

122

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

**COMPORTAMIENTO DEL P-HIDROXI-BENZOATO
DE METILO EN DISOLVENTES NO ACUOSOS.**

TESIS PARA OPTAR POR EL TITULO DE QUIMICO

TEOFILO RAMON LARTIGUEZ VARGAS

MEXICO, D.F. 1964



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.

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

COMPORTAMIENTO DEL P-HIDROXI-BENZOATO
DE METILO EN DISOLVENTES NO ACUOSOS.

TESIS PARA OPTAR POR EL TITULO DE QUIMICO

TEOFILO RAMON LARTIGUEZ VARGAS

MEXICO, D.F. 1964

A LA MEMORIA DE MI MADRE, SIEMPRE PRESENTE EN MI VIDA.

A MI PADRE CON ETERNO AGRADECIMIENTO.

A MIS HERMANOS CON GRAN CARIÑO.

A MIS TIOS. PADRINOS Y DEMAS FAMILIARES.

A LA SRITA. Q.F.B. MARIA DEL CONSUELO HIDALGO MONDRAGON

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS.

CAPITULO I
INTRODUCCION

EN LOS ULTIMOS AÑOS HA DESPERTADO GRAN INTERES EL ESTUDIO DE COMPORTAMIENTO DE COMPUESTOS QUE PUEDAN TENER CARACTER ACIDO O BASICO EN DISOLVENTES NO ACUOSOS, PERO QUE TENGAN CIERTA POLARIDAD PARA QUE INDUZCAN LA IONIZACION DE ESOS COMPUESTOS. ESTE INTERES ESTA ENCAMINADO A ENCONTRAR LA POSIBILIDAD DE VALORARLOS, SEA POR TITULACION EN PRESENCIA DE UN INDICADOR, SEA POR TITULACION POTENCIOMETRICA.

LOS DISOLVENTES MAS GENERALMENTE USADOS SON ORGANICOS PORQUE ES MAS FACIL SU MANIPULACION Y DE ACUERDO CON LAS TEORIAS DE BRONSTED O LEWIS, PUEDEN CONSIDERARSE COMO ACIDOS O BASES INCLUSO MUCHOS COMPUESTOS, QUE SI LES APLICARAMOS EL CONCEPTO CLASICO NO SERIAN, NI LO UNO NI LO OTRO. SE HA COMPROBADO QUE ESTOS DISOLVENTES POR TENER UNO U OTRO CARACTER FACILITAN LA POLARIZACION, DE SUSTANCIAS QUE EN AGUA SON ACIDOS O BASES MUY DEBILES.

NOSOTROS QUISIMOS ESTUDIAR EL COMPORTAMIENTO DEL P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO EN DIFERENTES DISOLVENTES: PIRIDINA, METIL ETIL CETONA, ACIDO ACETICO GLACIAL, DE CARACTER ACIDO O BASICO A FIN DE TENER DATOS QUE SUGIERAN LA POSIBILIDAD DE TITULARLOS EN ESOS MEDIOS.

ESCOGIMOS ESTOS DISOLVENTES: LA PIRIDINA POR SU CARACTER AL-CALINO, YA QUE EL N TIENE UN PAR DE ELECTRONES NO COMPARTIDOS EN EL QUE PUEDE ACEPTAR UN PROTON, EN ESTE CASO CONSIDERAMOS QUE SERIA EL DEL GRUPO AXHIDRILO DEL ACIDO P-HIDROXI-BENZOICO; LA METIL ETIL CETONA QUE PUEDE TENER CARACTER ACIDO SI SE CONSIDERA QUE EL OXIGENO DEL GRUPO CETONICO, POR TENER 2 PARES DE ELECTRONES NO COMPARTIDOS, PUEDE EN OCASIONES ACTUAR COMO ACEPTOR DE ELECTRONES O BIEN SI REACCIONA EN SU FORMA ENOLICA, EL OH^- TIENE CARACTER ACIDO Y PUEDE LIBERAR UN PROTON Y QUISIMOS VER LA POSIBILIDAD QUE ESTE PROTON REACCIONARA CON EL GRUPO ESTER DE NUESTRO COMPUESTO COMPITIENDO CON EL METILO, PARA TENER UN POSIBLE EQUILIBRIO ESTER-ACIDO. EL ACIDO ACETICO GLACIAL LO UTILIZAMOS POR TENER UN CARACTER ACIDO MAS MARCADO QUE LA FORMA ENOLICA DE LA METIL ETIL CETONA, PARA COMPARAR EL COMPORTAMIENTO DEL P-HIDROXI-BENZOATO DE -METILO EN AMBOS DISOLVENTES.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

LA DEFINICION DE PH FUE INTRODUCIDA EN 1909 POR SORENSEN, QUIEN LO DEFINIO POR:

$$pH = -\log C_{H^+} = \log \frac{1}{C_{H^+}} \text{ --- (1)}$$

AL MEDIR LAS CONCENTRACIONES DE IONES HIDROGENOS POR EL METODO POTENCIOMETRICO SE OBSERVO QUE LA FUERZA ELECTROMOTRIZ ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL AL LOGARITMO DE LA CONCENTRACION DE IONES HIDROGENOS. UNA VENTAJA DE LA NOTACION DEL PH ES EN LAS REPRESENTACIONES GRAFICAS DE LAS CURVAS DE TITULACION. SI, EN LA TITULACION DE UN ACIDO CON UNA BASE FUERTE LA CONCENTRACION DE IONES HIDROGENOS ES TRAZADA COMO ORDENADA CONTRA EL VOLUMEN DE LA BASE TITULADA, RESULTARA LA CURVA DE TITULACION COMO UNA LINEA RECTA Y LA REGION Y EL PUNTO DE EQUIVALENCIA, EL CUAL ES DE MAYOR INTERES, OCUPARA UN SEGMENTO PEQUEÑO CUANDO EL PH ES TRAZADO EN VEZ DE IONES HIDROGENOS; POR LO TANTO SE FORMA LA CURVA DE TITULACION Y LA REGION DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA (CORRESPONDIENDO A LA REGION DE MAXIMA VELOCIDAD DEL CAMBIO DE LA CURVA) ES MAGNIFICA PARA ESTABLECER UNA PORCION DE LA CURVA.

LEWIS EN 1907 INTRODUJO EL CONCEPTO DE ACTIVIDAD QUE DIFIERE DEL DE CONCENTRACION. LA ACTIVIDAD DE UN ION DETERMINA LA FUERZA ELECTROMOTRIZ DE UNA CELULA GALVANICA DEL TIPO COMUNMENTE USADO PARA MEDIR PH Y POR ESTO HA LLEGADO A SER USUAL PARA DEFINIR EL PH COMO:

$$pH = -\log A_{H^+} \text{ --- (2)}$$

HASTA EL ADVENIMIENTO DE LA TEORIA DE DEBYE-HUCKEL EN 1923, EN LA CUAL CRISTALIZO LA IDEA DE QUE EL COMPORTAMIENTO NO IDEAL DE LAS SOLUCIONES IONICAS ES DEBIDO A LA DISOCIACION INCOMPLETA Y A LA INTERACCION COULOMBICA DE IONES, LA ACTIVIDAD DE LOS IONES HIDROGENOS ERA COMUNMENTE CALCULADA, PERO PRESUMIENDO QUE EN ALGUNA SOLUCION ACIDA DE CONCENTRACION ESTEQUIOMETRICA C_{HA} ERA IGUAL A LA CONCENTRACION DE IONES HIDROGENOS C_{H^+} .

$$C_{H^+} = \alpha C_{HA} \text{ --- (3)}$$

DONDE α ES EL GRADO DE DISOCIACION DEFINIDO POR: $\alpha = \frac{\Delta c}{\Delta 0}$ (4)

DONDE Δ_0 ES LA CONDUCTANCIA EQUIVALENTE DEL ACIDO EN LA DILUCION INFINITA. ΔC ES LA CONDUCTANCIA EQUIVALENTE DEL ACIDO Y C LA CONCENTRACION. NOSOTROS SABEMOS QUE LAS ECUACIONES 3 Y 4 SON VALIDAS APROXIMADAMENTE PARA ACIDOS DEBILES (VALORES PEQUEÑOS DE ΔC), PERO QUE ELLOS LOS DAN PARA ACIDOS FUERTES LOS CUALES ESTAN COMPLETAMENTE DISOCIADOS, PERO CUYOS IONES NO SE COMPORTAN IDEALMENTE. POR ESTO UN PH ESTA BASADO EN LA ECUACION 2, EXCEPTO CUANDO SE EMPLEA LA ECUACION 3 Y 4 PARA DEFINIR A_{H^+} . LA ECUACION 2 ES UNA EXACTA DEFINICION DE PH, PERO INFORTUNADAMENTE DENTRO DE TODO EL CONCEPTO DADO, NO PUEDE SER REALIZADO ESTRICTAMENTE EN FORMA EXPERIMENTAL. SEVERAMENTE HACIENDO LA MEDIDA DE PH POR EL METODO DE LA FUERZA ELECTROMOTRIZ, NO TOMA EN CUENTA NI LA CONCENTRACION, NI LA ACTIVIDAD DE LOS IONES HIDROGENOS (AUN QUE ESTO CORRESPONDA MAS AJUSTADAMENTE A LO ULTIMO) PORQUE TODA CELDA USADA PARA LA MEDIDA, IMPLICA UN POTENCIAL DEL LIQUIDO CONTACTO, DE MAS O MENOS DUDOSA MAGNITUD. TODA CELDA QUE DEBE SER USADA EN PRACTICA ES EQUIVALENTE A OTRA CELDA.

B_2/H (DESCONOCIDO) / PUENTE SALINO / ELECTRODO DE REFERENCIA
 CUYA FUERZA ELECTROMOTRIZ A 25° ES DADA POR LA ECUACION SI-

GUIENTE:

$$E = E_{ref} - 0.05915 \log A_{H^+} + E_j + \frac{0.05915}{2} \log pH_2 \quad \text{--- (6)}$$

DONDE E_{REF} ES EL POTENCIAL DEL ELECTRODO DE REFERENCIA CONTRA EL ELECTRODO DE HIDROGENO TIPO OBTENIDO POR MEDIDAS, LAS CUALES NO IMPLICAN NECESARIAMENTE LOS POTENCIALES DEL LIQUIDO CONTACTO.

NOTAMOS QUE LA ECUACION 6 CONTIENE 2 CANTIDADES DESCONOCIDAS A_H Y E_j Y SOLAMENTE LLEGA A SER POSIBLE EVALUARLAS INDEPENDIENTEMENTE POR UN PROCEDIMIENTO TERMODINAMICAMENTE ACEPTABLE Y NO SERA POSIBLE MEDIR LAS 2 CONJUNTAMENTE; ASI QUE ESTE PROBLEMA HA ELUDIDO LA SOLUCION EXACTA Y ESTO NO PARECE PROBABLE, YA QUE DE ESA FORMA SERA DIFICIL RESOLVERLO. DE ESTE MODO LA MEDIDA DE LA ACTIVIDAD DE ALGUN ION DE CLASE SIMPLE ES IMPOSIBLE, PUESTO QUE UNA CELDA QUE PUEDE SER SIEMPRE TRAZADA INCLUYE UN POTENCIAL DEL LIQUIDO CONTACTO Y RECIPROCAMENTE E_j NO PUEDE SER EVALUADA (EN EL SENTIDO TERMODINAMICAMENTE ESTRICTO) SIN UN CONOCIMIENTO EXACTO DE ALGUN ION SENCILLO ACTIVO.

RABLE QUE ESTA BASADA SOBRE LAS SIGUIENTES CONVENCIONES:

LOS POTENCIALES DE CELDA DEL TIPO:

$H_2(1 \text{ AT}) / HA, NAA / KCl(\text{TIPO}) / \text{ELECTRODO DE REFERENCIA}$

SON MEDIDAS CON SOLUCIONES AMORTIGUADORAS DE VARIOS PH EN LA CELDA MEDIA DEL LADO IZQUIERDO. DESDE ENTONCES LAS CONCENTRACIONES DE HA Y A^- SON CONOCIDAS Y PUESTO QUE K_a PUEDE SER DETERMINADA INDEPENDIENTEMENTE POR MEDIDAS DE CELDAS, LAS CUALES NO INCLUYEN LOS POTENCIALES DEL LIQUIDO CONTACTO ESTABLECIENDOSE EL PH DE CADA AMORTIGUADOR.

LA FUERZA ELECTROMOTRIZ DE LA CELDA EN 7 ESTARA DADA POR LA ECUACION 6 PORQUE LA SOLUCION DE CLORURO DE POTASIO SATURADA ES USADA EN PUENTE SALINO. E_j SERA MUY PEQUEÑA Y POR CONSIGUIENTE NO VARIARA MUCHO CON RESPECTO AL CAMBIO DE PH DE LA SOLUCION; POR LO TANTO TENEMOS:

$$E = E_{ref} + E_j \text{ --- (8)}$$

LA CUAL ESTARA MUY CERCA DE UNA CONSTANTE Y PUEDE SER EVALUADA SEGUN LA ECUACION 7 CON SOLUCION AMORTIGUADORA ESTANDAR. LAS ECUACIONES 2, 6, 8 Y EL PH DE UNA SOLUCION DESCONOCIDA, PUEDE SER CALCULADA TOMANDO EN CUENTA LA FUERZA ELECTROMOTRIZ A 25° POR LA SIGUIENTE RELACION:

$$pH = -\log A_{H^+} \approx \frac{E_{obs} - E}{0.05915} \text{ --- (9)}$$

LA ECUACION 9 ES APROXIMADAMENTE ACEPTABLE Y SU VALIDEZ VA A DEPENDER DEL GRADO DE CONSTANCIA DE E CON CAMBIO DE PH. ENTRE LIMITES DE PH DE 2 A 10 ES POSIBLE MEDIANTE CIERTAS CONDICIONES; DE MODO QUE ES CONSTANTE CERCA DE ± 1 MV O MAYOR, CORRESPONDIENDO A UN PH ± 0.02 O MENOR; BAJO CONDICIONES ORDINARIAS DE MEDICION LA EXPRESION DE PH MAYOR QUE 0.01 UNIDADES CON ALGUNA CERTEZA. DESDE ENTONCES LA VERDADERA ACTIVIDAD DEL ION HIDROGENO, LA $C_{H^+} \gamma_{H^+}$ EN LA SOLUCION AMORTIGUADORA ESTANDAR EN CELDAS DEL TIPO DE LA ECUACION 7 NO PUEDE SER EVALUADO, PUES TO QUE ESTO NO ES POSIBLE PARA DETERMINAR γ_{H^+} . LA SUPOSICION NO TERMODINAMICA ESTA BASADA EN LA ACTIVIDAD DE LOS COEFICIENTES DE TODA CARGA DE IONES SIMPLES QUE SON MUTUAMENTE EQUIVALENTES EN LA SOLUCION Y EQUIVALE A QUE ES CONOCIDA COMO EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD γ_{\pm} DE-

FINIDA EN EL CASO DE UNA SAL DISUELTA 1:1 POR LA ECUACION SIGUIENTE:

$$\gamma = \pm \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \dots \dots \textcircled{10}$$

DONDE γ ES EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD O DESCOMPOSICION ELECTROLITICA. EL PRODUCTO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD $\gamma_+ \gamma_- \gamma_{\pm}$ PUEDE SER EVALUADO POR METODOS TERMODINAMICOS SEVEROS. ASI QUE LA DEFINICION CONVENCIONAL DE LA ACTIVIDAD DEL ION HIDROGENO ES:

$$A_{H^{\oplus}} \approx C_{H^{\oplus}} \gamma_{\pm} \dots \dots \textcircled{11}$$

POR LO MISMO LA DEFINICION CONVENCIONAL DEL ION HIDROGENO EN UNA SOLUCION AMORTIGUADORA DE UN ACIDO DEBIL HA Y SU RESPECTIVA SAL NAA ESTA DADA POR:

$$pH = -\log C_{H^{\oplus}} \gamma_{\pm} \dots \dots \textcircled{12}$$

$$A_{H^{\oplus}} \approx C_{H^{\oplus}} \gamma_{\pm} = \frac{C_{HA} \gamma_{HA} K_a}{C_{A^{\ominus}} \gamma_{\pm}} \dots \textcircled{13}$$

EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DE γ_{HA} EN EL ACIDO NO DISOCIADO PUEDE SER DETERMINADO SIN NINGUNA SUPOSICION TERMODINAMICA Y PUESTO QUE C_{HA} Y C_{A^-} SON CONOCIDAS, LA ACTIVIDAD CONVENCIONAL DEL ION HIDROGENO PUEDE SER CALCULADA EN ESTOS CASOS, PORQUE EL VALOR DE K_a ESTA BASADA EN ACTIVIDADES QUE EN ESTOS CASOS SUELE SER UTIL. EN TAL CASO EMPLEANDO SOLUCIONES AMORTIGUADORAS COMO EN LA ECUACION 7 CON ACIDOS CON GRAN DIFERENCIAS DE VALORES DE K_a EN RANGOS AMPLIOS DE PH PUEDE SER ACEPTADA PARA ESTABLECER EL VALOR DE E EN LA ECUACION 9 Y MEDIANTE ESTO ESTANDARIZARSE LA ESCALA DE PH.

POR SUPUESTO LA ESCALA CONVENCIONAL DE PH ENVUELVE DOS SUPPOSICIONES, PARA LA CUAL NO HAY JUSTIFICACION ESTRICTA TERMODINAMICAMENTE: A.) LA CONSTANCIA APROXIMADA DE E EN LA ECUACION 9 Y B.) LA SUPOSICION QUE SE HACE

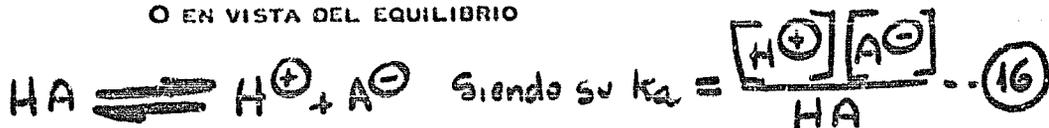
$$A_{H^{\oplus}} = C_{H^{\oplus}} \gamma_{\pm} \dots \dots \textcircled{14}$$

POR LO TANTO LA ESCALA CONVENCIONAL DE PH NO ESTA ESTRICTAMENTE EN ACORDE CON LA ECUACION 2. HAY BUENAS RAZONES PARA CREER QUE LA DISCREPANCIA ES TAMBIEN MUY PEQUEÑA Y ESTA PUEDE SER DESDEÑADA POR TODA INTENCION PRACTICA.

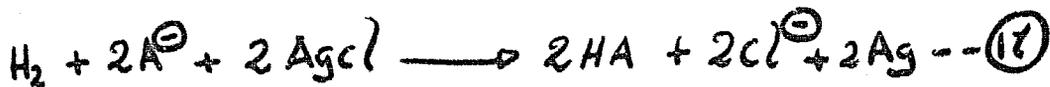
LOS VALORES EXACTOS DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ K_A DE LOS ACIDOS DEBILES SON NECESARIOS PARA ESTABLECER EL PH DE LA SOLUCION AMORTIGUADORA ESTANDAR QUE PUEDE SER OBTENIDA MEDIANTE MEDIDAS DE CELDAS EN TRANSPERENCIAS, POR EJEMPLO LA SIGUIENTE:



O EN VISTA DEL EQUILIBRIO



ESTO PUEDE ESCRIBIRSE DE MEJOR FORMA



POR LO TANTO LA ECUACION 15 Y SIENDO $P_{H_2}(1 \text{ AT})$ A 25° PODRA ESCRIBIRSE:

$$E = E^{\circ}_{Ag/AgCl} - 0.05915 [H^{\oplus}] [Cl^{\ominus}] \dots (18)$$

DONDE LA ACTIVIDAD DE LOS IONES RESPECTIVOS ESTA ENCERRADA ENTRE PARENTESIS SIENDO $X = \gamma_X C_X$ Y POR LA ECUACION 16 TENDRIAMOS

$$[H^{\oplus}] = \frac{C_{HA} \gamma_{HA} K_A}{C_{A^{\ominus}} \gamma_{A^{\ominus}}} \dots (19)$$

Y POR LO TANTO LA ECUACION 18 PODRIA ESCRIBIRSE:

$$E = E^{\circ}_{Ag/AgCl} - 0.05915 \log \frac{C_{HA} C_{Cl^{\ominus}} K_A \gamma_{HA} \gamma_{Cl^{\ominus}}}{C_{A^{\ominus}} \gamma_{A^{\ominus}}} \dots (20)$$

SUSTITUYENDO ESTO NOS VA A QUEDAR:

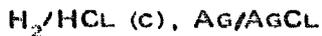
$$E = E^{\circ} + 0.05915 \log \frac{C_{HA} C_{Cl^{\ominus}}}{C_{A^{\ominus}}} = -0.05915 \log K_A - 0.05915 \log \frac{\gamma_{HA} \gamma_{Cl^{\ominus}}}{\gamma_{A^{\ominus}}}$$

EL POTENCIAL DEL ELECTRODO DE HIDROGENO ESTA DETERMINADO POR LA ACTIVIDAD DEL MISMO ION, QUE DEPENDE DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ K_A Y DE LAS ACTIVIDADES DEL ACIDO NO IONIZADO HA Y DEL ANION A^- . EL POTENCIAL DEL ELECTRODO $Ag/AgCl$ ESTA DADO POR LA ACTIVIDAD DEL ION Cl^- .

LA CANTIDAD EN EL LADO IZQUIERDO DE LA ECUACION 21 ES TRAZADA CONTRA LA FUERZA IONICA (O ALGUNA OTRA FUNCION SIMPLE DE HA , NAA Y $NaCl$) Y LA CURVA ES EXTRAPOLADA A UNA SOLUCION INFINITA.

pH EN DISOLVENTES NO ACUOSOS:

EL MISMO PRINCIPIO DESCRITO PARA SOLUCIONES ACUOSAS PUEDE SER APLICADO PARA ESTABLECER LA ESCALA DE pH EN OTROS DISOLVENTES; SIN EMBARGO ESTE PROCEDIMIENTO NO ES ACEPTABLE TERMODINAMICAMENTE Y HA SIDO DESCRITO PARA RELACIONAR LA ESCALA DE pH EN DIFERENTES DISOLVENTES Y RELACIONAR POR LO MISMO LA ACTIVIDAD DEL ION HIDROGENO EN ESOS MISMOS DISOLVENTES. FUNDAMENTALMENTE ESTO TIENE LA DIFICULTAD QUE EL METODO NO ES CONOCIDO, PARA DETERMINAR PRECISAMENTE EL POTENCIAL DEL LIQUIDO CONTACTO EN SOLUCIONES DE DIFERENTES DISOLVENTES. POR EJEMPLO Y SUPONIENDO QUE EL COEFICIENTE DE BAJA ACTIVIDAD DE LOS IONES DE ACIDO CLORHIDRICO EN ETANOL ANHIDRO, TAMBIEN COMO EL POTENCIAL ESTANDAR DEL ELECTRODO DE $Ag/AgCl$ EN ETANOL, ES DETERMINADO SOBRE CIERTOS LIMITES DE LA CONCENTRACION DE ACIDO CLORHIDRICO USANDO LA CELDA



LA ENERGIA DE LA CELDA Y EL PRODUCTO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DEL ION HIDROGENO SOBRE EL ION CLORURO, A VARIAS CONCENTRACIONES DEL ACIDO CLORHIDRICO PUEDE LUEGO SER EVALUADA EXACTAMENTE DE LA MISMA MANERA COMO PARA SOLUCIONES ACUOSAS.

UNA SOLUCION DE ACIDO CLORHIDRICO EN ETANOL PODRIA ENTONCES SER PREPARADA DE TAL CONCENTRACION QUE LA ACTIVIDAD CONVENCIONAL DEL ION HIDROGENO γH^+ SEA UNICA.

EL VALOR DE E PARA EL ELECTRODO DE HIDROGENO ES CERO, EN AMBOS DISOLVENTES ES EQUIVALENTE TRAZAR LA ACTIVIDAD UNICA DEL ION HIDROGENO SOBRE LA ESCALA QUE CORRESPONDE AL ETANOL Y ES EL MISMO VALOR ABSOLUTO.

TO DEL POTENCIAL QUIMICO (MOLARIDAD PARCIAL DE LA ENERGIA LIBRE) DEL ION HIDROGENO SIENDO UNICA SU ACTIVIDAD SOBRE LA ESCALA ACUOSA, O EN OTRAS PALABRAS. ACEPTANDO QUE LA SOLUCION ESTANDAR DEL POTENCIAL QUIMICO DEL ION HIDROGENO TIENE EL MISMO VALOR ABSOLUTO EN AMBOS DISOLVENTES; NO HAY EVIDENCIAS PARA SOSTENER ESTO Y SOBRE LO CONTRARIO HAY ACUERDO GENERAL DE LOS QUE HAN PENSADO SOBRE ESTE TEMA, QUE DICEN QUE ESTO NO PUEDE SER EXACTO. POR LO TANTO AL CONCLUIR NO DEBEMOS DECIR QUE LOS VALORES ABSOLUTOS DE E PARA EL ELECTRODO DE HIDROGENO, ES EL MISMO PARA EL ETANOL Y EL AGUA Y REPRESENTAREMOS ESTA DIFERENCIA DESCONOCIDA POR ΔE Y LO QUE PODEMOS DECIR ES QUE LO OBSERVADO EN LA ENERGIA DE ACTIVIDAD LOCALIZADAS EN LAS CELDAS. SEGUN LA ECUACION 22 PUEDE ESCRIBIRSE DE LA MANERA SIGUIENTE:

$$E = \Delta E^{\circ} + E_j$$

DE ESTE MODO E ES LA SUMA DE DOS CANTIDADES, NINGUNA DE LAS CUALES ES CONOCIDA.

OTRO CAMINO DE RESOLUCION DE ESTE PROBLEMA ES CONSIDERAR LA CELDA COMO:

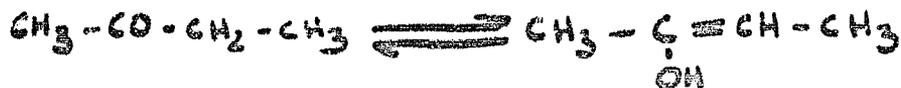


SI NOSOTROS ACEPTAMOS QUE EL POTENCIAL DEL LIQUIDO CONTACTO (E_j), ENTRE LA SOLUCION SATURADA DE CLORURO DE POTASIO Y LA SOLUCION DE ETANOL ES LA MISMA Y HACIENDO REFERENCIA AL ELECTRODO DE CALOMEL, EL PH DEL ETANOL ESTARIA DADO POR LA SIGUIENTE ECUACION A 25°:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{obs}} - E}{0.05915} - \frac{1}{2} \log p_{\text{H}_2}$$

DONDE ES LA SUMA DEL POTENCIAL DEL LIQUIDO CONTACTO Y EL POTENCIAL DEL ELECTRODO DE CALOMEL SATURADO. ACTUALMENTE COMO QUIERA QUE SEA HAY RAZON PARA CREER QUE E_j NO ES LA MISMA PARA UNA SOLUCION ETANOLICA, COMO PARA LA SOLUCION ACUOSA; POR LO TANTO E ES DIFERENTE TANTO PARA EL ETANOL, CUANTO PARA EL AGUA Y PUESTO QUE ESA DIFERENCIA NO ES CONOCIDA, NOSOTROS NO PODEMOS COMPARAR EVIDENTEMENTE LA CANTIDAD DE PH EN LOS 2 DISOLVENTES.

LOS DISOLVENTES QUE SE USARON EN ESTE ESTUDIO FUERON: METIL ETIL CETONA, ACIDO ACETICO GLACIAL, PIRIDINA; LA METIL ETIL CETONA ($\text{CH}_3\text{-CO} + \text{CH}_2 - \text{CH}_3$)₂ PUEDE CONSIDERARSE QUE FUNCIONA EN 2 FORMAS TAUTOMERAS Y QUE HAY UN EQUILIBRIO ENTRE ELLAS: LA FORMA CETONICA Y LA FORMA ENOLICA:

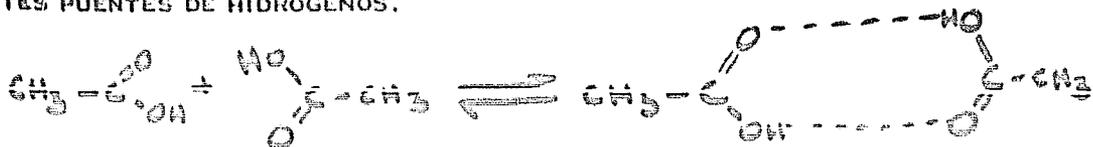


SE PUEDE CONSIDERAR QUE LA FORMA ENOLICA PRESENTA UN OH^- QUE PUEDE LIBERAR SU PROTON Y POR CONSIGUIENTE PODRIAMOS CONSIDERAR DE ACUERDO CON LOS CONCEPTOS DE BRONSTED QUE ES UN COMPUESTO ACIDO. ESTA CONSIDERACION PODEMOS BASARLA EN EL COMPORTAMIENTO QUE PRESENTA LA METIL ETIL CETONA SI DETERMINAMOS EL PH DE ESTE DISOLVENTE PURO, ENCONTRAMOS QUE NOS DA UN VALOR DE 9 LO QUE NOS INDICA QUE HAY UNA CONCENTRACION DE IONES HIDROGENOS DE 1×10^{-9} .

ESTO NOS ACLARA EL PORQUE LA METIL ETIL CETONA PUEDE USARSE COMO DISOLVENTE IONIZANTE YA QUE PRESENTA CIERTA POLARIDAD, POR LO CUAL LA ELEGIMOS EN NUESTRO ESTUDIO.

LA PIRIDINA $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ES UN COMPUESTO QUE PUEDE CONSIDERARSE AROMATICO PORQUE SU ESTRUCTURA ES MUY SEMEJANTE A LA DEL BENCENO (C_6H_6), EN EL QUE UN GRUPO CH ESTA SUSTITUIDO POR UN ATOMO DE N, SIENDO TAMBIEN UNA MOLECULA PLANAR CON EL MISMO NUMERO DE ELECTRONES OCUPANDO ORBITALES SEMEJANTES. ADEMAS EL ATOMO DE NITROGENO, PRESENTA UN DUETO NO COMPARTIDO QUE NOS EXPLICA SUS PROPIEDADES BASICAS. UN DISOLVENTE BASICO INDUCIRA LOGICAMENTE LA IONIZACION DEL COMPUESTO.

EL ACIDO ACETICO GLACIAL, O SEA AQUEL QUE CORRESPONDE A LA FORMULA $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ANHIDRO ES UN COMPUESTO POLAR, PERO SU IONIZACION NO ESTA INFLUIDA POR EL CARACTER POLAR DEL AGUA, COMO LO ES EL ACIDO ACETICO DILUIDO, LA POLARIDAD DEL ACIDO ACETICO ES BAJA, FENOMENO QUE SE HA EXPLICADO, CONSIDERANDO QUE HAY UNA ASOCIACION MOLECULAR(DI) MEDIANTE PUNTES DE HIDROGENOS.



SOLO LAS MOLECULAS NO ASOCIADAS LAS CUALES ESTAN EN MINORIAS, SE DISOCIAN LLEVANDO IONES HIDROGENOS.

METODOS DE TITULACIONES POTENCIOMETRICAS:

LAS TITULACIONES POTENCIOMETRICAS DEPENDEN DE LA MEDICION EN EL CAMBIO DE POTENCIAL DE UN ELECTRODO SUMERGIDO EN LA SOLUCION TITULADA CUANDO EL REACTIVO ES AÑADIDO. LA CONDICION EN LA REACCION IMPLICA LA ADICION O LA ELIMINACION DE ALGUN ION POR LO CUAL UN ELECTRODO INDICADOR ES INVARIABLE. EL METODO ES PARTICULARMENTE USADO EN TITULACIONES EN DONDE LOS COMPUESTOS QUIMICOS NO PROPORCIONAN UN INDICADOR VISUAL, ES DECIR LO SUFICIENTEMENTE CLARO PARA EFECTUAR LA TITULACION; ES DECIR CUANDO LA COLORACION OBTENIDA PRESENTA DIFICULTAD O IMPOSIBILIDAD PARA VER EXACTAMENTE EL CAMBIO DE COLOR. ESTE METODO SE EMPLEA PARA SEGUIR SUCESIVAMENTE UNA TITULACION HASTA EL PUNTO FINAL DE LA MISMA; UNA DE LAS VENTAJAS DE ESTE METODO ES QUE EL PUNTO DE EQUILIBRIO, PUEDE SER LOCALIZADO PRECISAMENTE Y EN FORMA UNIFORME CON SOLUCIONES DILUIDAS.

ESTE METODO POTENCIOMETRICO ES IDEAL Y PUEDE SER EFECTUADO RAPIDAMENTE Y EN FORMA CONTINUA. EN AMPLIO SENTIDO ESTE METODO CONSTITUYE UNA TECNICA PARA EL ANALISIS CUANTITATIVO, ASIMISMO EL COMPORTAMIENTO QUIMICO DE CIERTOS IONES COMPONENTES. LA CONSTANTE DE IONIZACION DE CIERTOS ACIDOS Y BASES, LA RELATIVA FUERZA DE VARIOS AGENTES OXIDANTES, EL PH DE LAS SOLUCIONES Y LA INVESTIGACION DE LA FORMACION DE IONES COMPLEJOS, SON ALGUNOS DE LOS PUNTOS DE INTERES PRACTICO QUE SON SUCEPTIBLES DE TRATAR POR EL METODO DE INVESTIGACION POTENCIOMETRICA. EXISTEN EN POTENCIOMETRIA DIFERENTES METODOS PARA CONOCER EL PH; ENTRE ELLOS PODEMOS MENCIONAR:

OXIDO-REDUCCION: ES UN METODO SIMPLIFICADO Y CONSISTE EN QUE LAS REACCIONES DE OXIDACION Y REDUCCION, PUEDEN ESTAR PROVISTAS DE UN ELECTRODO DE METAL INERTE QUE SIMPLEMENTE SIRVA PARA TRANSFERIR ELECTRONES DE LA SOLUCION AL CIRCUITO EXTERNO FUERA DEL ESTADO OXIDADO MISMO. EL ORO Y EL PLATINO SON LOS METALES GENERALMENTE USADOS. UN ELECTRODO DE CUALQUIER METAL TENDRA UN POTENCIAL PROPORCIONAL AL LOGARITMO DE LA CONCENTRACION DE LA FORMA OXIDADA O REDUCIDA, DEL REACCIONANTE O DEL TITULANTE. AL INICIARSE LA TITULACION EL REACCIONANTE PUEDE CONSIDER-

RARSE COMO EL SISTEMA PRINCIPAL QUE AFECTA AL POTENCIAL DEL ELECTRODO INDICADOR, AUNQUE LA AUSENCIA DE UNA OXIDACION DEJE EL SISTEMA CON UN POTENCIAL EN EL ELECTRODO INDEFINIDO. POR EJEMPLO EN LA TITULACION DE UNA SOLUCION FERROSA ACIDIFICADA CON UNA SOLUCION TIPO DE SULFATO CERICO, EL CATION PRINCIPAL ES EL ION FERROSO Y LA PROPORCION Fe^{3+}/Fe^{2+} ES MUY PEQUEÑA. COMO LA TITULACION AVANZA, EL ION FERROSO ES CONVERTIDO EN ION FERRICO Y LA RAZON PRESUME UN VALOR DEFINITIVO Y NO CAMBIA EN FORMA IMPORTANTE DURANTE LA MAYOR PARTE DE LA TITULACION. SOLAMENTE EL ACERCAMIENTO AL PUNTO DE EQUIVALENCIA CUANDO EN LA SOLUCION PREDOMINA EL ION FERRICO Y LA PROPORCION LLEGA A SER MAYOR, POR LO TANTO EL POTENCIAL VA A CAMBIAR OTRA VEZ RAPIDAMENTE.

EL PUNTO DE EQUIVALENCIA EN UNA TITULACION DE OXIDACION Y REDUCCION ESTARA DADO POR:

$$\frac{RED_1}{OXI_1} = \frac{OXI_2}{RED_2}$$

TITULACIONES POTENCIOMETRICAS A CORRIENTES CONSTANTES: LAS TITULACIONES POTENCIOMETRICAS CLASICAS SON GENERALMENTE NO APLICABLES A SISTEMAS CUYO POTENCIAL DE ELECTRODO ESTA ESTABLECIDO MUY LENTAMENTE CON UN ELECTRODO INDICADOR. SIN EMBARGO ESTE NO ES EL CASO CUANDO LA TITULACION ES CONDUCTIDA A CORRIENTE CONSTANTE Y LA VARIACION EN VOLTAJE POR LA CELDA ELECTROLITICA ES CONTINUADA, OCURRIENDO UN DESIGUAL CAMBIO DE POTENCIAL EN EL PUNTO FINAL DE DICHA TITULACION. CONSIDERANDO POR EJEMPLO LA TITULACION DEL COBRE CUPRICO CON EL TETRA-ACETATO DE ETILENDIAMINA, QUE HAY QUE MANTENER PARA DICHA TITULACION UNA CORRIENTE CONSTANTE DE DOS MICROAMPERES.

UNA VENTAJA DIFERENTE DE TITULAR A CORRIENTES CONSTANTES ES QUE LA VARIACION DEL POTENCIAL Y EL PUNTO FINAL PUEDEN SER OBSERVADOS, AUN CUANDO EL EQUILIBRIO CONSTANTE PARA LA REACCION DE TITULACION NO ES SUFICIENTEMENTE GRANDE, PARA LOCALIZAR EL PUNTO POTENCIOMETRICO FINAL. PARA SISTEMAS VARIABLES NO HAY VENTAJAS DE LLEVAR FUERA LA TITULACION DE UNA CORRIENTE CONSTANTE, BASTANTE MAS QUE UNA CORRIENTE DE CERO; EN EFECTO, HAY UNA DISTINTA DESVENTAJA CUANDO SE TITULA CON SOLUCIONES MUY DILUIDAS, PORQUE EL PUNTO FINAL ES DIFICIL ESTABLECERLO. POR ESTOS SISTEMAS LA SEPARACION MAS GRANDE EN POTENCIAL OCURRE ENTRE 99.9 Y 100 POR CIENTO

TO, CUANDO ES USADA UNA CORRIENTE PEQUEÑA. CONSIDERANDO ESTO ÚLTIMO OCURRE EXACTAMENTE EN 100 POR CIENTO CUANDO LA CORRIENTE ES CERO.

METODO DE TREADWELL - PINKOFF: ESTE METODO SIMPLE FUE INVENTADO POR PINKOFF Y MODIFICADO POR TREADWELL. EL ELECTRODO DE REFERENCIA DE CALOMEL HA SIDO SUSTITUIDO POR UN ELECTRODO DE COMPENSACION, CUYO POTENCIAL DUPLICA EL DEL INDICADOR EN EL PUNTO DE EQUIVALENCIA. LA COMPENSACION EN EL ELECTRODO PUEDE SER DUPLICADA CON LA SOLUCION DE PRUEBA QUE POSCERA EL PUNTO EQUIVALENTE, O PUEDE SER UN SISTEMA EN EL CUAL PROPORCIONARA UN POTENCIAL IGUAL AL ELECTRODO INDICADOR Y AL PUNTO DE EQUIVALENCIA.

ESTE METODO ES UNA VARIANTE DEL METODO DEL POTENCIAL DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA. LA TITULACION PUEDE SER EFECTUADA RAPIDAMENTE, PERO EL METODO SUFRE DE GRANDES DESVENTAJAS. EL EQUILIBRIO NO ES CONSEGUIDO RAPIDAMENTE CERCA DEL PUNTO FINAL Y HAY PEQUEÑOS AVISOS DEL PUNTO FINAL APROXIMADO.

APARATO: EL APARATO QUE MIDE EL PH SE LE HA DADO EL NOMBRE DE PHMETRO, EN SI LO QUE MIDE ES LA FUERZA ELECTROMOTRIZ DE UN GENERADOR O DE UNA BATERIA, ASI COMO PILAS Y CELDAS ELECTROLITICAS; EN ESENCIA EL POTENCIOMETRO EQUILIBRA UNA DIFERENCIA DE POTENCIAL DESCONOCIDA, CON UNA DIFERENCIA DE POTENCIAL VARIABLE Y MEDIBLE. PRESENTA UNA RESISTENCIA AL HILO QUE ESTA CONECTADA A LOS BORDES DE UN GENERADOR DE FUERZA ELECTROMOTRIZ E_1 , UN CONTACTO DESLIZANTE A UNA SEGUNDA FUERZA ELECTROMOTRIZ E_2 Y CUYO VALOR ES EL QUE DESEAMOS SABER, SE MUEVE EL CONTACTO A LO LARGO DEL HILO HASTA ENCONTRAR UNA POSICION EN EL AMPERIMETRO QUE NO EXISTA DESVIACION, ESTO EXIGE QUE:

$$V_{cb} \rightleftharpoons E_2$$

SI ESCRIBIMOS LAS EXPRESIONES PARA LOS DOS RECORRIDOS DE DICHS PUNTOS (V_{cb}) Y RECORDAMOS QUE NO PASA CORRIENTE POR EL INFERIOR TENDREMOS:

$$V_{cb} = IR_{cb} \text{ (RECORRIDO SUPERIOR)}$$

$$V_{cb} = E_2 \text{ (RECORRIDO INFERIOR)}$$

R: CONSTANTE DE LOS GASES PERFECTOS

$$E_2 = R_{cb}$$

CONOCIDAS I Y RCB SE PUEDE CALCULAR E_2

EL POTENCIOMETRO PRESENTA EN SU PARTE ANTERIOR 2 ELECTRODOS: EL DE VIDRIO QUE ES EL DE MEDIDA, HADER Y KLEMENSIEWIES DEMOSTRARON QUE LA FUERZA ELECTROMOTRIZ DE UNA CELDA COMO LA SIGUIENTE: AG, AGCL, HCL 0.1N, VIDRIO, SOLUCION PROBLEMA, CLORURO DE POTASIO Y Hg_2Cl_2 . EN LA CUAL UNA LAMINA DELGADA DE VIDRIO SEPARA LA SOLUCION PROBLEMA DE LA SOLUCION DE HCL 0.1N, VARIA CON LA CONCENTRACION DE LOS IONES HIDROGENOS DE LA SOLUCION DESCONOCIDA EN LA MISMA FORMA COMO LA FUERZA ELECTROMOTRIZ DE UNA CELDA SEMEJANTE, EN LA CUAL EL SEPARADOR DE VIDRIO ESTA REEMPLAZADA POR EL SISTEMA DE ELECTRODOS DE HIDROGENOS, ESTE ELECTRODO PRESENTA LAS SIGUIENTES VENTAJAS:

- A) EN SOLUCIONES HASTA DE PH 10, FUNCIONA COMO UN ELECTRODO DE HIDROGENO.
- B) EL EQUILIBRIO SE ALCANZA INMEDIATAMENTE, POR LO QUE HACE MUY RAPIDAS LAS DETERMINACIONES.
- C) PUEDE EMPLEARSE EN PRESENCIA DE AIRE U OTRO GAS.
- D) NO REQUIERE EL USO DE HIDROGENO, NI EL AGREGAR CUALQUIER OTRO AGENTE.
- E) SU POTENCIAL NO ES AFECTADO POR POTENCIALES DE OXIDO-REDUCCION.
- F) NO TIENE ERROR SALINO NI PROTEICO (ALGUNOS SI SON AFECTADOS POR EL NA).
- G) PUEDEN USARSE SOLUCIONES TURBIAS, COLORIDAS, DE COLOIDES, EMULSIONES DE ACEITES Y AGUA Y EN OTRO TIPO DE SISTEMAS HETEROGENEOS. NO ES AFECTADO POR LOS IONES DE ELEMENTOS DE FUERZA ELECTROMOTRIZ QUE LA DEL HIDROGENO.
- H) PUEDE USARSE EN LA MEDICION DEL PH DE SOLUCIONES SIN PODER REGULADOR.

ADEMAS PRESENTA SUS DESVENTAJAS TALES COMO:

ES SUMAMENTE FRAGIL, TIENE UNA RESISTENCIA ELECTRICA DE 1 A 100 MEGAOMHS, POR LO QUE SU FUERZA ELECTROMOTRIZ NO PUEDE SER MEDIDA POR CIRCUITO COMUN Y CORRIENTE, SIN EMBARGO HOY DIA, HAY ELECTRODOS CON RESISTENCIA ELECTRICA BAJA QUE PERMITEN MEDIRLA CON GALVANOMETROS ORDINARIOS. SE OBTIENEN RESULTADOS MUY VARIABLES, DEBIDO A QUE LOS ELECTRODOS DE VIDRIO PERMANECEN EN AGUA O SE DEJAN SECAR AL AMBIENTE,

POR LO QUE ES CONVENIENTE DEJARLOS EN AGUA DESTILADA.

ELECTRODO DE CALOMEL: ES MUY USADO COMO ELECTRODO TIPO Y ESTA FORMADO DE LA SIGUIENTE MANERA: CONTIENE EN EL FONDO Hg CUBIERTO POR UNA CAPA DE CALOMEL Y Hg SOBRE ESTA CAPA SE ENCUENTRA LA SOLUCION DE KCL. EXISTEN 3 CLASES DE ELECTRODOS DE CALOMEL, DISTINGUIENDOSE POR LA CONCENTRACION DE LA SOLUCION DE KCL: 0.1N, Y EL SATURADO, SIENDO SU POTENCIAL A 25° DE 0.33, 0.291 Y 0.246 RESPECTIVAMENTE.

LA DIFERENCIA POTENCIAL ENTRE EL Hg Y LA SOLUCION ES DETERMINADA, EN PRIMER LUGAR, POR LA CONCENTRACION DE LOS IONES MERCURIOSOS PROPORCIONADOS POR EL CALOMEL, EXISTIENDO UN EQUILIBRIO ENTRE LOS IONES MERCURIOSOS DEL CALOMEL Y LOS IONES CL DEL KCL.

EL APARATO USADO PARA ESTAS TITULACIONES ES DE MARCA RADIO METER. PARA CALIBRARLO EN UNA ESPECIE DE CUBITA PEQUEÑA QUE TIENE SE AGREGA AGUA DESTILADA, DEJANDOLO POR 10 MIN., HASTA QUE MARQUE EL PH DE LA MISMA QUE ES ALREDEDOR DE 6.5 Y 7.

EXISTEN ADEMAS OTROS TIPOS DE ELECTRODOS A SABER:

ELECTRODO INDICADOR: UN ELECTRODO CUANDO ASUME UN POTENCIAL CUYA NATURALEZA Y MAGNITUD ESTA REGIDA POR LA CONCENTRACION DE SUS PROPIOS IONES EN SOLUCION O POR UNA RELACION ENTRE LOS IONES DE UN ELEMENTO PRESENTE EN DOS ESTADOS DE OXIDACION ES LLAMADO UN ELECTRODO INDICADOR. HAY 3 TIPOS:

EL PRIMERO CONSISTE DE UN METAL SUMERGIDO DENTRO DE UNA SOLUCION QUE CONTIENE SUS PROPIOS IONES POR EJEMPLO AG QUE SE ENCUENTRA SUMERGIDA EN UNA SOLUCION DE SAL DE PLATA.

EL SEGUNDO TIPO CONSISTE EN ELECTRODOS QUE VARIAN CON RESPECTO A LAS CONCENTRACIONES DE ANIONES, POR EJEMPLO AG EN FORMA DE ALAMBRE CON UNA DE SUS SALES INSOLUBLES Y SUMERGIDO EN UNA SOLUCION DE UNA SAL SOLUBLE DEL MISMO ANION, INDICA LA CONCENTRACION DEL ANION TAMBIEN COMO ION PLATA.

EL TERCER TIPO DE ELECTRODO INDICADOR ES UN METAL PRECIOSO COMO AU Y PT (NOBLES) EN UNA SOLUCION QUE CONTIENE IONES EN DOS ESTA-

DOS DE OXIDACION EN LA MISMA SOLUCION. UN EQUILIBRIO EXISTE PARA EL ELECTRON TRANSFERIDO ENTRE LOS DOS ESTADOS DE OXIDACION, COMO POR EJEMPLO ENTRE LOS IONES FERROSOS Y FERRICOS.

ALGUNOS ELECTRODOS PRESENTAN ALGUNAS DIFICULTADES EN SU MANEJO, COMO EL ELECTRODO DE HIDROGENO, ALGUNOS DE ESTOS FACTORES SON: LA PRESENCIA DE OXIGENO TIENDE A DAR AL ELECTRODO CARGA POSITIVA, ADEMÁS COMO EL NEGRO DE PLATINO OBRA COMO CATALIZADOR EN LA COMBINACION DEL HI - DROGENO CON EL OXIGENO SE VERIFICAN LECTURAS FALSAS. VARIAS SUSTANCIAS ENVENENAN EL ELECTRODO DE Pt TALES SON EL TRIOXIDO DE ARSENICO Y EL ACIDO SULFURICO. LAS SUSTANCIAS ORGANICAS INTERFIEREN, YA QUE PUEDEN SER HIDROGENADAS EN PRESENCIA DE Pt.

LAS SUSTANCIAS REDUCTORAS ESTORBAN EN LAS DETERMINACIONES YA QUE EL ELECTRODO INDICARA EL POTENCIAL DE REDUCCION DEL SISTEMA REDUCTOR PRESENTE. EL ELECTRODO DE HIDROGENO POR SUS LIMITADAS APLICACIONES Y POR LO MOLESTO DE LA PREPARACION DEL HIDROGENO ES POCO USADO.

LA CELDA DE TITULACION GENERALMENTE CONSISTE EN LO SIGUIENTE:

- A) UN ELECTRODO INDICADOR CUYO POTENCIAL ESTA EN FUNCION DE LOS IONES PRESENTES EN LA SOLUCION.
- B) UN ELECTRODO DE REFERENCIA CUYO POTENCIAL PERMANECE CONSTANTE, PERO NO NECESARIAMENTE DE VALOR CONOCIDO.
- C) ALGUN MEDIO ADECUADO PARA AGITAR LA SOLUCION DURANTE LA TITULACION.
- D) EL POTENCIOMETRO DEBE DE ESTAR COLOCADO AL ELECTRODO INDICADOR O ALGUN SISTEMA PARA MEDIR LA FUERZA ELECTROMOTRIZ.

CAPITULO III
PARTE EXPERIMENTAL

SE PREPARO UNA SOLUCION DE P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO (O METIL PARABENO, O NIPAGIN) EN METIL ETIL CETONA A DIFERENTES CONCENTRACIONES: 0.1M, 0.05M, 0.01M. A ESTAS SOLUCIONES SE LES DETERMINO SU PH; DE LOS VALORES OBTENIDOS PODEMOS CALCULAR LA CONSTANTE DE IONIZACION EN ESE DISOLVENTE DEL COMPUESTO (P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO) COMO SE EXPLICA MAS ADELANTE. MAS TARDE SE PUSIERON ESAS SOLUCIONES EN FRENTE DE CANTIDADES VARIABLES DE SOLUCIONES DE IGUAL CONCENTRACION MOLAR DE METOXIDO DE SODIO EN METANOL Y SE GRAFICO, EL COMPORTAMIENTO POTENCIOMETRICO DE ESAS MEZCLAS. LAS MEZCLAS FUERON PREPARADAS COMO SE EXPLICA EN LA TABLA NO. 1, EN FORMA QUE SE TUVIERAN CANTIDADES EQUIMOLARES DE NIPAGIN Y METOXIDO DE SODIO, EXCESO CRECIENTE DE NIPAGIN Y EXCESO CRECIENTE DE METOXIDO DE SODIO. EN LA MISMA FORMA SE PROCEDIO UTILIZANDO COMO DISOLVENTE ACIDO ACETICO GLACIAL, CON EL CUAL SE PREPARO UNA SOLUCION 0.1M DE NIPAGIN, QUE SE PUSO ENFRENTE DE UNA SOLUCION 0.1M DE METOXIDO DE SODIO EN METANOL Y SE DETERMINO EN EL POTENCIOMETRO EL PH OBSERVADO, CON CANTIDADES EQUIMOLARES DE UNO Y OTRO REACTIVO Y CON EXCESO VARIABLE DE AMBOS COMO PODEMOS OBSERVARLO EN LA TABLA No. 2.

TANTO EN EL CASO DE LA METIL ETIL CETONA, COMO EN EL CASO DEL ACIDO ACETICO GLACIAL, LAS SOLUCIONES DE METOXIDO DE SODIO, SE PREPARARON POR DISOLUCION DE CANTIDADES CONOCIDAS DE SODIO METALICO QUE SE DISOLVIERON EN ALCOHOL METILICO ABSOLUTO Y SE AFORARON A UN VOLUMEN CONVENIENTE CON EL MISMO DISOLVENTE.

CUANDO SE USO LA PIRIDINA COMO DISOLVENTE, SE PREPARARON SOLUCIONES DE P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO EN CONCENTRACIONES: 0.1M, 0.05M, 0.025M Y 0.0125M Y A LAS MISMAS CONCENTRACIONES SE PREPARO SOLUCION O SOLUCIONES DE METOXIDO DE SODIO EN PIRIDINA, USANDO MEONA DE BAKER QUE SE DISOLVIO EN EL VOLUMEN CORRESPONDIENTE DEL DISOLVENTE MENCIONADO.

EL COMPORTAMIENTO DE LA MEZCLA DE SOLUCION METILETILCETONICA DE NIPAGIN Y METANOLICA DE METOXIDO DE SODIO, SE EXPRESA EN LA TABLA SIGUIENTE:

TABLA NO. 1

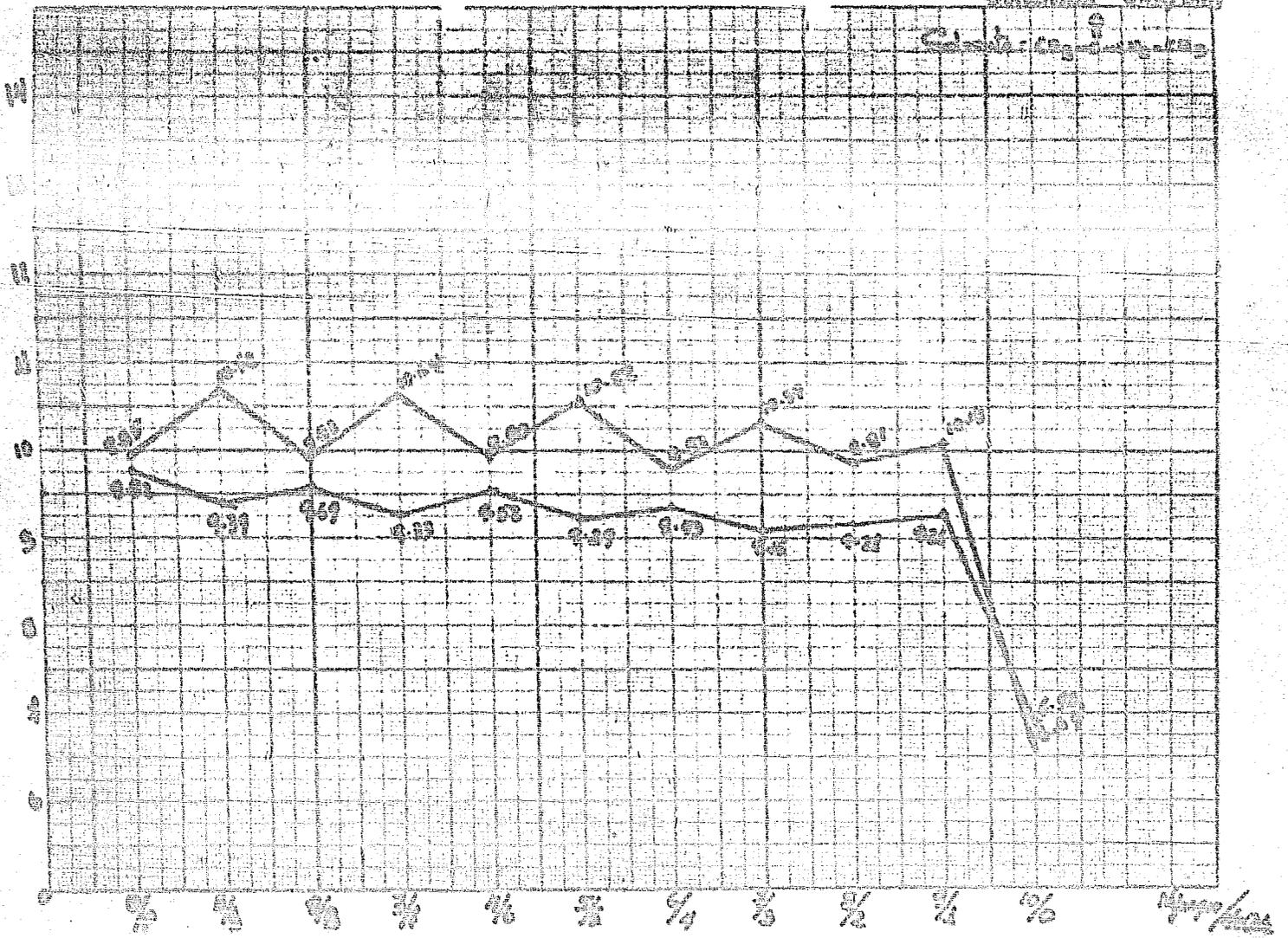
COMPORTAMIENTO DE LA MEZCLA DE SOLUCION
METILETILCETONICA DE NIPAGIN Y METANOLICA DE METOXIDO
DE SODIO:

SOLUCION DE METOXIDO DE SODIO - SOLUCION DE NIPAGIN EN METILETILCETONA

MOLARIDAD	VOLUMEN. ML.	MOLARIDAD	VOLUMEN. ML.	pH
0.1M	10	0.1M	0	9.95
0.1M	9	0.1M	1	10.72
0.1M	8	0.1M	2	9.93
0.1M	7	0.1M	3	10.64
0.1M	6	0.1M	4	9.90
0.1M	5	0.1M	5	10.52
0.1M	4	0.1M	6	9.83
0.1M	3	0.1M	7	10.39
0.1M	2	0.1M	8	9.81
0.1M	1	0.1M	9	10.18
0.1M	0	0.1M	10	6.64
0.1M	10	0.1M	0	9.82
0.1M	9	0.1M	1	9.39
0.1M	8	0.1M	2	9.69
0.1M	7	0.1M	3	9.33
0.1M	6	0.1M	4	9.52
0.1M	5	0.1M	5	9.29
0.1M	4	0.1M	6	9.43
0.1M	3	0.1M	7	9.16
0.1M	2	0.1M	8	9.21
0.1M	1	0.1M	9	9.36
0.1M	0	0.1M	10	6.92
0.1M	0.1	0.1M	10	8.39
0.1M	0.2	0.1M	10	8.45
0.1M	0.3	0.1M	10	8.54
0.1M	0.4	0.1M	10	8.64
0.1M	0.5	0.1M	10	8.76
0.1M	0.6	0.1M	10	8.88

Soluzioni 0.1M/0.1M

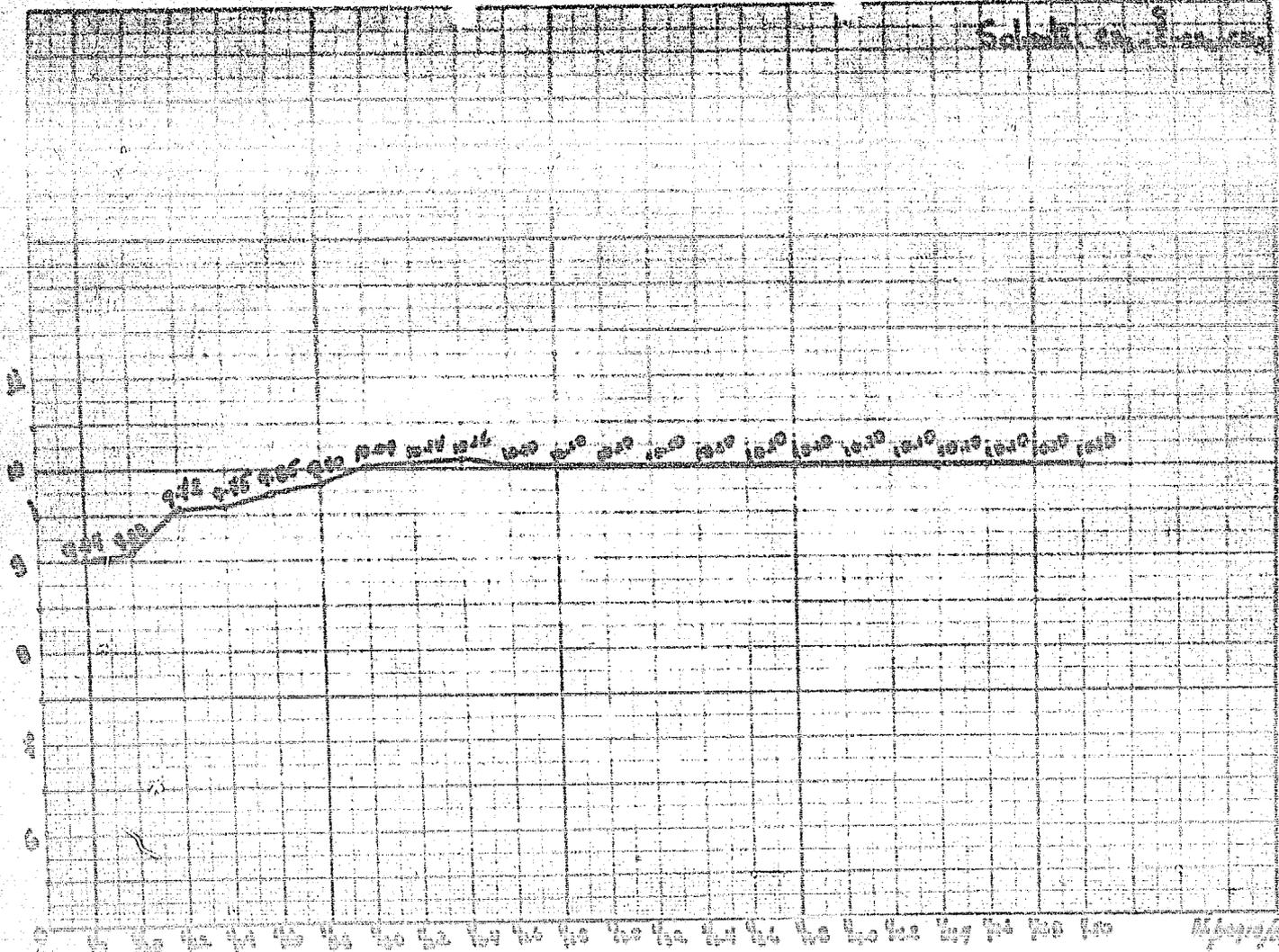
Cloruro di Calcio



MOLARIDAD	VOLUMEN, ML.	MOLARIDAD	VOLUMEN, ML.	PH
0.1M	0.7	0.1M	10	9.01
0.1M	0.8	0.1M	10	9.13
0.1M	0.9	0.1M	10	9.17
0.1M	1.0	0.1M	10	9.21
0.05M	0.2	0.1M	1	9.04
0.05M	0.4	0.1M	1	9.32
0.05M	1.2	0.1M	1	9.72
0.05M	1.4	0.1M	1	9.75
0.05M	1.6	0.1M	1	9.85
0.05M	1.8	0.1M	1	9.88
0.05M	2.0	0.1M	1	10.04
0.05M	2.2	0.1M	1	10.14
0.05M	2.4	0.1M	1	10.16
0.05M	2.6	0.1M	1	10.10
0.05M	2.8	0.1M	1	10.10
0.05M	3.0	0.1M	1	10.10
0.05M	3.2	0.1M	1	10.10
0.05M	3.4	0.1M	1	10.10
0.05M	3.6	0.1M	1	10.10
0.05M	3.8	0.1M	1	10.10
0.05M	4.0	0.1M	1	10.10
0.05M	4.2	0.1M	1	10.10
0.05M	4.6	0.1M	1	10.10
0.05M	4.8	0.1M	1	10.10
0.05M	5.0	0.1M	1	10.10
0.01M	0.3	0.1M	3	9.10
0.01M	0.9	0.1M	3	9.32
0.01M	1.5	0.1M	3	9.44
0.01M	2.1	0.1M	3	9.52
0.01M	2.7	0.1M	3	9.59
0.01M	3.3	0.1M	3	9.66
0.01M	3.9	0.1M	3	9.75
0.01M	4.5	0.1M	3	9.91
0.01M	5.1	0.1M	3	10.06
0.01M	5.7	0.1M	3	10.11
0.01M	6.3	0.1M	3	10.15
0.01M	6.9	0.1M	3	10.18
0.01M	7.5	0.1M	3	10.25

Solution position

Solution on 1/1/1950



1/1/1950

TABLA NO. 3

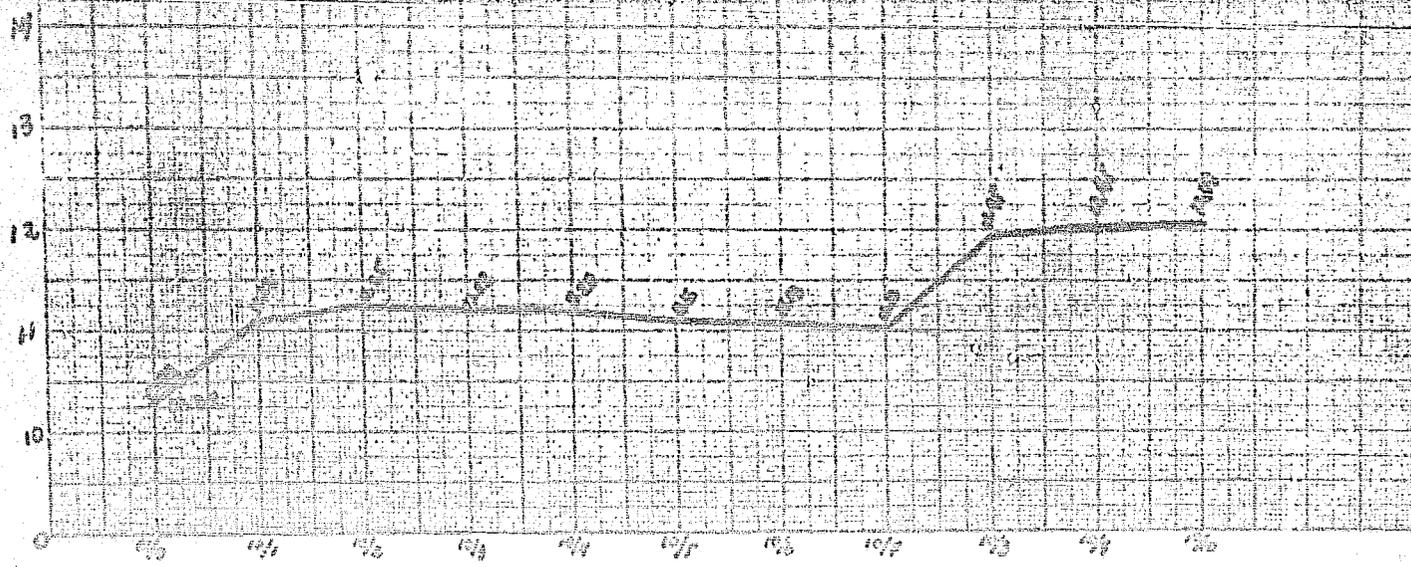
SOLUCION DE METOXIDO DE SODIO - SOLUCION DE NIPAGIN EN PIRIDINA
EN PIRIDINA

MOLARIDAD	VOLUMEN, ML	MOLARIDAD	VOLUMEN, ML	PH
				10.42
0.1M	0	0.1M	10	11.12
0.1M	1	0.1M	10	11.25
0.1M	2	0.1M	10	11.22
0.1M	3	0.1M	10	11.20
0.1M	4	0.1M	10	11.16
0.1M	5	0.1M	10	11.13
0.1M	6	0.1M	10	11.10
0.1M	7	0.1M	10	11.95
0.1M	8	0.1M	10	12.05
0.1M	9	0.1M	10	12.08
0.1M	10	0.1M	10	10.73
0.05M	0	0.05M	10	10.87
0.05M	1	0.05M	10	10.90
0.05M	2	0.05M	10	10.82
0.05M	3	0.05M	10	10.81
0.05M	4	0.05M	10	10.80
0.05M	5	0.05M	10	10.80
0.05M	6	0.05M	10	10.76
0.05M	7	0.05M	10	10.79
0.05M	8	0.05M	10	10.66
0.05M	9	0.05M	10	10.60
0.05M	10	0.05M	10	10.52
0.025M	0	0.025M	10	10.53
0.025M	1	0.025M	10	10.50
0.025M	2	0.025M	10	10.50
0.025M	3	0.025M	10	10.50
0.025M	4	0.025M	10	10.50
0.025M	5	0.025M	10	10.50
0.025M	6	0.025M	10	10.50
0.025M	7	0.025M	10	10.50
0.025M	8	0.025M	10	10.50
0.025M	9	0.025M	10	10.50
0.025M	10	0.025M	10	10.50

Schweizer 0.1M / 0.1M

DATE: 10/10/10

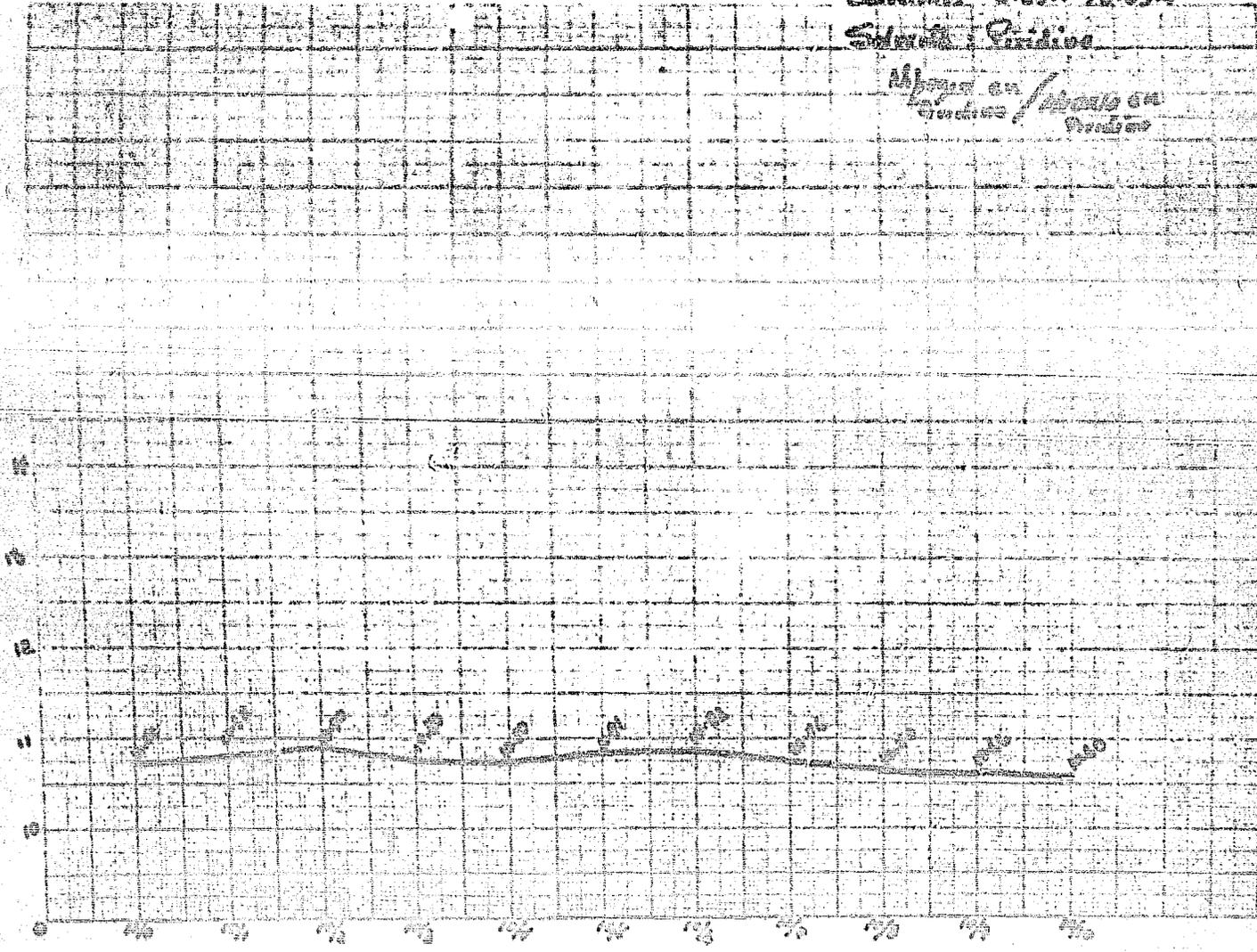
Time / Volume
10.00 / 10.00



Soluzioni 0.05N 10.05N

Soluzioni Positive

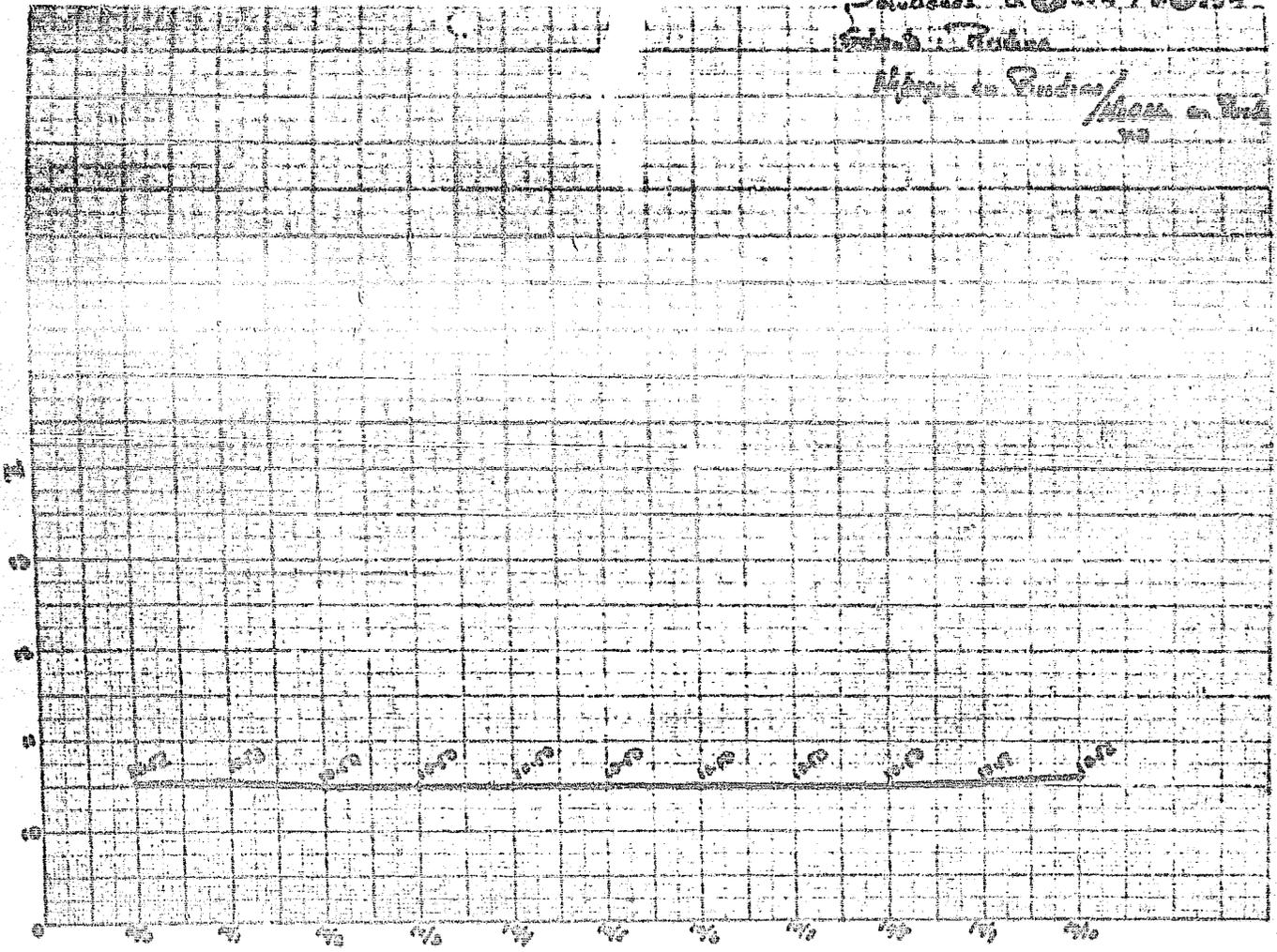
Algebra en / Abaco en
Arbitrio / Arbitrio



Soluciones a 0.154 / 0.154

Sin π Puntos

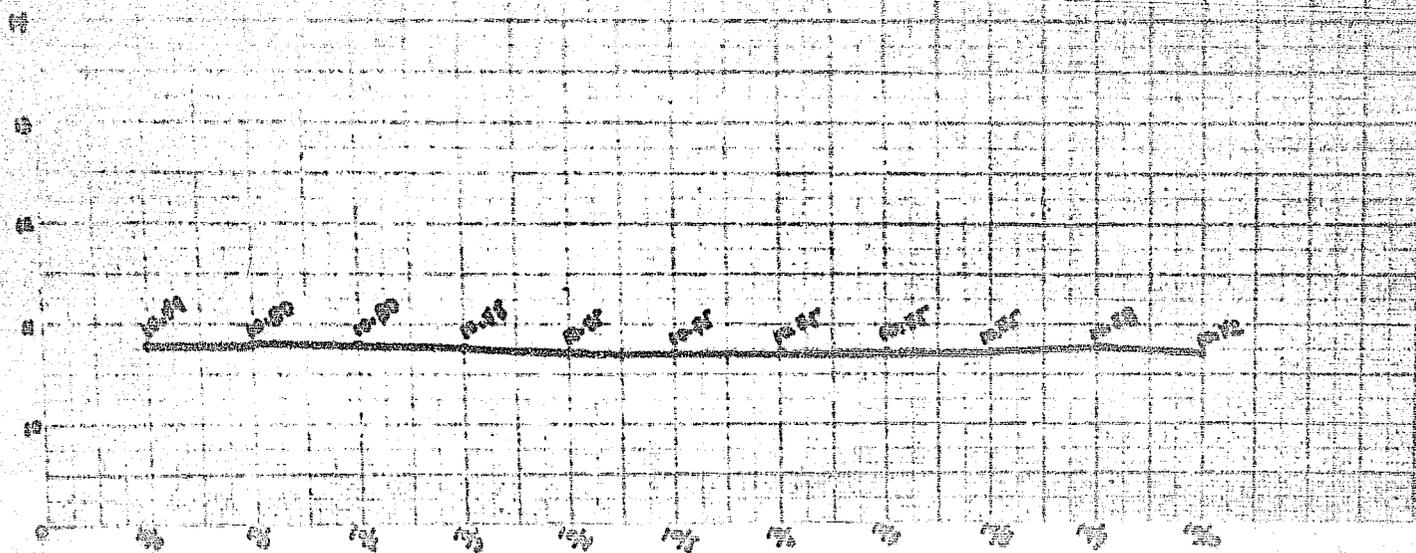
Algoritmo de Puntos / Algoritmo de Puntos
10



Solomon G. Mitchell

School of Business

Massachusetts Institute of Technology



COMO SE DESEABA INVESTIGAR LA POSIBILIDAD DE TITULAR EL P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO. SE HIZO UNA PRUEBA PREPARANDO UNA SOLUCION 0.1M DE ESTA SUSTANCIA EN METIL ETIL CETONA. LA CUAL SE TITULO CON SOLUCION 0.1447N DE ACIDO PERCLORICO DISUELTO EN METIL ETIL CETONA Y EN PRESENCIA DE CRISTAL VIOLETA Y OTRA SERIE USANDO COMO INDICADOR A LA FENOLFTALEINA.

CUANDO SE UTILIZO CRISTAL VIOLETA COMO INDICADOR EL VIRE NO FUE BIEN DEFINIDO Y EL TONO VERDE VIVO QUE SE TOMO PUNTO FINAL. CORRESPONDIÓ A UN VOLUMEN MAYOR QUE EL CALCULADO, PARA TITULAR UNO O LOS DOS GRUPOS FUNCIONALES DEL COMPUESTO. EN CAMBIO CUANDO SE TOMO COMO PUNTO FINAL LA PRIMERA COLORACION VERDE QUE APARECIO: QUE ERA UN TONO AZUL VERDOSO, EL VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO CONSUMIDO CORRESPONDE A LA TITULACION DE LOS DOS GRUPOS FUNCIONALES DEL HIPAGIN, COMO LO INDICA LA TABLA NO. 4.

TABLA NO. 4

P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO (MG)

	TEORICO	ENCENTRADO	DIFERENCIA
	76.0	74.8	-1.2
	76.0	82.4	6.4
	76.0	71.5	-4.5
PROMEDIO:	76.0	76.2	0.2

CUANDO SE USO CRISTAL V OLETA. LOS VALORES ENCONTRADOS FUERON LOS SIGUIENTES:

TABLA NO. 5

P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO (MG)

	TEORICO	ENCONTRADO	DIFERENCIA
	75.0	85.7	9.7
	75.0	84.6	9.6
	75.0	79.1	3.1
PROMEDIO:	75.0	83.1	7.1

CAPITULO IV

DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

SI SE OBSERVA EN LA TABLA NO. 1 SE VE QUE LA SOLUCION 0.1M DE P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO EN METIL ETIL CETONA DA UN PH MARCADAMENTE ACIDO (6.64 Y 6.92), PERO QUE LA ACIDEZ DISMINUYE AL ADICIONARLE METOXIDO DE SODIO: POR EJEMPLO; SI A 10 ML DE SOLUCION 0.1M LE AGREGAMOS 0.1ML DE SOLUCION 0.1M DE METOXIDO DE SODIO, EL PH ASCIENDE RAPIDAMENTE A 8.39 Y CUALQUIER ADICION DEL METOXIDO DE SODIO OCASIONA UN AUMENTO PAULATINO PERO YA NO ES TAN MARCADO.

ESTE COMPORTAMIENTO SUGIERE DESDE LUEGO LA POSIBILIDAD DE TITULAR EL METOXIDO DE SODIO CON EL P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO, NO ASI VICEVERSA. EL COMPORTAMIENTO DEL P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO EN ACIDO ACETICO ES DIFERENTE, EL PH DE SU SOLUCION ES MARCADAMENTE ACIDO, PERO AL AGREGAR METOXIDO DE SODIO SE ELEVA POCO A POCO ESE VALOR, SEGU RAMENTE PORQUE EL METOXIDO DE SODIO ESTA NEUTRALIZANDO AL ACIDO ACETICO, SIN REACCIONAR CON EL P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO.

CUANDO SE PREPARO LA SOLUCION DEL P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO EN PIRIDINA SE OBSERVA UN EFECTO SIMILAR, PERO DENTRO DE LOS VALORES ALCALINOS DEL PH, EL OXIDRILLO FENOLICO DEL COMPUESTO DEBE DE SER RESPONSABLE DEL VALOR RELATIVAMENTE BAJO DE LA SOLUCION PIRIDINICA, PERO TAMPOCO PUEDE SER VALORADO EN ESTAS CONDICIONES, PORQUE SUFRE UN CAMBIO BRUSCO AL SER NEUTRALIZADO SOLO EN UN 10 POR CIENTO Y AL AUMENTAR EL GRADO DE NEUTRALIZACION EL PH SOLO VARIA LIGERAMENTE.

RESPECTO AL COMPORTAMIENTO DEL P-HIDROXI-BENZOATO DE METILO EN SOLUCION CETONICA AL ADICIONARLE CANTIDADES CRECIENTES DE ACIDO PERCLORICO, SE COMPROBO QUE ES POSIBLE SU VALORACION, AUNQUE EL METODO NO ES SUFICIENTEMENTE EXACTO; SE OBTUVIERON MEJORES RESULTADOS AL TITULAR CON FENOLFTALEINA, QUE AL TITULAR EN PRESENCIA DE CRISTAL VIOLETA.

CAPITULO V
BIBLIOGRAFIA

GALEN WOOD, E.
INSTRUMENTAL METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS
SEGUNDA EDICION
MC GRAW HILL, N. Y. 1960

MOODY BIFFEN, F. SEAMAN, N.
MODERN INSTRUMENTS IN CHEMICAL ANALYSIS
MC GRAW HILL, N. Y. 1956

GLASSEN, A.
TRATADO DE ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO
G. GILI, BARCELONA. 1922

LINGANE, J.
ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY

KOLTHOFF Y FUMAN, N. H.
POTENCIOMETRIC TITRATION
2ND. EDITION

KOLTHOFF Y LATINEN, H. A.
PH AND ELECTRO-TITRATIONS
JOHN WILEY AND SONS. N. Y. 1941

SARGENT, E. H. AND CO.
SCIENTIST APPARATUS AND METHODS
VOLUMEN 2-2. 1955

DALE, M.
THE GLASS ELECTRODE
JOHN WILEY AND SONS. N. Y. 1941

CLARK, W. M.
DETERMINATIONS IONS NITROGEN
WILKINS CO. BALTIMORE. 1922

PAISINO, L.
QUIMICA GENERAL
EDITORIAL AQUILAR, MADRID. 1958

WILLARD, H. LYNNE, L. MERRITT JR. Y DEAN, J.A.

D. VAN NOSTRAND CO. PRINCETON, NEW JERSE. TORONTO, NEW YGRK.
LONDON