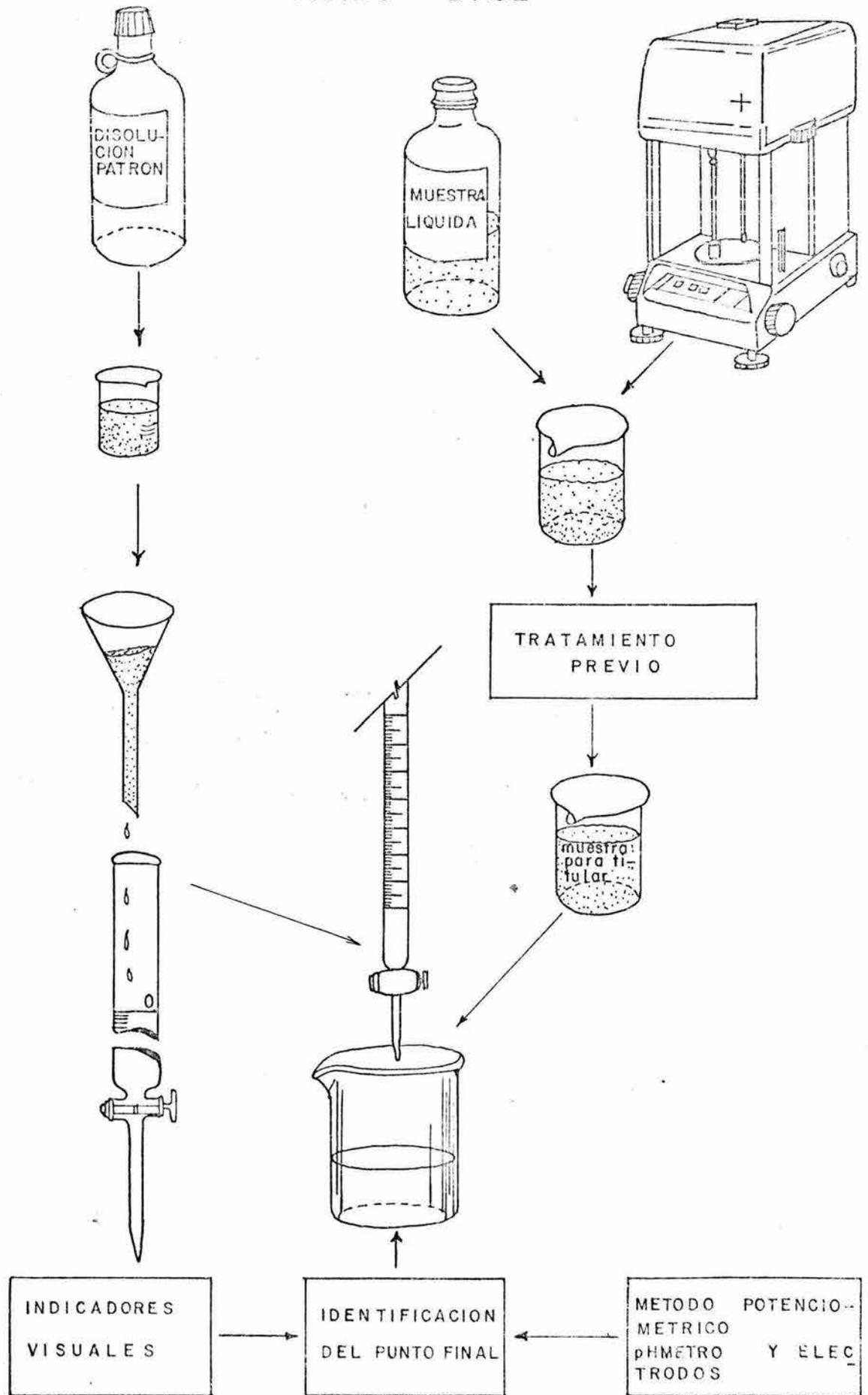
Errores por la disolución patrón.

Errores por la disolución patrón

La disolución patrón utilizada como titulante puede no tener la concentración que se le atribuye y con la cual se realizan los cálculos. Esto puede deberse a:

- 1) Error en la normalización. Este error es la consecuencia del uso de reactivos impuros, contaminados por malas manipulaciones, o cuyas composiciones reales difieren de las especificadas por el fabricante. También pueden deberse a mediciones incorrectas de masa o de volumen, ocasionadas por el equipo o por el operador en la normalización.
- 2) Contaminación o descomposición del patrón, dilución, pérdida de disolvente por evaporación o de solutos volátiles.

OPERACIONES EN UNA TITULACION ACIDO - BASE



La contaminación puede tener su origen en falta de limpieza del equipo utilizado para contener la disolución patrón, o en el empleo para llenar la bureta antes de una titulación. (vaso de precipitados, embudo, bureta, frasco de almacenamiento de la disolución), o en la atmósfera contaminada de los laboratorios.

La descomposición del patrón puede deberse a diferentes causas, entre ellas la acción de la luz, del aire u otros gases y a la contaminación.

La disolución patrón es posible que se diluya si el equipo después de lavado conserva agua sobre sus paredes y no se tiene el cuidado de secarlo o enjuagarlo con pequeñas porciones de disolución patrón.

La pérdida de disolvente o soluto, sucede cuando los recipientes que contienen la disolución patrón, frasco de almacenamiento, vaso de precipitados o bureta, permanecen sin tapar.

ATENCIÓN:

- Cuando se extrae un volumen de disolución patrón, para llenar la bureta o para otra causa, NUNCA se regrese al recipiente donde se le guarda, DESECHESE, existen muchas probabilidades de que su concentración se altere, por evaporación del disolvente o contaminaciones.
- Cuando las disoluciones patrón contienen componentes volátiles, que por evaporación pueden dejar la disolución y condensarse sobre las paredes superiores del recipiente, alterando con ello la concentración, la disolución debe agitarse antes de extraerla, con objeto de homogeneizar su composición.
- Recuérdese que si la temperatura a la que se efectúa la titulación es diferente de la de normalización, la concentración también es diferente, debido a la contracción o dilatación de la disolución. Se recomienda anotar, junto con la concentración, la temperatura a la que se realizó la normalización.

Errores por la bureta.

A pesar de que muchos de los descritos enseguida como errores, son propiamente EQUIVOCACIONES, se describirán con objeto de que el alumno de licenciatura de estos niveles, esté conciente de ellos y los evite.

El volumen entregado por la bureta, es posible que no sea correcto. Esto puede atribuirse a:

- 1) Falta de limpieza de la bureta, que provoca que la disolución no forme una película uniforme sobre su superficie. En estas condiciones el volumen entregado es diferente que el calibrado (14).
- 2) Mala calibración de la bureta. (Ver apéndice sobre "Calibración de material volumétrico de vidrio", Calibración de la bureta).
- 3) Error en la lectura de la escala. No se olvide que en la bureta, la lectura es diferencial, ésto es, que antes de entregar el volumen, se hace un primer ajuste ya sea en el cero o en otro valor, y al finalizar la entrega se hace la segunda lectura.

En las lecturas diferenciales pueden cometerse errores tanto en el primer ajuste como en la lectura final de la escala.

- 4) Impresión confusa o errónea de la escala. ¡Cuidado!, pueden faltar números (defectos de fabricación), o estar borrosos y cometerse equivocaciones por ello.
- 5) Pérdida de volumen por goteo, ocasionada por falta de ajuste en la llave de la bureta. Aunque en forma rigurosa ésto no debe considerarse como error, sino descuido, es necesario que el alumno esté pendiente, ya que es un problema frecuente en buretas de bajo costo o de construcción defectuosa. Otro descuido es la falta de expulsión de la burbuja del aire atrapado en el canal de la llave.

6) Uso de la bureta en condiciones diferentes a las de la calibración:

- diferente temperatura.
- entrega del líquido a velocidad diferente a la de la calibración.
- disoluciones patrón con viscosidad diferente a la del líquido utilizado para calibrar.
- no esperar el tiempo de drenado especificado.

Errores por las manipulaciones al agregar la solución titulante.

Errores al
agregar el
titulante

Puede haber pérdida de muestra y/o titulante por salpicaduras:

- Si la bureta se encuentra a mucha distancia del recipiente que contiene la muestra.
- Si la agitación de la muestra es brusca.
- Si en la reacción de titulación hay desprendimiento de gases que puedan arrastrar parte del sustrato.

El hecho de tener pérdidas como las descritas, es el resultado del descuido y nuevamente se insiste que son EQUIVOCACIONES y no errores.

Errores durante la preparación de la muestra sujeta a titulación.

Errores en
la prepara
ción de la
muestra

En primer término se supondrá que la muestra proviene de un muestreo correcto y es representativa de la población (*) de la cual procede, por lo que no se considerarán los errores introducidos por un mal muestreo.

Si la muestra es sólida, se pueden cometer errores en:

- 1) La determinación de la masa de muestra, en la cual inciden los factores ya señalados con respecto a la medición.

AGETRE/8

(*) Población: "Es la suma o totalidad de las unidades elementales sobre la cual se quiere hacer una sugerencia estadística". Universo de datos.

- 2) El tratamiento previo de la muestra para ponerla en solución, para separar las especies que interesan, o eliminar interferencias. Los errores pueden ser por el método, por el equipo o por el operador.
- 3) Las operaciones volumétricas con la muestra ya disuelta, cuyo origen son las diluciones sucesivas o la toma de partes alícuotas.

Si la muestra es líquida, o está en solución, pueden cometerse también los errores señalados en los incisos anteriores.

Errores por la identificación del punto final de la reacción de titulación.

errores por
el punto
final

Puesto que en las prácticas consideradas, la determinación del punto final se hace con indicadores visuales o por medios potenciométricos, los errores serán los inherentes a estos métodos.

El error cometido en la identificación del punto final de una titulación, es una consecuencia de que la cantidad de titulante sea mayor o menor que su equivalente de sustrato, lo que hace que el punto final sea diferente del punto de equivalencia o punto estequiométrico. (Ver apéndice sobre "Error de titulación").

punto final
en indica-
dores

Cuando se utilizan indicadores, los errores pueden deberse: (Ver apéndice sobre "Indicadores ácido-base").

- 1) A la selección incorrecta del indicador, ésto es, si el punto de equivalencia no se encuentra dentro del intervalo de transición del indicador, o si la tolerancia de error en el análisis es menor que los errores que implican los límites del intervalo de transición.
- 2) Al llamado error del indicador, el cual se origina cuando éste consume reactivos (sustrato o titulante) debido a su naturaleza ácido-base. Esto se presenta principalmente cuando se agrega

exceso de indicador.

- 3) A la adición excesiva de indicador, que ocasiona un punto final confuso y no permite una buena percepción del cambio de color.
- 4) A los efectos sobre el indicador por temperatura y/o fuerza iónica.
- 5) A las características del operador, por ejemplo daltonismo o ceguera a algunos colores.

Punto final
potenciométrico.

Quando el punto final se identifica por medios potenciométricos, las fuentes de error pueden ser: (consultar apéndice sobre " EL pH Y SU MEDIDA POR MEDIO DE ELECTRODOS EN LA TITULOMETRIA ACIDO-BASE").

- 1) El estado de funcionamiento del pHmetro y electrodos.
- 2) La no observación o desconocimiento de las instrucciones de operación del pHmetro y electrodos. Por ejemplo, no hacer la corrección por temperatura, no mantener hidratado el electrodo de vidrio, para lo cual se le conserva en contacto con la disolución buffer recomendada en las instrucciones, o no enjuagar los electrodos de acuerdo a las recomendaciones en su manipulación, lo que puede provocar contaminaciones.

El no hacer la corrección de pendiente en el equipo que la tenga, puede o no influir en la localización del punto de inflexión de la curva de titulación, ya que el pH de este punto puede tener error, pero no necesariamente lo habrá en el volumen de titulante correspondiente.

- 3) El empleo del electrodo de vidrio, en soluciones muy alcalinas o muy ácidas. En estos casos deben hacerse las correcciones pertinentes.

- 4) Una incorrecta estandarización del pHmetro, por disoluciones reguladoras mal preparadas, o usadas después de la fecha de caducidad, puede o no, dependiendo del procedimiento de localización del punto final, conducir a errores.
- 5) Las fluctuaciones de la corriente durante las determinaciones. Esta es una fuente de errores aleatorios.
- 6) Lecturas incorrectas de la escala.

Nota: Se recomienda que antes de utilizar el pHmetro y los electrodos, se lean cuidadosamente los instructivos correspondientes.

Si en los métodos potenciométricos, la identificación del punto final se hace por medios gráficos, los errores pueden ser ocasionados por:

- 1) Trazado erróneo de las curvas. Esto es considerado propiamente un descuido, no un error.
- 2) Escala equivocada o mal impresa en el papel.
- 3) Grosor de las líneas de trazo tanto de las curvas de titulación, como de las utilizadas para identificación del punto final.

Tan importante es señalar las fuentes de error o de equivocación, como el proponer soluciones o acciones para evitarlas o reducirlas, por lo que más adelante, en este mismo trabajo se describen algunas de ellas.

TRATAMIENTO DE DATOS ANALITICOS

Introducción.

Al revisar las fuentes de información sobre tratamiento de datos analíticos, es lo más frecuente encontrar los mismos conceptos expresados con términos diferentes, conceptos confusos, palabras sin traducción definida y

específica, o que al ser traducidas por personas poco familiarizadas con el trabajo de los químicos analistas, simplemente utilizan palabras cuyo significado aunque sinónimo de acuerdo a la gramática, no lo es en cuanto al trabajo cuantitativo en química analítica.

Es así como se confunde exactitud con precisión, error con incertidumbre, sensibilidad con precisión, etcétera.

Con el objeto de aclarar estos conceptos y de esta forma disponer de un lenguaje común, se hará una revisión de los términos más utilizados.

Se empezará a partir de la medición y se continuará con el resto de los conceptos ligados a ella.

Medición

La medición es uno de los procesos fundamentales en la química cuantitativa, por lo que conviene recordar que la medición es la operación por medio de la cual se encuentra la razón que existe entre la magnitud por medir y otra de la misma especie considerada como patrón.

Medir
y
contar

Recuérdese también que medir no es contar. Al medir, el resultado que se obtiene es un número "n" de veces la magnitud tomada como patrón. Este número "n", puede ser entero o fraccionario, pero siempre estará sujeto a una serie de factores que lo harán incierto. Por el contrario, el número de unidades en el sistema sometido a la acción de contar, no tendrá incertidumbre, salvo en el caso de una estimación de números muy grandes, como es la determinación de los glóbulos rojos en la sangre.

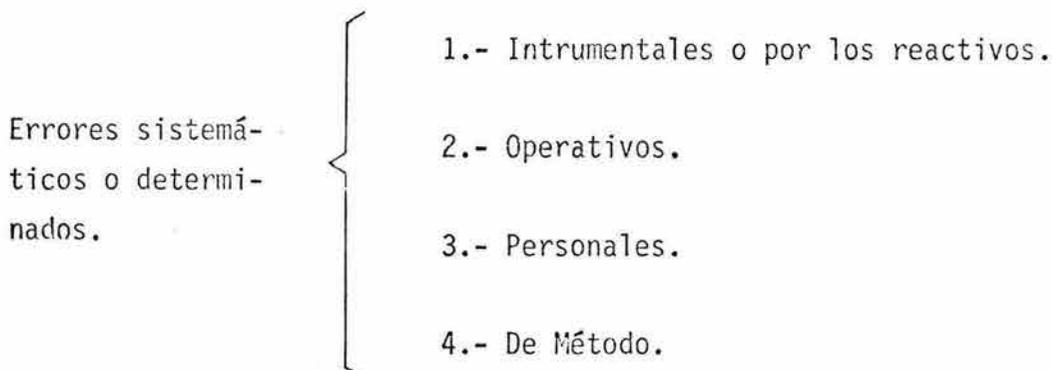
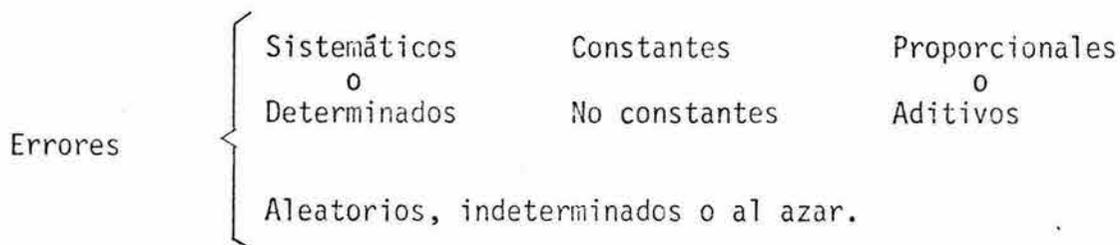
Error

Cuando se realizan mediciones, ninguna de ellas, en un sentido estricto, se halla libre de error. El error se define como la diferencia entre el valor experimental obtenido por medición y el valor verdadero. En un sentido más amplio el error en lenguaje corriente es un juicio falso, pero ¡Cuidado!, el resultado de una equivocación o descuido no debe considerarse como error. Tal es el caso si por distracción o descuido se hace una lectura errónea de la escala de una bureta, o no se tiene la precaución de limpiar el platillo de una balanza y ajustar a cero antes de medir una masa. Estas

"equivocaciones" o "descuidos" frecuentes en alumnos distraídos, se convierten cuando no se superan, en falta de profesionalismo.

Clasificación de los errores en química analítica.

La siguiente clasificación es una de las más frecuentemente consideradas por autores reconocidos en química analítica (9):

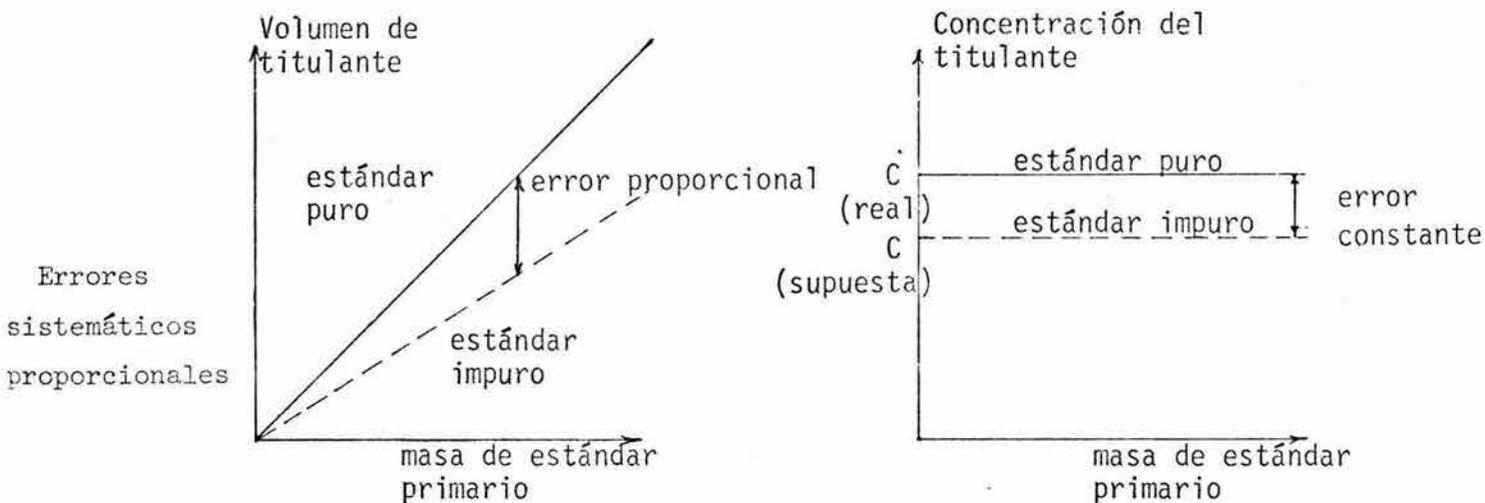


Nota: Compárese lo considerado en la sección FUENTES DE ERROR EN TITULOMETRIA, con esta clasificación y con la descripción que se encuentra a continuación.

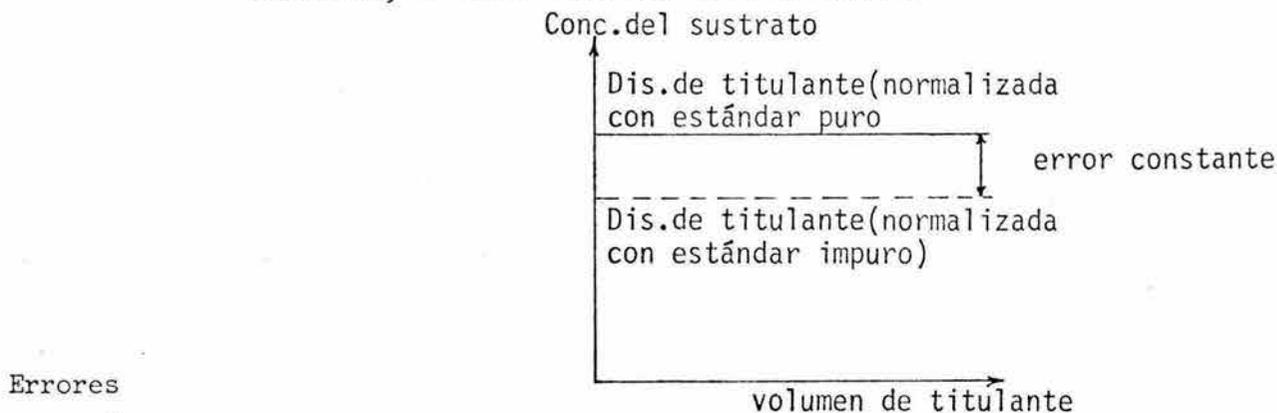
Errores sistemáticos.

Los errores sistemáticos, son en principio susceptibles de ser estimados. Pueden ser constantes dentro de ciertas condiciones, o variar en signo y magnitud (9), a éstos últimos se les considera no constantes, pero es posible evaluarlos siempre y cuando se conozca la ley que rige el fenómeno que los ocasiona.

Un error sistemático se presenta en la normalización de disoluciones, cuando se utiliza un estándar primario contaminado con una sustancia inerte. El error es sistemático proporcional sobre el volumen de titulante, si se emplean masas variables de estándar primario, pero si se considera la concentración de la disolución sujeta a normalización, el error es constante. Si lo anterior se representa en forma esquemática, se tiene:

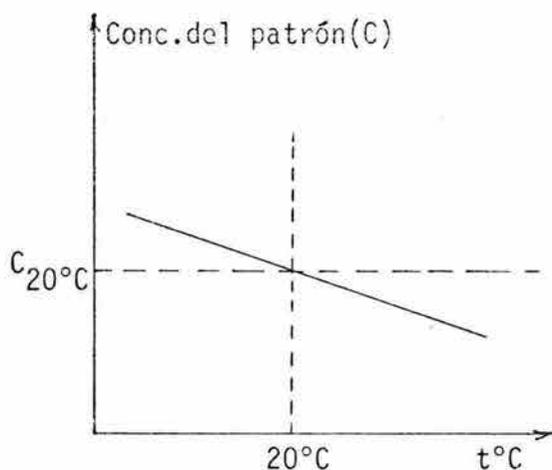


Si el titulante se utiliza para encontrar la concentración a su vez, de un sustrato, el error también será constante.

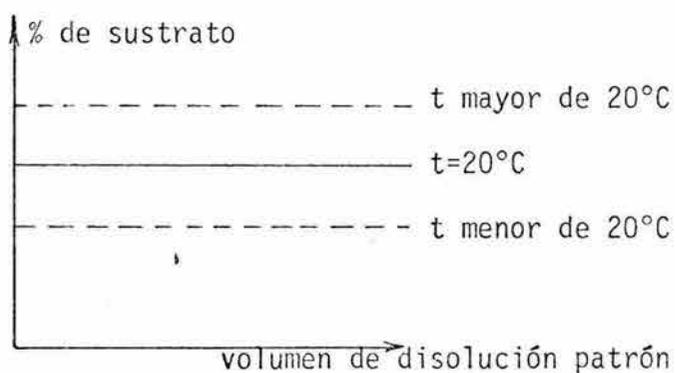


Un error sistemático no constante y con cambio de signo, se presenta cuando una disolución patrón normalizada a 20°C, con material calibrado también a 20°C, se utiliza a temperaturas diferentes de 20°C.

Si se utiliza a temperaturas menores de 20°C , la contracción en volumen que sufre la disolución patrón, es mayor que la del recipiente calibrado(*), de esta forma, la concentración aumenta con la disminución de temperatura, y por el contrario, disminuye cuando la temperatura se incrementa. Si esto se representa en forma gráfica, se tiene:

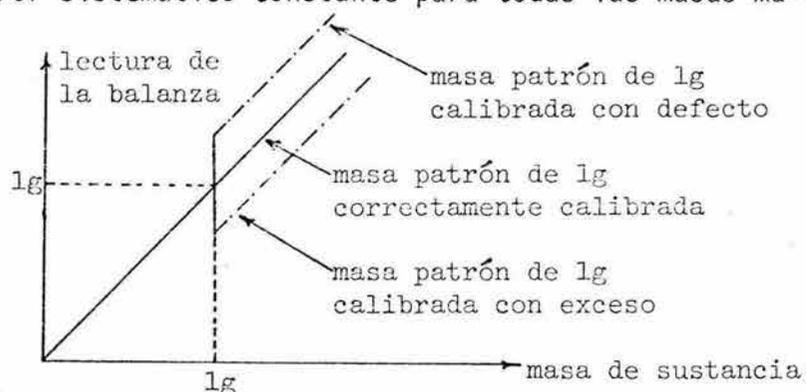


Además, si se realizan titulaciones de una misma disolución de sustrato, a temperaturas menores o mayores de 20°C , los resultados tendrán error positivo si la temperatura es mayor de 20°C y error negativo si la temperatura es menor de 20°C .



Otro error proporcional se comete si por ejemplo, se usa una pipeta de transferencia de 25 ml., mal calibrada, y que en realidad es de 24 ml., con la que se miden volúmenes de 25, de 50, de 75 y de 100 ml; los errores por esta razón serán de 1, 2, 3 y 4 ml respectivamente y en forma relativa son constantes, es decir $(1/25) 100 = 4\%$

Cuando se realizan determinaciones de las masas de cantidades variables de sustancia, con una misma balanza, la cual tiene una masa patrón de 1.0g mal calibrada, se presenta un error sistemático constante para todas las masas mayores o iguales a 1.0g.



En una balanza monoplato, si se coloca sobre el plato un objeto de 1.0g y se retiran las masas exactas que totalizan 900mg, la lectura del vernier es 100.0mg; pero si en lugar de lo anterior se retira directamente la masa de 1.0g, cuya masa real mal calibrada fuera mayor de 1.0g, la lectura será menor de 1.0g. En una balanza de dos platos, si se coloca sobre el plato izquierdo un objeto de 1.0g y se colocan en el plato derecho masas de 500mg+200mg+200mg+100mg exactos, hay equilibrio; si se coloca una masa de 1.0g cuya masa real fuera mayor de 1.0g, la masa del objeto aparenta ser menor de 1.0g.

Los errores determinados o sistemáticos, en el análisis químico, pueden pertenecer generalmente a cuatro clases, (5), (9).

Errores instrumentales o por los reactivos.

- 1) Errores instrumentales o por los reactivos.
 - a) Incertidumbre en las lecturas de la escala del instrumento o en el sistema de medición.
 - b) Masas patrón mal calibradas.
 - c) Material volumétrico mal calibrado.
 - d) Reactivos impuros.
 - e) Contaminación con el material de construcción del equipo utilizado.

Errores operativos.

- 2) Errores operativos (debidos a inexperiencia, descuido o irreflexión del operador).

Nota: Como ya se dijo antes, hay errores que comúnmente se clasifican como tales en este grupo, pero que no deberían considerarse errores, sino torpeza o descuido de los operadores. Realmente no son errores inherentes al trabajo experimental.

- a) Contaminación en recipientes descubiertos, ocasionada por polvo, gases, etc.
- b) Pérdidas por derrame o salpicaduras ocurridas durante agitación o adición brusca de otras sustancias (adición de titulante).

Pérdidas de este tipo se pueden presentar en titulometría, durante el tratamiento previo de las muestras, que implique procesos de evaporación o reacciones con efervescencia.

- c) Operaciones de pesada en condiciones de no equilibrio térmico con el ambiente.

Las causas de error que se describen a continuación y que pertenecen también a este grupo, se presentan en titulometría solamente si hay un tratamiento previo de la muestra que se someterá a titulación.

- Pérdidas de precipitados en filtración, por transferencia incompleta, salpicaduras, peptización de precipitados o mala selección del medio filtrante.
- Exceso o falta de lavado en los procesos de filtración.
- Selección inadecuada de temperaturas de secado o calcinación.
- Secado o calcinación incompletas.

3) Errores personales (ocasionados por incapacidad funcional del operador, o por su subjetividad).

- a) Por percepción defectuosa del color.
- b) Por ceguera a algunos colores.

- c) Por prejuicio, originado en la tendencia a forzar que los resultados coincidan con los valores preconcebidos.
- d) Error de apreciación de lectura por paralaje en las escalas de balanzas, buretas, potenciómetro, etcétera.

4) Errores por el método. Son generalmente los errores sistemáticos más importantes, aún cuando con un buen conocimiento químico pueden ser reducidos si se utilizan las técnicas adecuadas.

En titulometría estos errores pueden ser ocasionados por:

- a) Reacciones poco cuantitativas.
- b) Reacciones laterales o inducidas.
- c) El método de detección del punto final.

Por ejemplo el electrodo de vidrio aún cuando esté en buenas condiciones, puede dar un valor de pH diferente del valor real, en zonas muy ácidas o muy básicas. Este problema puede no causar error en la detección del punto final de una titulación.

Si el tratamiento previo de las muestras para titulometría implica disolución, precipitación, secado o calcinación, pueden presentarse errores de método por:

- Coprecipitación, precipitación simultánea o post-precipitación.
- Solubilización de precipitados en las aguas madres o de lavado.
- Descomposición o volatilización de precipitados en el secado o calcinación.

errores por
incertidumbre
la apre-
ciación en
las lecturas.
las escalas

Volviendo a los errores instrumentales por incertidumbre en la apreciación de las lecturas de las escalas de los instrumentos, es importante que éstos no se confundan con los errores operacionales aleatorios o determinados, como los de paralaje o mala calibración. La incertidumbre en la medición ocasionada por la escala, proviene del límite físico del operador y de la escala misma, pero no por un error en su observación.

Este "error" ocasiona una incertidumbre en la medición que no es mayor que la mitad de la unidad más pequeña de la escala. En una observación cuidadosa se considera práctico (5) asignar, a esta incertidumbre, un valor dentro de un intervalo de una quinta parte de la división más pequeña de la escala.

Por ejemplo si esta consideración se aplicara a la lectura de la escala de una bureta, instrumento indispensable en titulometría clásica, cuya división menor correspondiera a 0.1 ml, sabiendo que la medición del volumen en ella es diferencial, con una primera lectura en cero o en cualquier otra división de la escala, y una segunda lectura al terminar de vaciar el volumen, se tendría:

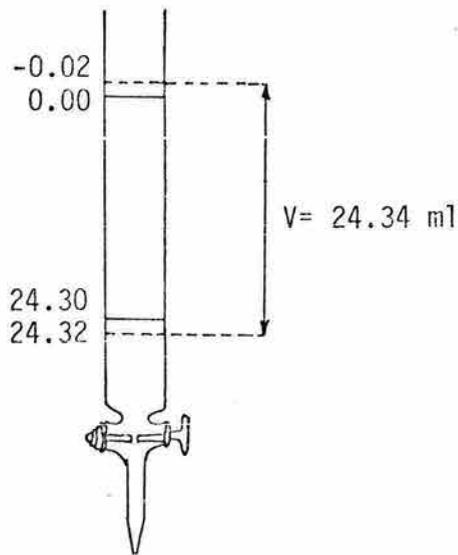
Estimación de la incertidumbre en la lectura = $\frac{0.1}{5} = 0.02$ ml

Primer ajuste en cero ml, lectura = 0.0 ± 0.02 ml

Lectura final en 24.3 ml, lectura = 24.3 ± 0.02 ml

Si en el primer ajuste, por incertidumbre en la lectura, el operador lee 0.0 ml, y el menisco realmente se hubiera encontrado antes del cero, en el -0.02 considerado como incertidumbre en la bureta, y en la lectura final el operador aprecia el 24.3, pero por la incertidumbre pudiera estar en 24.32 ml ($24.3 + 0.02$), el volumen real entregado por la bureta sería:

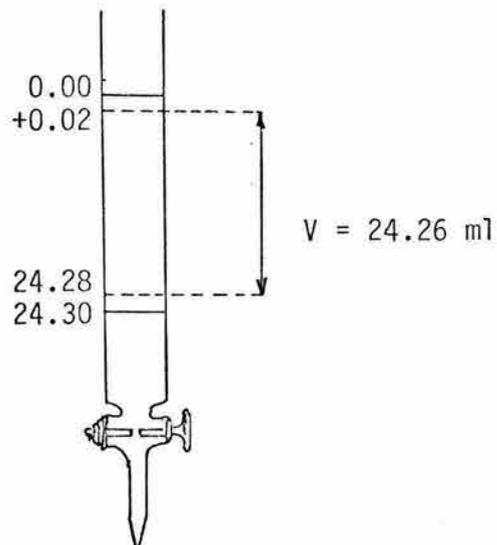
(Continúa en la siguiente página)



$$24.32 - (-0.02) = 24.34 \text{ ml}$$

Si de otra manera, el operador aprecia 0.0 ml y 24.3 ml, pero el menisco, por la incertidumbre en la lectura de la escala hubiera estado en + 0.02 ml y 24.28 ml, el volumen entregado por la bureta sería:

$$24.28 - (+ 0.02) = 24.26 \text{ ml.}$$



En consecuencia, el volumen entregado por la bureta, se encontraría en el intervalo;

$$24.26 - 24.34 \text{ ml.}$$

y la lectura del volumen sería:

$$24.3 \pm 0.04 \text{ ml.}$$

De lo anterior se observa que 0.04 ml es doble de 0.02 ml, que es la estimación de la incertidumbre en la lectura, lo que es debido a que la lectura es por diferencia. Recuérdese que este valor es independiente de cualquier otro error, ya sea por calibración, por operación, por paralaje, etcétera.

legibilidad

Ya que se ha analizado la incertidumbre por la lectura de la escala del instrumento, cabe mencionar el término READABILITY (8) que puede traducirse como calidad de legible o legibilidad, el cual se refiere a las Balanzas Analíticas, y representa la fracción más pequeña de una división en la cual el indicador de la escala puede leerse con facilidad, ya sea por estimación o por uso de vernier.

reproducibilidad del instrumento

El sistema de medición de los instrumentos también ocasiona incertidumbre (5), la cual es una indicación de la "capacidad de reproducción de la lectura por el propio instrumento". A esta característica del instrumento, debida al sistema de medición, se le llama reproducibilidad y a la incertidumbre asociada, como "incertidumbre en la precisión del instrumento".

Es frecuente que se piense que para disminuir la incertidumbre por la lectura de la escala, basta con hacer más y más subdivisiones en ella y utilizar métodos de amplificación para facilitar las lecturas (*), pero esto puede conducir a falsas apreciaciones. Por un lado existe un límite en la posibilidad de subdividir, en función del tamaño de la división original y el grosor de las líneas de la escala, y por otro aún más importante se encuentra la respuesta del aparato asociada a su sistema de medición.

En los pHmetros comunes en los laboratorios de licenciatura, la división más pequeña de la escala corresponde a 0.1 unidades de pH, y podría pensarse que si imaginariamente o en forma real, se hicieran subdivisiones más pequeñas, la incertidumbre disminuiría, pero cuidado, la respuesta del sistema de medición o lo que podría llamarse, su "umbral de respuesta", obedece a variaciones iguales o mayores que 0.05 unidades de pH. De esta manera, si una lectura se encuentra entre pH 3.6 y 3.7, y por la posición de la aguja se piensa que es 3.63, debe redondearse a 3.65, y si la aguja se encuentra también entre 3.6 y 3.7, pero se estima que es 3.61, debe redondearse a 3.6.

AGETRE/21

(*) Aún si se usan métodos de amplificación, hay un límite en la posibilidad de la lectura.

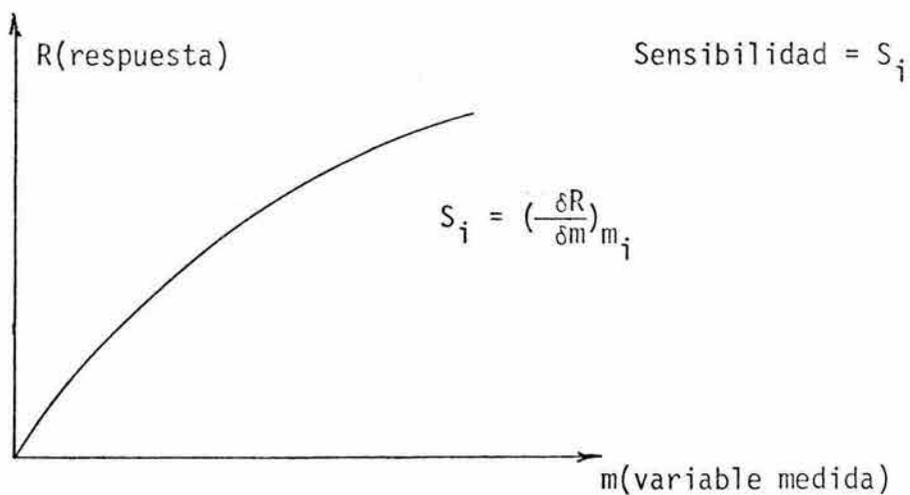
En contraste con el pHmetro, la balanza analítica monoplato, cuya división menor (por medio del vernier) es 0.0001 g, es sensible a variaciones de la masa menores que 0.0001 g, por esta razón es considerada como uno de los aparatos más precisos en análisis cuantitativo.

Nota: Estudios hechos por la N.B.S., mostraron que la balanza monoplato "METTLER H5" es sensible a variaciones menores que 100 µg, pero el procedimiento de lectura no permite observarlo. (15).

Sensibilidad

Relacionado con lo anterior, se tiene el término "sensibilidad", que para las balanzas analíticas se define como (8) "la respuesta de la balanza, expresada en ángulo desplazado por unidad de masa". El ángulo desplazado puede ser evaluado en unidades de la escala que recorre el fiel de la balanza o el ástil.

En general, sensibilidad se refiere a la variación de la respuesta o de la medición, con respecto a la variación de la variable medida. Cuanto mayor sea la relación, mayor será la sensibilidad. Esto se puede representar por:



Los errores sistemáticos como ya se dijo anteriormente, pueden ser estimados, pero además es posible reducirlos

Reducción de
errores
sistemáticos

Para reducir los errores sistemáticos se aconseja (13):

1) Realizar calibraciones para corroborar o corregir las originales del fabricante del material o equipo utilizado. De esta manera se pueden eliminar los errores sobre el volumen, constantes o proporcionales.

2) Efectuar determinaciones en blanco.

En titulometría correspondería a realizar una titulación en blanco, que de acuerdo a la IUPAC (8) se define como: "Una titulación de una solución idéntica a la muestra problema, por ejemplo en volumen, acidez, cantidad de indicador, etc., excepto por la muestra misma, la cual ha sido omitida".

3) Hacer la determinación en la muestra problema al mismo tiempo que en un estándar cuya composición en la especie que se busca en el problema sea perfectamente conocida. A esta determinación se le llama de control.

En titulometría se hablaría de una titulación de control, la cual es definida de acuerdo a la IUPAC (8) como:

"Una titulación de una cantidad conocida de sustancia con una solución estándar, hecha para determinar el efecto de factores variables y sustancias extrañas sobre la exactitud de una titulación".

4) Utilizar distintos métodos basados sobre principios de medición totalmente diferentes, para analizar la muestra problema. De esta manera se pueden detectar los errores sistemáticos por el método.

5) Realizar el análisis por duplicado o triplicado. Por este medio solamente se logra mejorar la precisión de un análisis y detectar las equivocaciones, pero no necesariamente implica la reducción

ción de los errores sistemáticos.

- 6) Utilizar soluciones de comparación. Estas soluciones son definidas por la IUPAC (8) como: "soluciones que tienen el mismo volumen e igual concentración de indicador que la solución problema por titular que además, tienen una composición apropiada y que serán utilizadas para detectar el punto al cual el color u otra propiedad de la solución que está siendo titulada empieza a desviarse de su color inicial u otra propiedad, de tal manera que se permita encontrar en forma más precisa el punto final de la titulación".

- 7) Emplear métodos de amplificación.

Estos métodos están basados en reacciones químicas ocurridas en forma sucesiva que permiten aumentar en forma equivalente la concentración inicial de sustrato.

Además de las formas mencionadas para reducir los errores, existen otras que serán estudiadas en su oportunidad.

Errores indeterminados.

Errores
indeterminados, al
azar o
aleatorios

Los errores indeterminados se conocen también como errores al azar, aleatorios o estocásticos. Se manifiestan por pequeñas variaciones de los resultados en mediciones sucesivas hechas por el mismo observador, con el mayor cuidado y bajo condiciones tan similares como sea posible.

Estos errores, al contrario que los determinados, no pueden ser conocidos y menos aún estimados previamente, por lo tanto no se tiene control sobre ellos. Proviene de pequeños cambios en el instrumento, sistema, características y condiciones del operador y, en general, de todas las fuentes de error analizadas anteriormente, pero en forma fortuita.

distribución
de los
errores

Si se realiza un número grande de mediciones, puede ponerse de manifiesto que la distribución de los errores se hace de acuerdo a una curva; la más frecuente pero no la única es la Gaussiana, conocida también como curva normal.

Se observa también, que los errores pequeños son más frecuentes que los grandes, que éstos se presentan pocas veces, y que los errores positivos o negativos de igual magnitud, ocurren con la misma frecuencia.

Valor
medio

Cuando se realizan varias mediciones de una misma variable, con objeto de obtener una estimación mejor de ella, a la suma de la serie de resultados obtenidos, dividida por el número de ellos, se le llama "valor medio" o "media" (8). Generalmente se le representa por una letra con una línea horizontal sobre ella, por ejemplo \bar{X} .

En ausencia de error sistemático la \bar{X} es un mejor estimador (*) de la variable medida, que el resultado de una sola medición. En realidad \bar{X} , no es otra cosa que la media aritmética, y aunque no es la única forma de estimar un parámetro real de una población, es la más utilizada en química analítica. Este valor medio se puede representar por:

$$\frac{\sum X_i}{n} = \bar{X}$$

n = número de resultados.

X_i = valores de la variable X en diversas mediciones.

Valor
aceptado
"μ"

Cuando una cantidad es medida en repetidas ocasiones, con el mayor cuidado que varios experimentadores acuciosos puedan tener, en instrumentos de medición confiables, al valor medio de las medias de cada experimentador, se le llama "valor aceptado", y por ser el más probable, se le considera el mejor estimador del valor verdadero y se le representa por "μ".

AGETRE/25

(*) Un estimador es un valor aproximado de un parámetro de una población, y es una variable aleatoria.

El valor aceptado, en ausencia de errores sistemáticos, se acerca más al valor verdadero, cuanto mayor sea el número de determinaciones cuidadosas realizadas por varios operadores, varios métodos y aún varios laboratorios.

Recuérdese que por el hecho de que ninguna medida carece de incertidumbre, el valor verdadero nunca se conoce.

Exactitud y precisión.

Exactitud.

Exactitud

La exactitud manifiesta la proximidad o diferencia entre el valor aceptado y el valor verdadero.

Cuando se realizan varias mediciones de una misma propiedad, la exactitud representa la cercanía del valor medio de las medidas (media aritmética) al valor verdadero o aceptado.

De esta manera, una vez establecido que el método es preciso y exacto, la exactitud expresa la validez o veracidad de una medida (9).

La exactitud se expresa en términos del error absoluto o relativo. En realidad el error de una medición es una medida de su inexactitud o una medida inversa de su exactitud.

El error absoluto se define como la diferencia entre el valor de la medida y el valor verdadero o aceptado:

Error absoluto

$$(X_i - \mu) = \text{Error absoluto de la medida } X_i.$$

$\mu = \text{valor verdadero o aceptado.}$

$$(\bar{X} - \mu) = \text{Error absoluto cuando se realizan varias medidas cuya media es } \bar{X}.$$

El error relativo se define como el error absoluto dividido por el valor verdadero o aceptado:

Error
relativo

$$\frac{(X_i - \mu)}{\mu} = \text{Error relativo de la medida } X_i.$$

$$\frac{(\bar{X} - \mu)}{\mu} = \text{Error relativo cuando se efectúa una serie de medidas.}$$

El error relativo puede ser expresado también en tanto por ciento (%), o en tanto por mil (p.p.t. *)

$$\frac{(X_i - \mu)}{\mu} \times 100 = \text{Error relativo (\%)}$$

$$\frac{(X_i - \mu)}{\mu} \times 1000 = \text{Error relativo (p.p.t.)}$$

En resumen, el error se encuentra directamente relacionado con la exactitud.

Precisión.

precisión
reproducibilidad

La palabra precisión se utiliza para describir la reproducibilidad de los resultados; sin embargo, no debe confundirse precisión con reproducibilidad, ya que la una es consecuencia de la otra.

La precisión puede ser definida como la concordancia de una serie de medidas de la misma cantidad, obtenidas de idéntica manera. Esta última frase, "de idéntica manera", debe recalcar, ya que resultados, por ejemplo del contenido de un elemento químico en una muestra, pueden obtenerse repetidas veces con el mismo método, en cuyo caso es posible hablar de precisión, o pueden obtenerse resultados repetidas veces por varios métodos, en esta situación no puede hablarse de precisión entre todos los resultados, pero podrían compararse las precisiones entre los métodos, como más adelante se verá.

Así como la exactitud está ligada estrictamente al error y se puede representar en términos de él, la precisión se relaciona con la "desviación" y se expresa en términos de ella.

Desviación

Pero ¿qué es la desviación?. He aquí otro motivo de confusión, ya que frecuentemente se hacen sinónimas las palabras desviación y error indeterminado, no obstante es necesario enfatizar que la desviación es una consecuencia del error o errores al azar, indeterminados o aleatorios.

La desviación de un resultado experimental representa la diferencia entre ese resultado y la media aritmética del conjunto del cual forma parte:

$$(X_i - \bar{X}) = \text{desviación del resultado } X_i = d_i$$

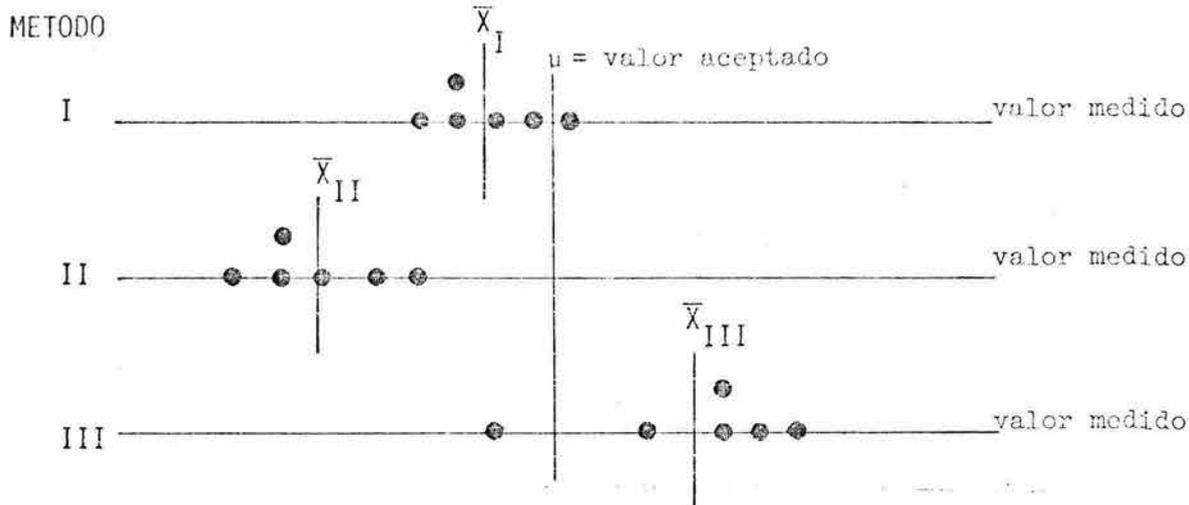
A causa de la desviación, los resultados son inciertos, es decir están afectados de incertidumbre o duda, por lo tanto, la incertidumbre como la desviación en los resultados experimentales, también es una consecuencia de los errores aleatorios.

Diferencia entre exactitud y precisión.

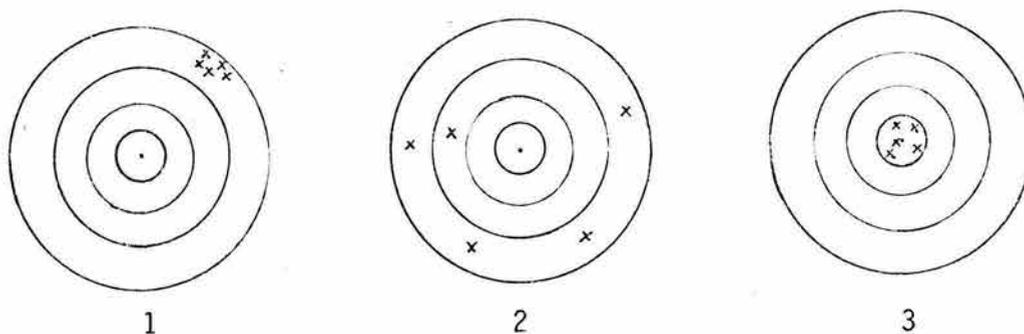
Diferencia
entre
exactitud
y precisión

El siguiente diagrama se utilizará para ejemplificar la diferencia entre exactitud y precisión. En él se representan los resultados experimentales por medio de puntos sobre líneas horizontales; la posición relativa de los puntos muestra, la diferencia entre los resultados y entre ellos y el valor aceptado " μ ". En donde se encuentran un punto sobre otro, significa que ese resultado se obtuvo dos veces.

(Ver página siguiente)



Lo anterior puede ejemplificarse también haciendo un símil con los disparos, a un blanco:



En el primer blanco se trata de un buen tirador con un defecto en la mira, o una mala posición del arma, sostenida en todos los disparos, esto correspondería a una buena posición pero con poca exactitud. En el segundo blanco se trata de un mal tirador, con poca precisión y mala exactitud. En el tercer blanco, el tirador es preciso y exacto en sus disparos.

Ejemplo 1. Comparación entre tres métodos de análisis para la misma muestra, la misma especie química y efectuados por la misma persona.

Comparación
entre dos
métodos

Del método I, se puede decir que es el más exacto de los tres, ya que $|\bar{x}_I - \mu|$ (valor absoluto del error), es menor que $|\bar{x}_{II} - \mu|$ y que $|\bar{x}_{III} - \mu|$, además es el más preciso, puesto que los resultados experimentales se encuentran agrupados en torno a \bar{x}_I con menor dispersión que en II y III.

La desviación de una medida se representa por la diferencia $(\bar{X} - X_i)$ donde \bar{X} es la medida aritmética y X_i cualquier medida del conjunto.

El método II es menos preciso que el I pero más que el III.

Ejemplo 2. Comparación entre tres operadores con igual método y la misma muestra.

El ejemplo gráfico también podría representar los resultados obtenidos con el mismo método pero tres diferentes operadores, y lo mismo que se dijo de los métodos, decirlo sobre los operadores. Esto es, I trabaja más cuidadosamente (tiene errores al azar más pequeños) que II y III, y además cuenta con buen equipo que le permite hacer las correcciones y tener mayor exactitud (errores determinados más pequeños). El operador III, posiblemente es el más descuidado, ya que sus errores indeterminados o al azar lo hacen tener resultados con mayor incertidumbre y una muy mala precisión.

Volviendo al concepto "reproducibilidad", de acuerdo con Kolthoff (8), " en un sistema bien definido, en el cual se realizan medidas, la reproducibilidad puede estar basada en mediciones repetidas obtenidas por:

- 1) Un único operador en un tiempo determinado (un día, una hora).
- 2) Un mismo operador en diferentes tiempos (otro día, otra estación del año, en la mañana en lugar de la tarde, etc.).
- 3) Otro operador en el mismo laboratorio.
- 4) Otro operador en otro laboratorio, en otra latitud, etc.

De acuerdo a lo anterior la reproducibilidad es diferente de acuerdo a la situación.

La ASTM (E-15, Method E 180-61T) usa el término:

Repetibilidad, para expresar la precisión de un método, esto es la concor-

Comparación
entre tres
operadores

Reproduci-
bilidad

Repetibi-
lidad

dancia entre determinaciones independientes, realizadas por el mismo analista, con la misma técnica y aparatos, y:

Reproducibilidad, para expresar la precisión de un mismo método, en determinaciones efectuadas en diferentes laboratorios.

Medidas de desviación y curva normal.

La desviación de una medida en particular, es la diferencia entre ella y el valor medio de la serie de medidas a las cuales pertenece:

$$d_i = X_i - \bar{X}$$

La desviación media o desviación promedio, es igual a la suma de los valores absolutos de las desviaciones de la serie de medidas, dividida por el número de medidas. Se representa por "d", ó " \bar{d} ".

$$d = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{n} = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

La desviación estándar, también llamada desviación normal, es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones, dividido por "n", número de medidas, cuando este valor es grande, por ejemplo mayor de 30, o por "n-1", cuando n es pequeño, por ejemplo menor de 30.

La desviación estándar se representa por " σ ", pero cuando el valor medio \bar{X} , es la media aritmética de un número pequeño de mediciones, se representa por "S", que es el mejor estimador de la desviación estándar en estas condiciones.

Generalmente "S" se asocia con n-1, ya que \bar{X} es la medida de un número pequeño de medidas, y " σ " se asocia con n, ya que $\bar{X} = \mu$ (valor aceptado, cuando se hace un número grande de mediciones (2) (8).

$$S = \left(\frac{\sum d_i^2}{n-1} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma = \left(\frac{\sum (X_i - \mu)^2}{n} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Obsérvese que si el número de mediciones es muy grande, $n-1 \cong n$ y $\bar{X} \cong \mu$, por lo que en estas condiciones $S \cong \sigma$.

Antes de analizar lo que significa la desviación estándar en los datos analíticos, se hará una breve referencia a la curva Gaussiana o curva normal y a la ley que la origina.

No debe perderse de vista que la curva normal, es una curva continua, que representa generalmente la distribución de los errores al azar; pero para que con los resultados experimentales pueda ser trazada precisamente continua, el número de determinaciones debería ser infinito.

La ecuación que corresponde a esta curva de frecuencia es:

Ecuaciones
de la curva
Gaussiana

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{X - \mu}{\sigma} \right)^2 \right\} \text{-----(I)}$$

y si n (número de mediciones) es mayor de 30, estimada por:

$$y = \frac{1}{S\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{X - \bar{X}}{S} \right)^2 \right\} \text{-----(II)}$$

y la representación gráfica.

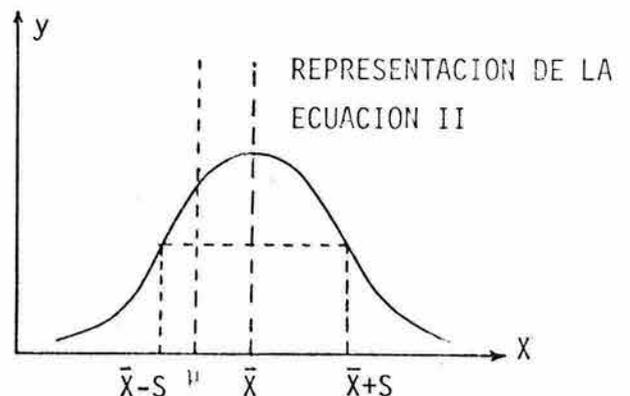
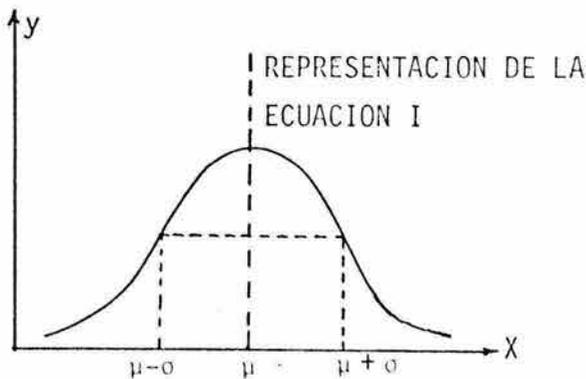


Gráfico I.

- y, en los dos gráficos, representa la frecuencia relativa. Cada una de las ordenadas representa la frecuencia (número de veces) que la medida X (abscisa) se repite en una serie de mediciones.
- μ , representa la abscisa para el valor aceptado, que además es el mejor estimador del valor verdadero cuando éste no se conoce con certeza. " μ " corresponde a un número muy grande de mediciones.
- σ , es la desviación estándar, cuando se conoce el valor verdadero o se realiza un número muy grande de mediciones.

Los puntos de inflexión de la curva se encuentran en $\mu - \sigma$ y $\mu + \sigma$.

El máximo de la curva corresponde a la abscisa " μ ", lo que significa que es la medida que más veces se repite en un número infinito de mediciones.

Gráfico II.

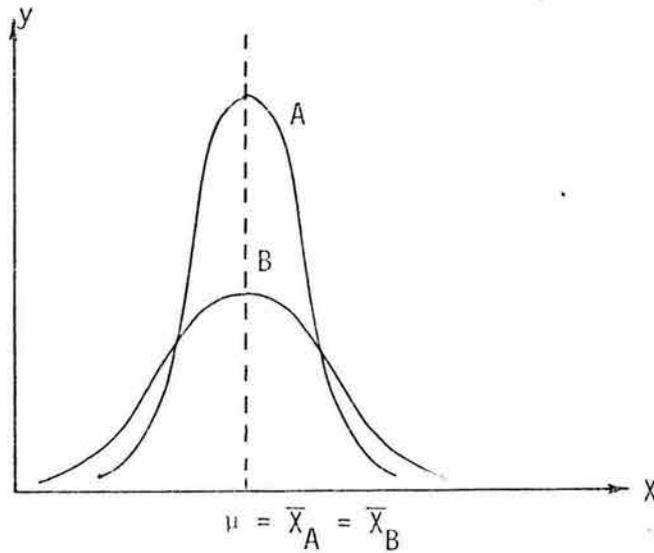
- \bar{X} , representa la abscisa para el valor medio de la X, y se encuentra más o menos cerca de μ , valor verdadero, de acuerdo a la exactitud.
- S, es el mejor estimador de la desviación estándar, cuando el número de mediciones es pequeño y la $\bar{X} \neq \mu$.

En \bar{X} se encuentra la ordenada mayor, lo que significa que es la medida que más veces se repite de X, en una serie de medidas.

Los puntos de inflexión de la curva se encuentran en $\bar{X} - S$ y $\bar{X} + S$.

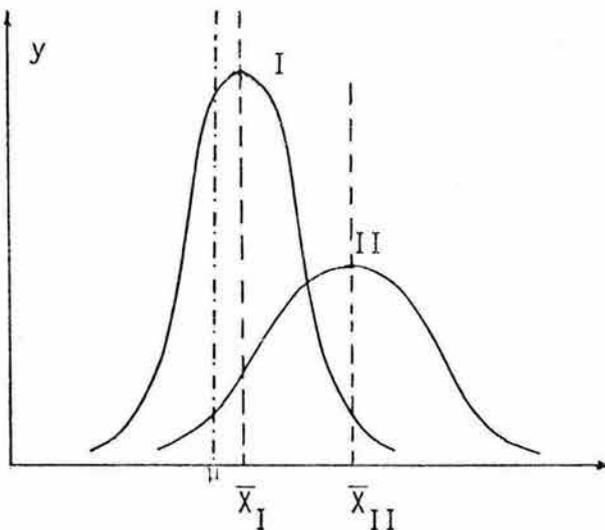
Utilizando el gráfico de la Curva Gaussiana para diferentes situaciones, es posible comparar "precisiones" y exactitudes"(*).

Comparación
de dos
métodos



El método A es más
preciso que B, y los
dos son muy exactos.

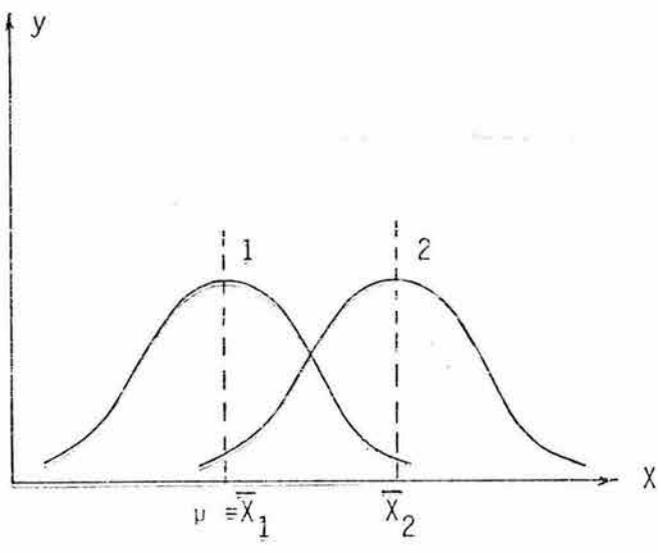
Comparación
de dos opera
dores con el
mismo método



El operador I, reali-
za sus mediciones con
más exactitud y preci
sión que II.

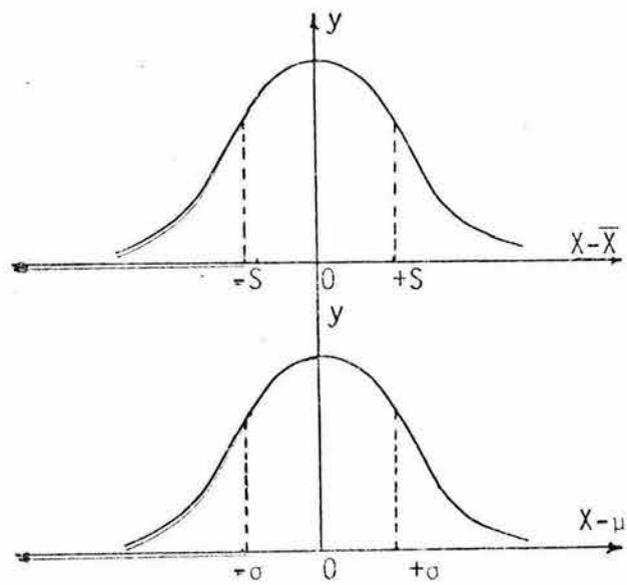
(*) Las curvas contínuas, se refieren a operadores hipotéticos que repetirían un número muy grande de mediciones. Si el número de mediciones es pequeño, aunque tienden a distribirse en forma similar, no constituyen curvas contínuas.

comparación
 dos series
 mediciones
 en el mismo
 operador y
 todo, pe-
 diferentes
 instrumentos



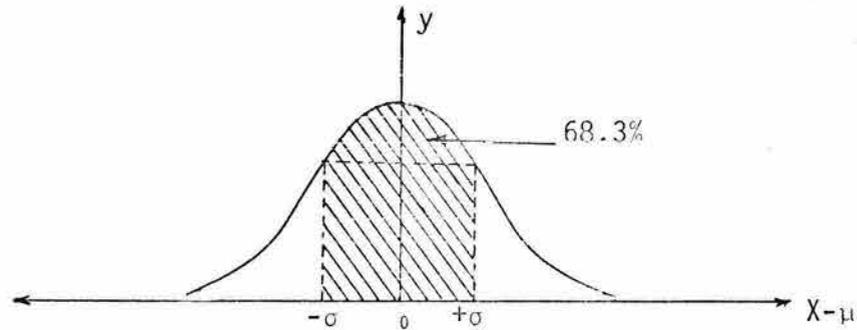
Las mediciones con los dos instrumentos presentan igual precisión pero en el 2 existen errores determinados.

La curva también puede representarse, utilizando $(X - \bar{X})$ ó $(X - \mu)$ como abscisas, de esta manera la curva tiene un desplazamiento, y la abscisa central es igual a cero. Los puntos de inflexión serán entonces $\pm S$ ó $\pm \sigma$



Hablando en términos de probabilidad, la superficie bajo cada sección de la curva, representa la probabilidad de que alguna medida que se efectúe tenga ese valor, por ejemplo: (Ver la siguiente página).

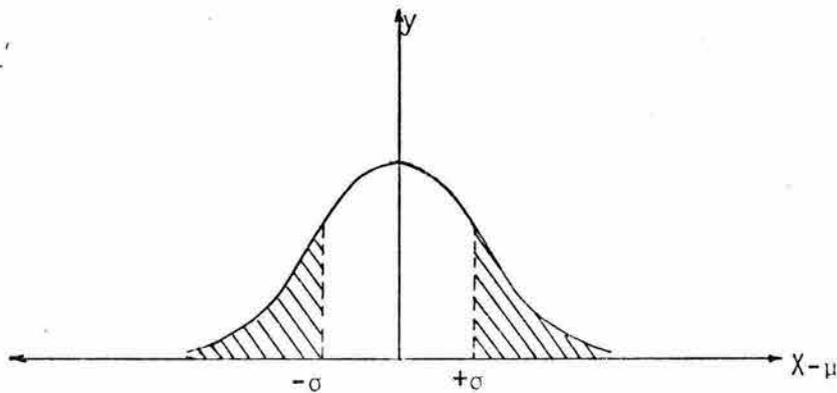
- para que $\mu - \sigma < x < \mu + \sigma$, la probabilidad que se ha calculado es de 0.683



El área achurada representa el 68.3% de toda la superficie bajo la curva.

La probabilidad de que una medida esté dentro de estos valores de abscisas, es 68.3%.

- para que $\mu - \sigma > x > \mu + \sigma$, la probabilidad que se ha calculado es de $1.00 - 0.683 = 0.317$.



El área achurada representa el 31.7% de la superficie total bajo la curva.

La probabilidad de que alguna medida que se realice tenga valores de $\mu - \sigma > x > \mu + \sigma$ es de 31.7%.

Para mayor información se recomienda consultar acerca de la distribución normal en la bibliografía anotada al final (9) (13) (3).

En la práctica analítica (8), el problema que se presenta es que la " μ ", valor verdadero, aceptado o media de población resultado de un número grande de mediciones no se conoce ya que en el análisis químico las determinaciones de una misma cantidad, son pocas, de esta manera, sólo es posible calcular " S " y " \bar{X} ", que son los estimadores de " σ " y " μ ", por lo que los cálculos de desviaciones basados en la curva de distribución normal, dan valores incorrectos, generalmente más optimistas que la realidad. En otras palabras, la desviación estándar así calculada, será menor que la correspondiente a una serie mayor de mediciones.

Para subsanar este problema y acercarse más a las situaciones reales, se utiliza la llamada prueba "t de student". La cantidad "t" que a continuación se expresa matemáticamente, toma en cuenta el efecto del número de mediciones:

$$t = (\bar{X} - \mu) \frac{n^{\frac{1}{2}}}{S}$$

"t" puede ser consultada en tablas como la que se anexa, en la que se encuentra registrada de acuerdo a la probabilidad o nivel de confianza y a grados de libertad específicos.

Los grados de libertad se calculan restando el número uno al número de medidas (n-1).

Los grados de libertad representan la posibilidad de variación de los valores de los resultados, suponiendo que el valor de la media es cierto y por lo menos uno de los resultados es verdadero.

Esto puede entenderse mejor con un ejemplo.

Supóngase que se realiza una titulación y que los volúmenes de titulante correspondientes a cuatro determinaciones son:

$$X_1 = 25.3 \text{ ml} \quad , \quad X_2 = 25.4 \text{ ml} \quad , \quad X_3 = 25.45 \text{ ml} \quad \text{y} \quad X_4 = 25.35 \text{ ml}$$

El valor medio $\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4}{4}$

$$\bar{X} = 25.38 \text{ ml.}$$

Si se considera que este valor, 25.38 ml., es cierto, y el obtenido en una de las determinaciones también lo es, el resto de los valores o sean 3 pueden variar.

De esta manera, se dice que el sistema formado por los 4 resultados y su valor medio tienen 3 grados de libertad, que es igual al número de determinaciones menos uno.

Con la ecuación que representa $\pm t$, se calcula el intervalo de confianza de una serie de medidas:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{n^{\frac{1}{2}}}$$

Ahora se ejemplificará una aplicación de la prueba "t".

Se considerarán 5 determinaciones, por el mismo método, del porcentaje de hierro en una muestra.

- 1) Se obtienen las mediciones de porcentaje.

$$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5$$

- 2) Se calcula el valor medio:

$$\frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5}{5} = \bar{X}$$

- 3) Se calcula "S".

$$S = \left(\frac{(X_1 - \bar{X})^2 + (X_2 - \bar{X})^2 + (X_3 - \bar{X})^2 + (X_4 - \bar{X})^2 + (X_5 - \bar{X})^2}{5 - 1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- 4) Se calcula el número de grados de libertad.

$$n - 1 = 5 - 1 = 4$$

- 5) Se establece el grado o porcentaje de confianza con que debe informarse el resultado.

Este valor puede ser establecido por las necesidades de la determinación o seleccionado por el analista que informa. Considérese por ejemplo 95% de confianza.

- 6) Se consulta el valor de "t" en las tablas correspondientes (Ver ejemplo en la página anexa).

Existen diferentes tipos de tablas para consultar la "t", uno de ellos, diferente al utilizado aquí, en lugar del porcentaje de confianza, registran el valor de α , el cual es igual a:

$$\alpha = \frac{100 - \text{Porcentaje de confianza}}{100 \times 2}$$

- 7) Con el valor de "t", se calcula el intervalo de confianza:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{n^{\frac{1}{2}}}$$

- 8) El significado del resultado obtenido en (7), es que:

"Con el 95% de confianza, se puede afirmar que el valor verdadero del contenido de hierro en la muestra, se encuentra en el intervalo:

$$\bar{X} \pm \frac{ts}{n^{\frac{1}{2}}}$$

TABLA DE VALORES DE "t" PARA VARIOS NIVELES DE PROBABILIDAD PARA USO EN LÍMITES DE CONFIANZA Y PRUEBAS DE "t DE STUDENT" .

GRADOS DE LIBERTAD	NIVELES DE PROBABILIDAD			
	80%	90%	95%	99%
1	3.078	6.314	12.706	63.657
2	1.886	2.920	4.303	9.925
3	1.638	2.353	3.182	5.841
4	1.533	2.132	2.776	4.604
5	1.476	2.015	2.571	4.032
6	1.440	1.943	2.447	3.707
7	1.415	1.895	2.365	3.499
8	1.397	1.860	2.306	3.355
9	1.383	1.833	2.262	3.250
10	1.370	1.812	2.228	3.169
11	1.363	1.796	2.201	3.106
12	1.356	1.782	2.179	3.055
13	1.350	1.771	2.160	3.012
14	1.345	1.761	2.145	2.977
15	1.341	1.753	2.131	2.947
16	1.337	1.746	2.120	2.921
17	1.333	1.740	2.110	2.898
18	1.330	1.734	2.101	2.878
19	1.328	1.729	2.093	2.861
20	1.325	1.725	2.086	2.845
∞	1.282	1.645	1.960	2.576

Otra forma de expresar lo anterior es:

Se tiene el 95% de probabilidades, de que el valor verdadero del contenido de hierro en la muestra, se encuentre en el intervalo:

$$\bar{x} \pm \frac{ts}{n^{\frac{1}{2}}}$$

Rechazo de un dato discordante o valor aberrante.

Cuando se realiza una serie de mediciones de una misma variable, por ejemplo varias mediciones del volumen de un matraz aforado, hechas con objeto de calibrarlo, alguno de los resultados es posible que se aleje del resto, y la disyuntiva del operador es si lo utiliza en los cálculos de la calibración o lo rechaza.

Supóngase que los datos obtenidos son:

100.1, 100.1, 100.2, 100.2, 100.5, ml

En una primera apreciación, se pensaría en rechazar 100.5, pero ¿realmente puede hacerse?.

Para poder hacer una discriminación racional y no solamente guiada por el sentido común, se aplica la llamada prueba "Q".

Para esta prueba, se utiliza una tabla de valores críticos de "Q", la cual se anexa.

Los valores de Q_{crit} , que se obtienen en la tabla, de acuerdo al número de resultados, se compara con una Q_{exp} , obtenida con los valores experimentales de la siguiente forma:

$$Q_{exp} = \frac{|\text{Valor por discriminar} - \text{valor más cercano}|}{\text{Intervalo}}$$

Intervalo = Valor más grande - valor más pequeño

Para el ejemplo elegido:

$$\text{Intervalo} = 100.5 - 100.1 = 0.4$$

$$Q_{\text{exp}} = \frac{|100.5 - 100.2|}{0.4} = 0.75$$

Si Q_{crit} se consulta en la tabla, para 5 resultados, se obtiene:

$$Q_{\text{crit}} = 0.64$$

Si $Q_{\text{exp}} > Q_{\text{crit}}$, de acuerdo a la característica de la tabla, "nivel de probabilidad del 90%", se puede decir que:

"La certeza en rechazar el valor 100.5 es del 90%".

Esta no es la única forma de rechazar un resultado pero resulta adecuada, por su sencillez, en este nivel. Para una mayor información consultar (8)(4).

Finalmente se sugiere al alumno consultar en alguno de los libros anotados en la bibliografía, acerca de la propagación de incertidumbres, ya que no todos los resultados analíticos son obtenidos por mediciones directas, sino también indirectas.

VALORES CRITICOS DE "Q" A 90% DE NIVELES DE PROBABILIDAD.

NUMERO DE MEDIDAS	Q_{crit}
3	0.94
4	0.76
5	0.64
6	0.56
7	0.51
8	0.47
9	0.44
10	0.41
∞	0.00

BIBLIOGRAFÍA.

- 1) AYRES H.G., Análisis Químico Cuantitativo. Harla, S.A. de C.V. Madrid 1975.
- 2) BELL A.J. editor Chemical Principles Practice. Addison-Wesley Publishing Co. Canadá. 1967.
- 3) BREWER S., Solving Problems in Analytical Chemistry. John Wiley and Sons., U.S.A. 1980.
- 4) D'HAINAUT L., Cálculo de Incertidumbre en las medidas., Ed. Trillas. México. 1978.
- 5) DICK G.J., Química Analítica. Tomo I. Ed. El Manual Moderno, S.A. México. 1979.
- 6) DILTS V.R., Analytical Chemistry., D. Van Nostrand Co. U.S.A. 1974.
- 7) FRITZ S.J., SCHENK H.G., Química Analítica Cuantitativa., LIMUSA, México. 1979.
- 8) IUPAC., Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules 1977., Pergamon Press. U.S.A. 1978.
- 9) KOLTHOFF I.M., SANDELL E.B., MEEHAN E.J., BRUCKENSTEIN., Quantitative Chemical Analysis. The Macmillan Co. U.S.A. 1969.
- 10) LAITINEN A. H., HARRIS W.E., Chemical Analysis., Mc. Graw-Hill. U.S.A. 1975.
- 11) MEITES L., An Introduction To Chemical Equilibrium and Kinetics., Pergamon Press, Hungría. 1981.
- 12) SKOOG D.A., WEST N.D., Fundamentos de Química Analítica., Ed. Reverté., España. 1974.

- 13) VOGEL A.I., Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis., Revisado por BASSET J., DENNEY R.C., JEFFERY G.H., Y MENDHAM J., Longman G.L. Inglaterra 1978.
- 14) KOLTHOFF, STENGER, Volumetric Analysis, 2ed, Interscience Publishers, Inc., New York. 1947.
- 15) PEISER H.S., N.B.St., Misc. Publ., 235, 45, 1960. Citado en R.V. Dilts. Analytical Chemistry, D.V. Nostrand 1974, pag. 1 y 4.

ERROR DE TITULACION

ERROR DE TITULACION. Acido fuerte con base fuerte

ERROR DE TITULACION. Base fuerte con ácido fuerte

ERROR DE TITULACION. Acido débil con base débil

ERROR DE TITULACION. Base débil con ácido fuerte

ERROR DE TITULACION

El error de titulación se origina cuando la cantidad de materia equivalente agregada del titulante es mayor o menor que la del sustrato que se titula. Por lo tanto puede ser un error negativo por defecto o positivo por exceso de titulante.

El titulante se agrega en exceso o defecto debido al medio utilizado -- para detectar el punto final, el cual por lo tanto no siempre coincide con el punto de equivalencia.

Es necesario hacer una aclaración importante, la concentración del sustrato por titular, solamente se conoce en sistemas sujetos a estudio. Para los casos en que no se conoce la concentración del sustrato, que son los más comunes en la práctica, es necesario apreciarla de alguna manera.

La forma más sencilla de apreciarla es mediante el cálculo con los datos experimentales:

V_s = volumen (litros) en que se encuentra el sustrato.

V_t = volumen (litros) de titulante, utilizados hasta la detección del punto final

C_t = concentración (molar) del titulante

$V_t \times C_t$ = moles de titulante

$V_t + V_s$ = volumen del sistema en el punto final de la titulación.

$$C_s \text{ (apreciada)} = \frac{V_t \times C_t}{V_t + V_s}$$

Si la reacción de titulación no fuera mol a mol, tendría que hacerse la corrección correspondiente. Por ejemplo, si:



$$C_s = \frac{V_T C_T}{V_T + V_s} \times \frac{n}{m}$$

ERROR DE TITULACION. Acido fuerte con base fuerte.

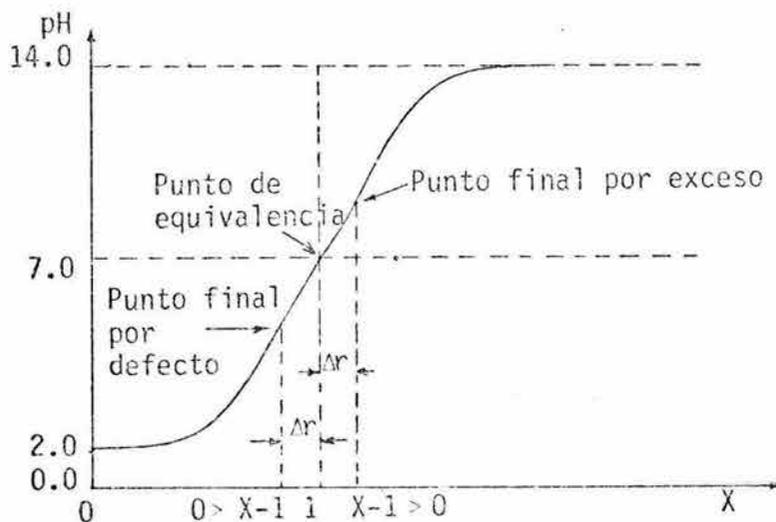
Si $n(B)$ representa las moles de base agregadas hasta el punto final de la titulación y $n(HA)_o$ al número de moles de ácido fuerte por titular, el error de titulación se calcula:

$$\Delta r = \frac{n(B) - n(HA)_o}{n(HA)_o}$$

y en porcentaje:

$$\Delta r\% = \frac{n(B) - n(HA)_o}{n(HA)_o} \times 100$$

El Δr puede representarse gráficamente en la curva de titulación siguiente:



Titulación de un ácido fuerte $HA 10^{-2} M$ con base fuerte (x =fracción de reactivo titulante agregado).

En el esquema se encuentran dos casos posibles de detección del punto final, uno por defecto y otro por exceso. En el primero $x-1 = \Delta r < 0$, y en el segundo $x-1 = \Delta r > 0$.

El error Δr , puede expresarse también en función de concentraciones:

C_{HA} = concentración analítica del ácido por valorar

C_B = concentración analítica de la base, correspondiente al titulante agregado.

Es necesario hacer las siguientes aclaraciones:

- Si V_{HA} = volumen inicial en que se encuentra el sustrato original (HA), V_B = volumen de titulante agregado hasta el punto final, C_{HA}° es la concentración analítica original del sustrato (HA), y C_B es la concentración analítica original del titulante:

$$C_{HA} = \frac{C_{HA}^{\circ} V_{HA}}{V_{HA} + V_B} = \frac{\text{número de moles de sustrato}}{V_{HA} + V_B}$$

$$C_B = \frac{C_B^{\circ} V_B}{V_{HA} + V_B} = \frac{\text{número de moles de titulante}}{V_{HA} + V_B}$$

- Si $V_B \ll V_{HA}$, correspondiente al caso de no tomar en cuenta la dilución:

$$C_{HA} = C_{HA}^{\circ}$$

$$C_B = \frac{C_B^{\circ} V_B}{V_{HA}}$$

De esta manera:

$$\Delta r = \frac{C_B - C_{HA}}{C_{HA}} \quad \text{y} \quad \Delta r\% = \frac{C_B - C_{HA}}{C_{HA}} \times 100$$

$$\Delta r = \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{C_{\text{HA}}} = x - 1$$

$$\Delta r\% = \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{C_{\text{HA}}} \times 100 = (x - 1) 100$$

Con objeto de simplificar esta expresión, que siempre será cierta, se considerarán varios intervalos donde es posible hacerlo:

Medio ácido pH < 6.3

Medio alcalino pH > 7.7

Medio ácido: No debe olvidarse que puesto que se trata de titulación de ácido fuerte con base fuerte, el punto de equivalencia se encuentra a -- pH = 7, por lo tanto a pH = 6.3, se está a 0.7 unidades de pH de la -- equivalencia.

Se puede considerar que:

$$[\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \approx -[\text{H}^+], \text{ ya que}$$

$$[\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$$

$$10^{-7.7} < 10^{-6.3}$$

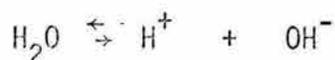
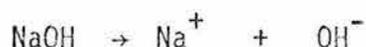
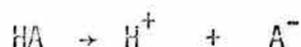
el error al hacer esta consideración es de :

$$\frac{10^{-7.7}}{10^{-6.3}} \times 100 \approx 4 \%$$

Medio alcalino : Al considerar la aproximación a partir de pH = 7.7, - se afirma que:

El Δr , puede también ser expresado en función de las concentraciones de diversas especies al equilibrio.

Las especies existentes en un sistema en titulación de un ácido fuerte HA con base fuerte NaOH, son H^+ , A^- , Na^+ , OH^- , procedentes de las siguientes reacciones:



Puesto que HA se disocia totalmente, y A^- es una base extremadamente débil que no interviene en ningún equilibrio, la concentración analítica de HA, será igual en todo momento a la concentración al equilibrio de A^- . Así:

$$C_{HA} = [A^-]$$

Por otro lado C_B , concentración de base agregada, será igual a la concentración de Na^+ al equilibrio, ya que éste por ser ácido sumamente débil, no interviene en ningún equilibrio:

$$C_B = [Na^+]$$

Además el valor absoluto de $C_{HA} - C_B$, corresponde antes del punto de equivalencia a la concentración del ácido sin titular, y después del punto de equivalencia al exceso de base agregada.

Con estas consideraciones y la expresión de electroneutralidad, se tiene:

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-] \quad , \quad [Na^+] = C_B = [OH^-] + C_{HA} - [H^+]$$

$$\Delta r = \frac{C_B - C_{HA}}{C_{HA}} = \frac{[OH^-] + C_{HA} - [H^+] - C_{HA}}{C_{HA}}$$

$$[\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \cong [\text{OH}^-], \text{ ya que}$$

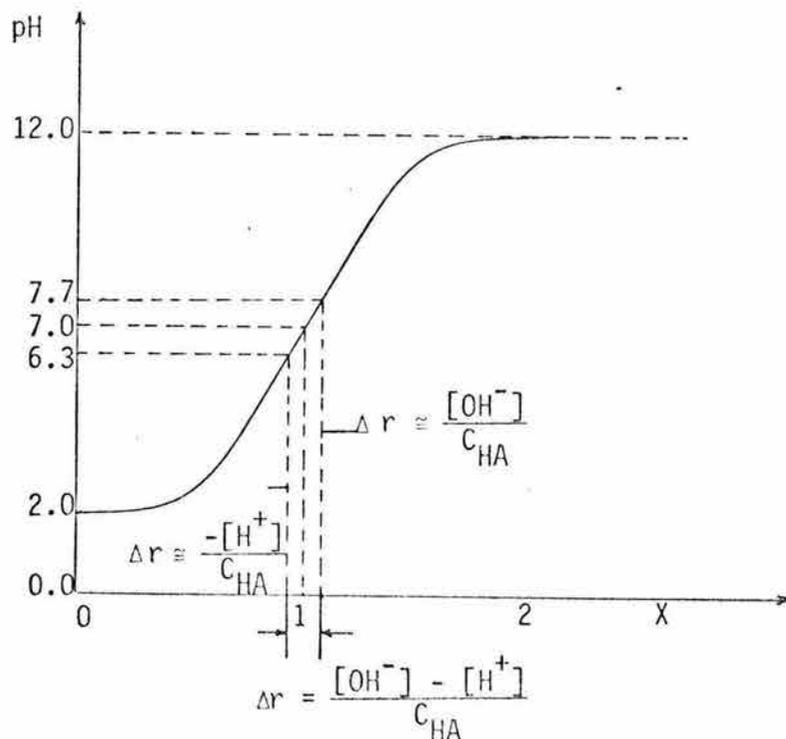
$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$$

$$10^{-7.7} < 10^{-6.3}$$

el error al hacer esta aproximación es de

$$\frac{10^{-7.7}}{10^{-6.3}} \times 100 \cong 4 \%$$

En la zona de pH comprendida entre $6.3 < \text{pH} < 7.7$, no es posible hacer aproximaciones y allí deberá tomarse la ecuación completa. Así si se representa gráficamente lo anterior, se tiene:



TITULACION DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE
 $(C_{\text{HA}} = 10^{-2} \text{ M}$, no se toma en cuenta la dilución)

APGET/7

ERROR DE TITULACION. Base fuerte con ácido fuerte.

De manera similar a la titulación de ácido fuerte con base fuerte, se puede expresar:

$$\Delta r = \frac{n(\text{HA}) - n(\text{B})_0}{n(\text{B})_0}$$

$$\Delta r\% = \frac{n(\text{HA}) - n(\text{B})_0}{n(\text{B})_0} \times 100$$

$$\Delta r = \frac{C_{\text{HA}} - C_{\text{B}}}{C_{\text{B}}}$$

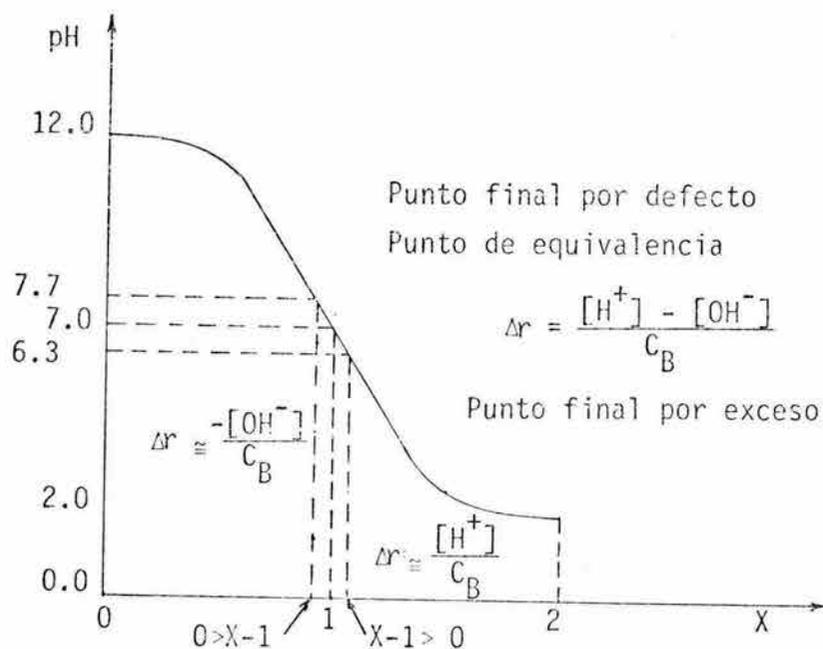
$$\Delta r\% = \frac{C_{\text{HA}} - C_{\text{B}}}{C_{\text{B}}} \times 100$$

Donde:

C_{HA} = concentración en el sistema en titulación, del titulante -- (ácido fuerte, HA).

C_{B} = concentración en el sistema en titulación del sustrato (base fuerte, B).

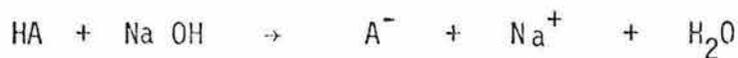
$n(\text{HA})$, $n(\text{B})_0$, número de moles de HA y de B (original).



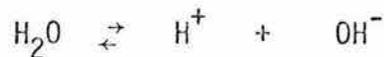
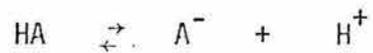
ERROR DE TITULACION. Titulaciones de ácidos débiles con base fuerte.

Como ya se explicó anteriormente, el error de titulación se produce -- cuando la cantidad de materia equivalente de base fuerte, que constituye el titulante es mayor o menor que la del ácido que se titula.

Si se considera la ecuación de titulación:



y los equilibrios:



se puede establecer lo siguiente:

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C_{\text{HA}} \quad (\text{concentración analítica inicial del ácido débil por titular}).$$

$$[\text{Na}^+] = C_{\text{B}} \quad (\text{concentración de base agregada en cualquier momento de la titulación}).$$

$$[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] \quad (\text{electroneutralidad})$$

$$K_{\text{A}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{constante de acidez})$$

Como el error de titulación es igual a:

$$\Delta r = \frac{C_{\text{B}} - C_{\text{HA}}}{C_{\text{HA}}}$$

es posible sustituir en esta expresión los valores equivalentes:

$$\Delta r = \frac{[\text{Na}^+] - [\text{HA}] - [\text{A}^-]}{C_{\text{HA}}}$$

$$\Delta r = \frac{[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{HA}] - [\text{A}^-]}{C_{\text{HA}}}$$

$$\Delta r = \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{C_{\text{HA}}} - \frac{[\text{HA}]}{C_{\text{HA}}}$$

y puesto que:

$$\frac{[HA]}{C_{HA}} = \frac{1}{1 + \frac{[A^-]}{[HA]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_A}{[H^+]}} = \phi_{HA}$$

ϕ_{HA} = fracción de HA formada al equilibrio se tiene:

$$\Delta r = \frac{[OH^-] - [H^+]}{C_{HA}} - \phi_{HA}$$

y también.

$$\Delta r = \frac{\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]}{C_{HA}} - \frac{1}{1 + \frac{K_A}{[H^+]}}$$

Con esta expresión es posible, si se conoce C_{HA} y el pH en un determinado momento de la titulación, saber el valor de Δr o $\Delta r\%$ y el % titulado puesto que:

$$\% \text{ Titulado} = 100 + \Delta r$$

(recuérdese que Δr antes del punto de equivalencia es menor que -- cero y mayor que cero después del punto mencionado).

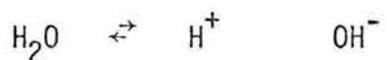
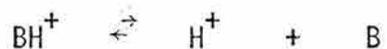
ERROR DE TITULACION. Titulaciones de bases débiles con ácido fuerte.

Supóngase ahora que se titula la base B, con el ácido fuerte HCl.

Si se considera la ecuación de titulación:



y los equilibrios:



Se puede establecer que:

$$C_B = [B] + [BH^+]$$

$$C_{\text{Ac. fuerte}} = [Cl^-]$$

$$[Cl^-] + [OH^-] = [BH^+] + [H^+]$$

$$K_A = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

Puesto que:

$$\Delta r = \frac{C_{\text{AC fuerte}} - C_B}{C_B}$$

si se sustituyen los valores equivalentes se tiene.

$$\Delta r = \frac{[\text{BH}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{B}] - [\text{BH}^+]}{C_B}$$

$$\Delta r = \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \frac{[\text{B}]}{C_B}$$

$$\Delta r = \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \phi_B$$

Además

$$\phi_B = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_A}}$$

entonces

$$\Delta r = \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_A}}$$

Con esta expresión, si se conoce C_B y el pH en un determinado momento, es posible conocer el valor de Δr ó $\Delta r\%$ y el % titulado, ya que:

$$\% \text{ Titulado} = 100 + \Delta r$$

CONCLUSIONES Y REFLEXIONES

- 1) Puesto que este trabajo constituye s \acute{o} lamente la tercera parte tanto experimental como te \acute{o} rica del curso de Qu \acute{i} mica Anal \acute{i} tica II, se hace necesaria la implementaci \acute{o} n de material did \acute{a} ctico para el resto del curso.
- 2) Las pr \acute{a} cticas presentadas en estos manuales, representan los aspectos formativos b \acute{a} sicos de las curvas potenciom \acute{e} tricas de titulaci \acute{o} n \acute{a} cido-base. Se considera esencial el incorporar m \acute{a} s adelante, problemas anal \acute{i} ticos relacionados con la industria y con la orientaci \acute{o} n de cada carrera; sin embargo, se se \acute{n} ala que la parte fundamental para este nivel de licenciatura est \acute{a} tratado, y debe conservarse aunque el problema espec \acute{i} fico cambie.
- 3) Los protocolos para los alumnos, es posible que se piense puedan parecer largos de leer; empero, no debe olvidarse que se pretende fomentar una actividad experimental sistem \acute{a} tica y al mismo tiempo ejercitar o desarrollar el razonamiento l \acute{o} gico.

Los protocolos podr \acute{i} an ser m \acute{a} s cortos, y de hecho, \acute{e} sto resultara m \acute{a} s f \acute{a} cil de elaborar, de trabajar por los alumnos, y de evaluar por el maestro; pero cabe preguntarse, \acute{i} cual es el tipo de educaci \acute{o} n que se pretende?, se desea simplemente entrenar alumnos y cumplir con un programa a toda costa, o preparar individuos con criterio.

No es la intenci \acute{o} n de este trabajo establecer un patr \acute{o} n r \acute{i} gido, sino m \acute{a} s bien, tratar de dar una estructura al trabajo experimental, que sirva de gu \acute{i} a y motivaci \acute{o} n para que el maestro, de acuerdo a su criterio y experiencia, encuentre la mejor opci \acute{o} n para el proceso ense \acute{n} anza-aprendizaje.



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.

- 4) El material didáctico aquí presentado, no es inmutable, por lo que deberá estar sujeto a una constante revisión, la que se basará en la experiencia de su aplicación.
- 5) Para obtener los mejores resultados, el profesor de teoría deberá asistir a las sesiones de laboratorio, con objeto de que esté enterado del trabajo experimental y tenga mejores posibilidades de apoyar a sus alumnos y de realizar una buena coordinación entre la teoría y la práctica.

La presencia simultánea de los profesores tanto de teoría como de laboratorio, le darán al alumno la certidumbre de la relación estrecha entre la teoría y la práctica.

- 6) Los conocimientos tratados en los manuales del maestro y en los apéndices, representan una plataforma básica para los profesores de laboratorio de química analítica, por lo que se recomienda sean utilizados en la formación y en la actualización de personal docente para esta disciplina.

Este material está específicamente dirigido a los cursos de Química Analítica II, pero se considera que para lograr una buena coordinación entre todos los cursos, es conveniente que los profesores de los cursos de Química Analítica que la preceden o los que la suceden (Q.A. I, III, IV y V), estén enterados de su contenido.