

Volumetría Ácido Base

(segunda parte)

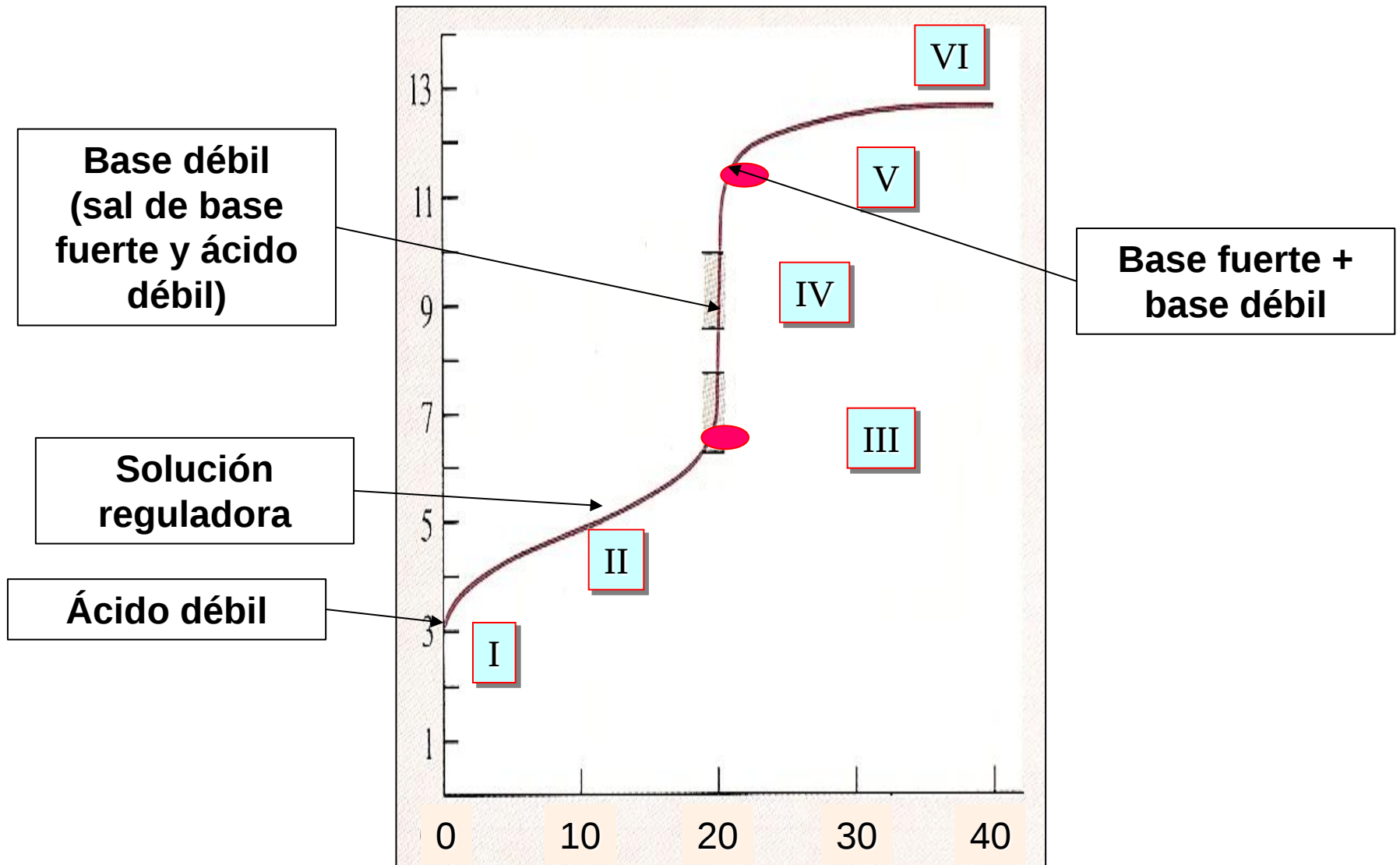
- ✓ Revisión clase 1
- ✓ Ácidos y bases polifuncionales
- ✓ Distribución de especies químicas
- ✓ Curvas de titulación
- ✓ Diseño de una solución reguladora
- ✓ Titulación solventes no acuosos

2019

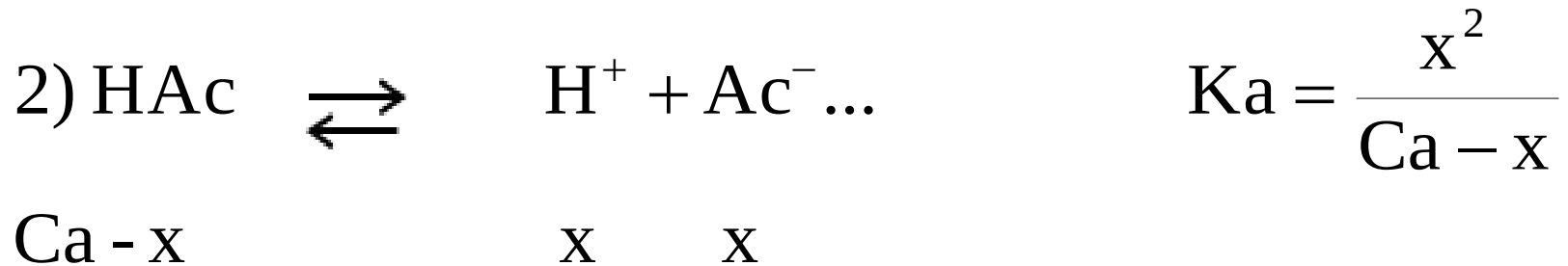
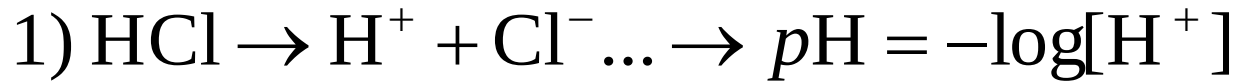
Clase anterior:

- 1 – Cálculo de pH en distintas situaciones
- 2 – Concepto de concentración **FORMAL** y **MOLAR** de las especies disueltas
- 3 – Curva de titulación:
 - **$K_{min} < K_{eq}$**
 - Error de indicador: salto de pH
 - Balance de masa para reconocimiento de las especies presentes y cálculo del pH
- 4 – Construcción de la curva y elección del indicador

Curva de titulación de ad con BF



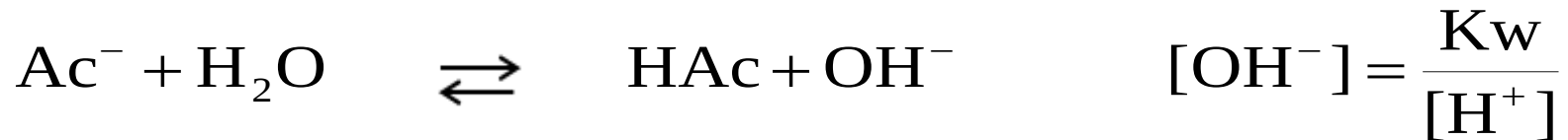
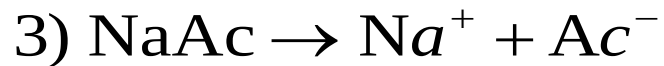
Cálculo de pH en distintas situaciones: ácido fuerte (AF) y ácido débil (ad)



Despreciando x :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot \text{Ca}}$$

Cálculo de pH en distintas situaciones: base débil (bd)



Cb - x

x

x

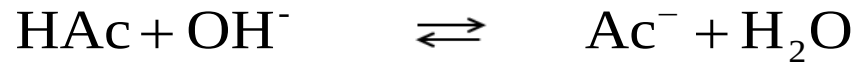
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{\frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2}}{\text{Cb} - [\text{OH}^-]}$$

Despreciando y reordenando:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{\text{Cb}}}$$

Cálculo de pH en distintas situaciones: solución reguladora (SR) y Anfolito

4) Solución Reguladora Ejemplos :



i : $\text{Ca}_{\text{inicial}}$

f : $\text{C}_{\text{ácido conjugado}}$ $\text{C}_{\text{base conjugada}}$

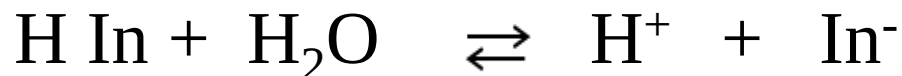
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \rightarrow [\text{H}^+] = K_a \frac{\text{Ca}}{\text{Cb}} \text{ (especie ácida/especie básica)}$$

5) Anfolito Ejemplos : $\text{NaHCO}_3 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$ o Na_2HPO_4

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad \text{o} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_2} \cdot K_{a_3}}$$

Curvas de titulación o valoración

Teoría del comportamiento de un indicador ácido base

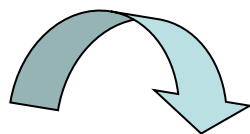


Indicador color ácido

Indicador color básico

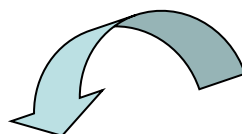
Se ve el color ácido

$$\frac{[\text{In}]_{\text{color básico}}}{[\text{HIn}]_{\text{color ácido}}} \leq \frac{1}{10}$$



Se ve el color básico

$$\frac{[\text{In}]_{\text{color básico}}}{[\text{HIn}]_{\text{color ácido}}} \geq \frac{10}{1}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{a_I} - 1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_I} + 1$$

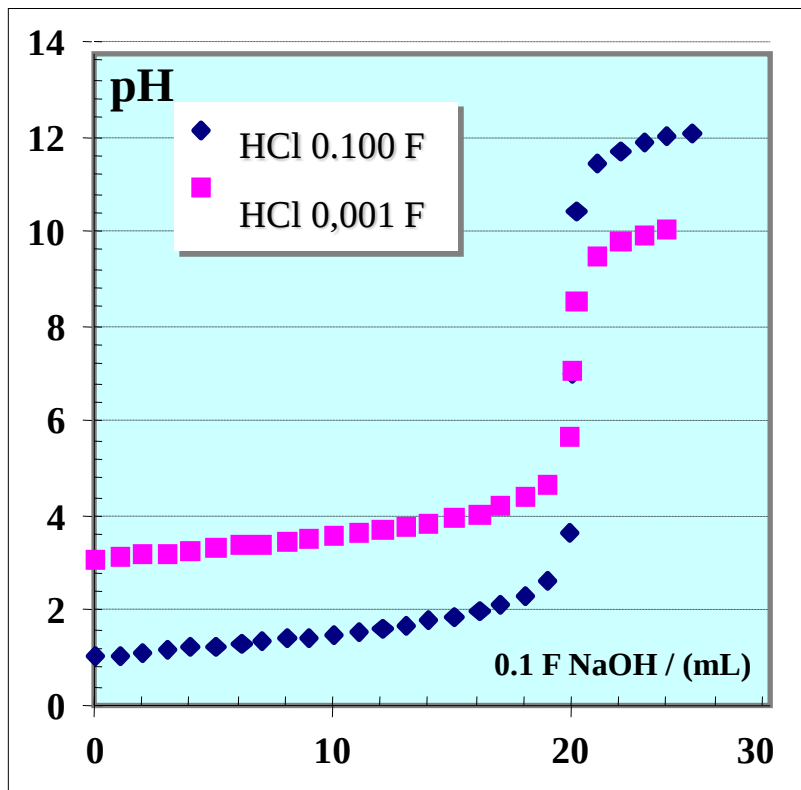
$$\text{pH} = \text{pK}_{a_I} \pm 1$$

Intervalo de transición o viraje del indicador tabulado en libros

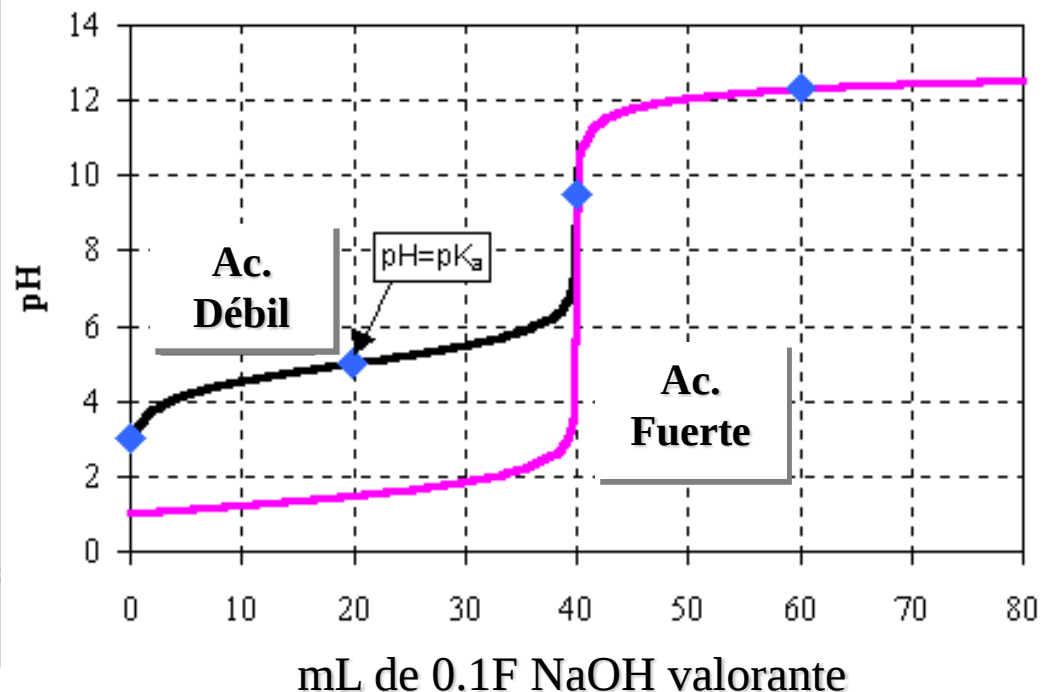
Curvas de titulación o valoración

¿Qué pasa cuando disminuye el salto de pH?

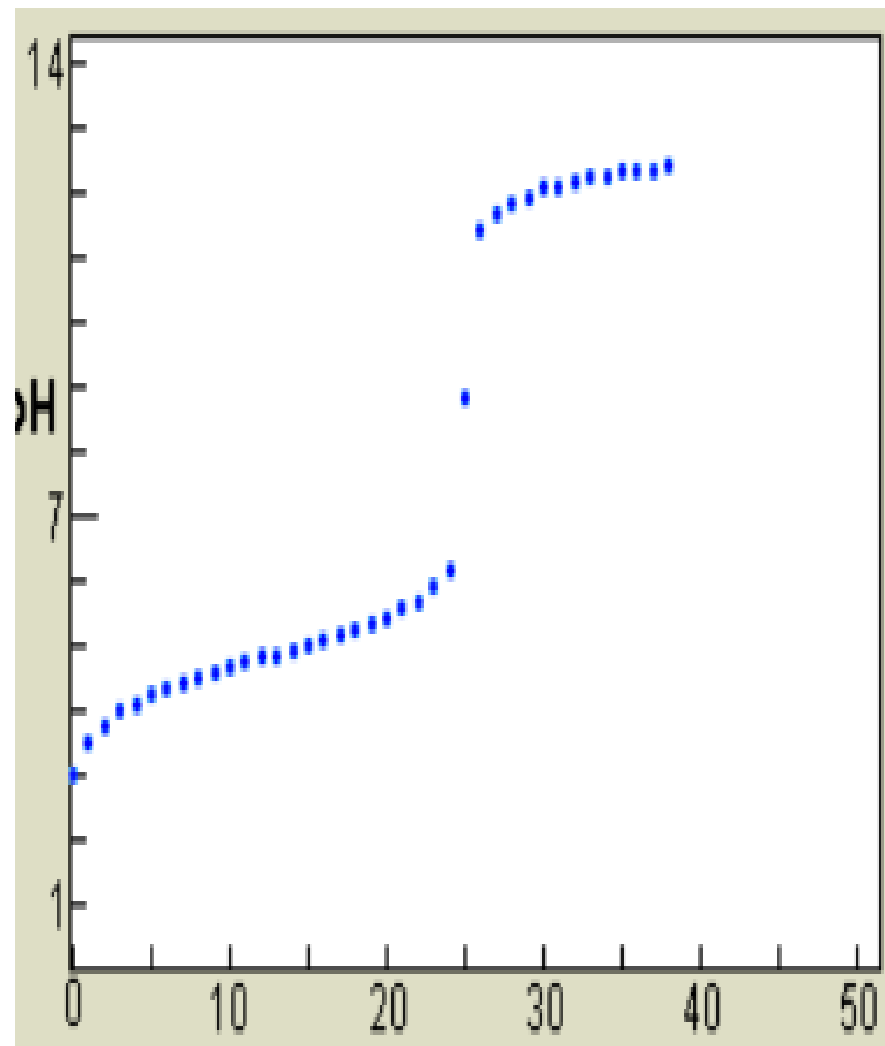
Al aumentar la dilución
del ácido



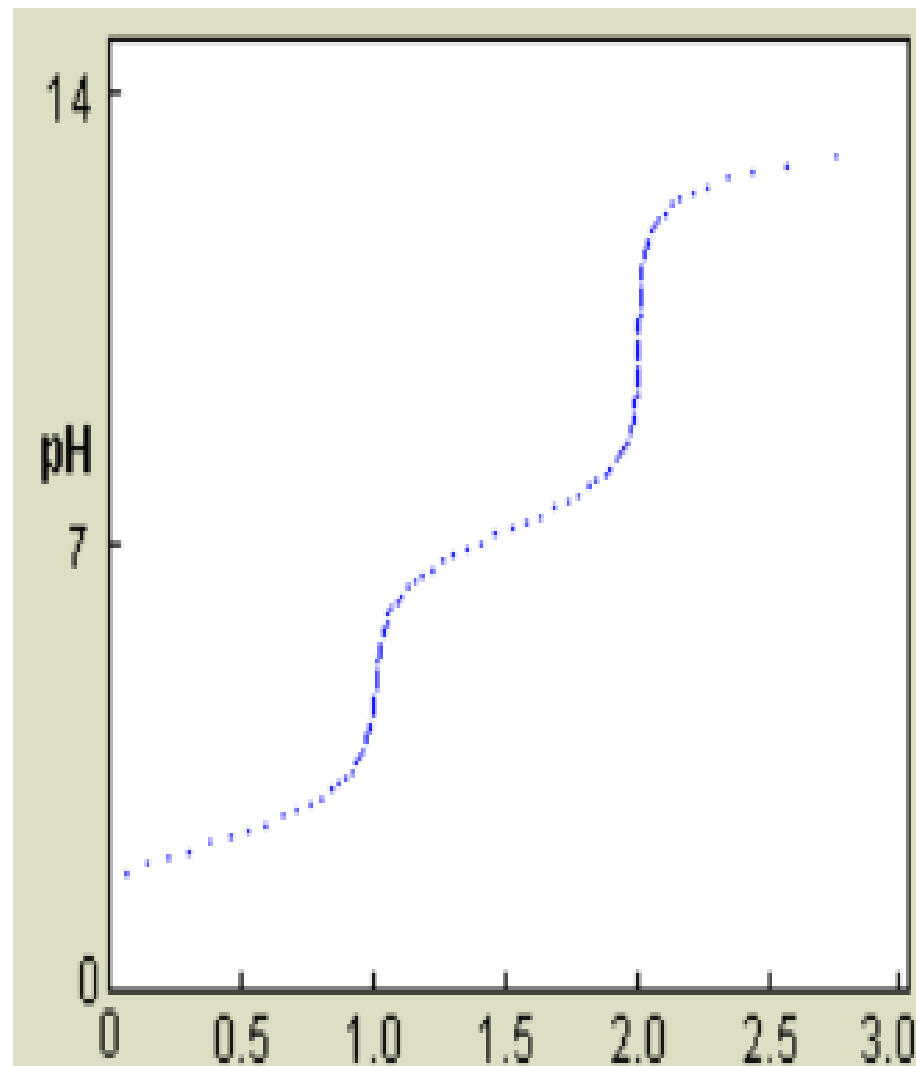
Al disminuir la fuerza del ácido



Curva de titulación de ad con BF



**Curva de titulación de ácido diprótico
(H_2A) con BF**



Distribución de especies para una solución de HAc 0.1 F

Expresando todo en función del Ac^- :

$$C_f = [\text{Ac}^-] + [\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right\} = [\text{Ac}^-] \frac{1}{\alpha_0}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Ac}^-]}{C_f} \quad \text{también } \alpha_{\text{Ac}} \text{ (Harris). Otros libros lo indican al revés}$$

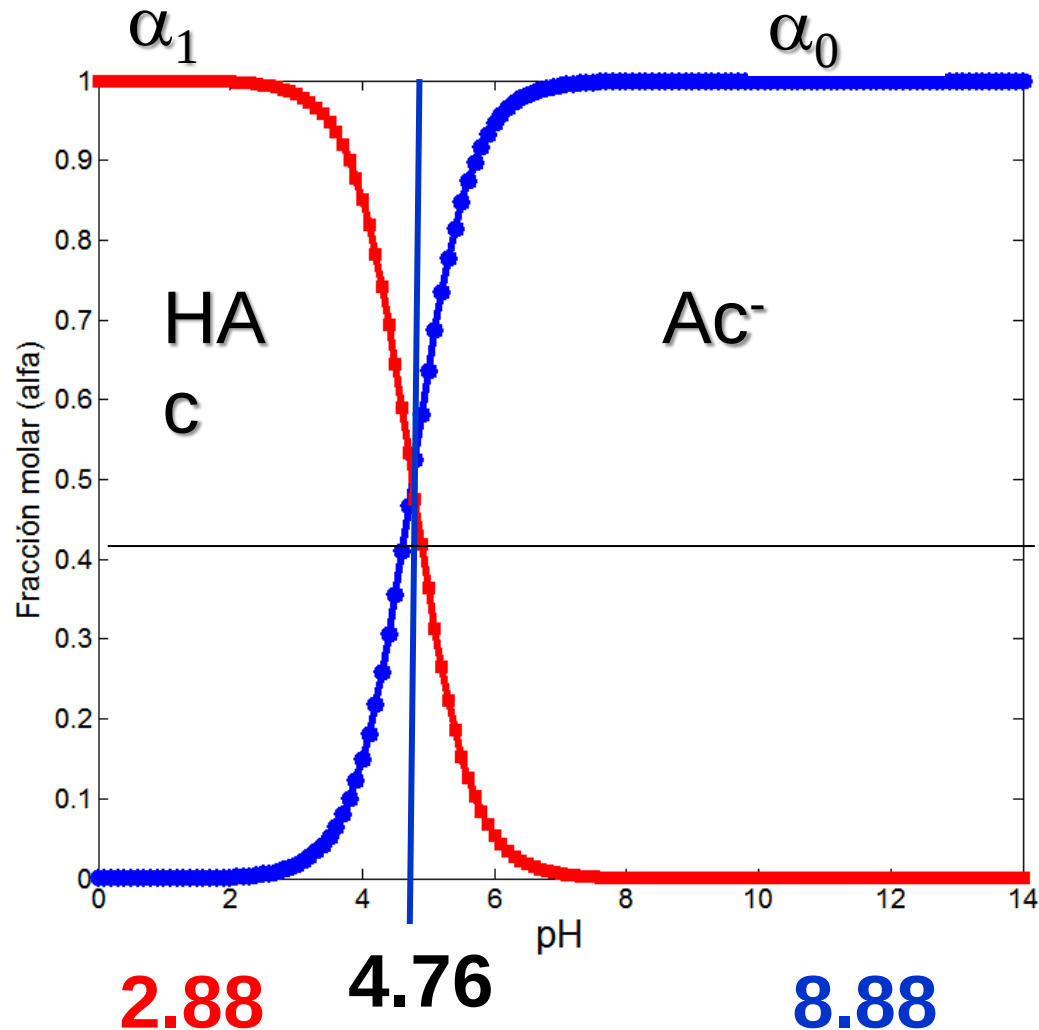
Expresando todo en función del HAc, se calcula α_1 o

α_{HAc}

$$C_f = [\text{HAc}] \left\{ 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right\} = [\text{HAc}] \frac{1}{\alpha_1}$$

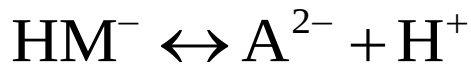
$$\alpha_1 = \frac{[\text{HAc}]}{C_f}$$

Distribución de especies para una solución de HAc 0.1 F



Distribución de especies en función del pH para un ácido diprótico H_2M

- En el transcurso de la valoración de un ácido poliprótico se producen variaciones tanto del pH como de las especies presentes en el sistema.
- Diagrama de distribución de especies - α (fracción molar) vs. pHs



$$K_{a1} = \frac{[HM^-][H^+]}{[H_2M]}$$

$$K_{a2} = \frac{[M^{2-}][H^+]}{[HM^-]}$$

$$C_t = [M^{2-}] + [HM^-] + [H_2M]$$

$$\Sigma \alpha = 1 = \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = \frac{[M^{2-}]}{C_f} + \frac{[HM^-]}{C_f} + \frac{[H_2M]}{C_f}$$

$$\alpha_0 = \frac{[M^{2-}]}{C_f}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HM^-]}{C_f}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2M]}{C_f}$$

$\alpha f_{(pH)}$

Distribución de especies en función del pH para un ácido diprótico H_2M

$$C_f = [M^{2-}] + [HM^-] + [H_2M] = [M^{2-}] + [M^{2-}] \frac{[H^+]}{K_{a2}} + [M^{2-}] \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

$$C_f = [M^{2-}] \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right\} \rightarrow \alpha_0 = \frac{[M^{2-}]}{C_f}$$

$$\frac{1}{\alpha_0} = \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right\}$$

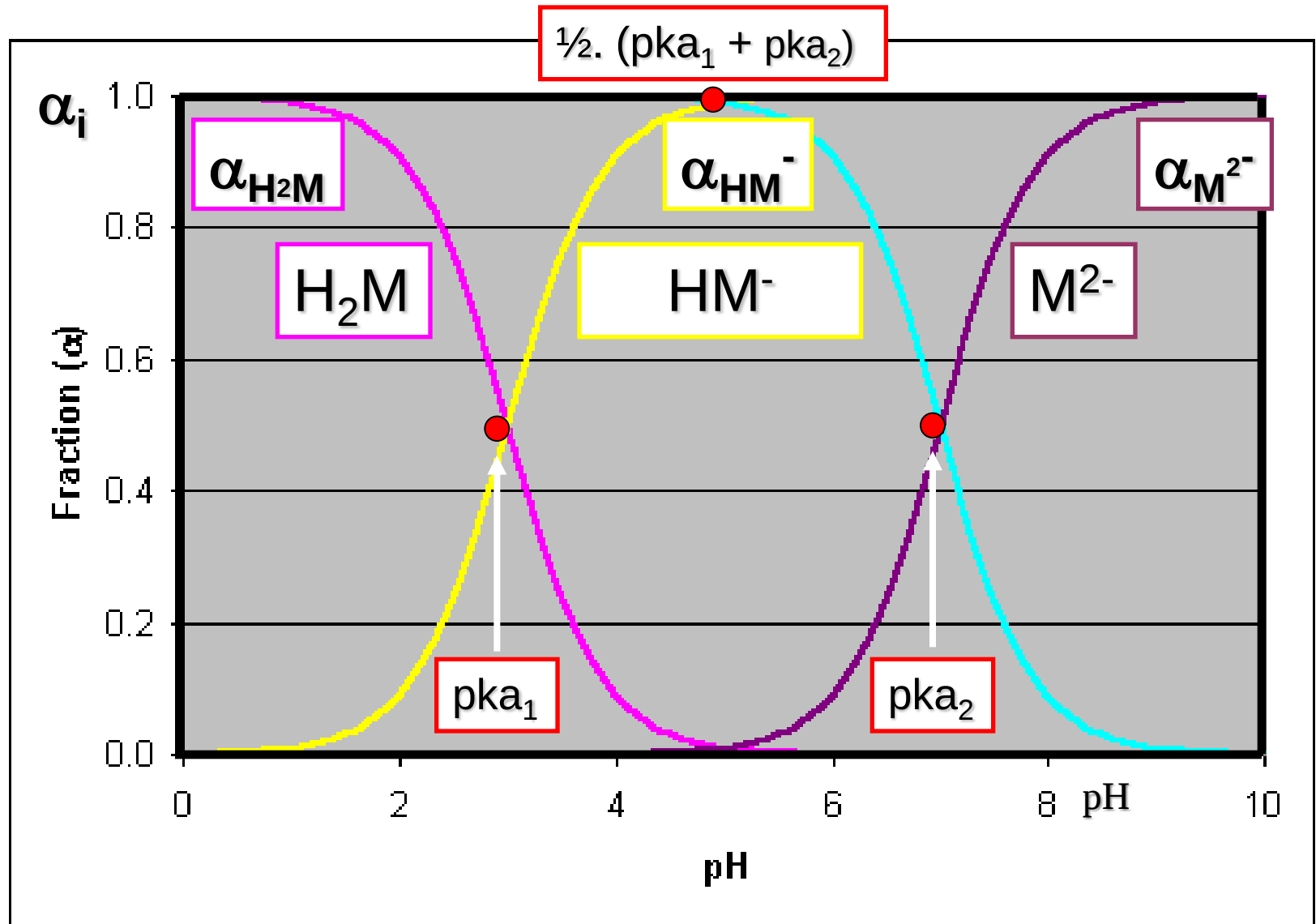
$$\frac{1}{\alpha_1} = \left\{ 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_{a1}} \right\} \quad y \quad \frac{1}{\alpha_2} = \left\{ 1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \right\}$$

Tener cuidado, en el libro Harris se usa la nomenclatura al revés, llamando alfa cero a la fracción molar de la especie que no tiene carga.

¡Llamamos α_0 a la especie sin protones!

Diagrama de distribución de especies en función del pH para el ácido diprótico H_2M

Diagrama de distribución de especies - α (fracción molar) vs. pHs



Repaso: cuantitatividad en la valoración de un AF con una BF

1) Plantear reacción de la valoración $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

2) Plantear la Constante de Equilibrio de la reacción

$$K_{eq} = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$$

3) Verificar la **cuantitatividad** de la valoración

$$K_{\min,99,9\%} = \frac{1}{[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+]} = \frac{1}{\left[0.1 \times \frac{0.1}{100}\right]^2} = 10^8$$

Atención



Conc.



K min

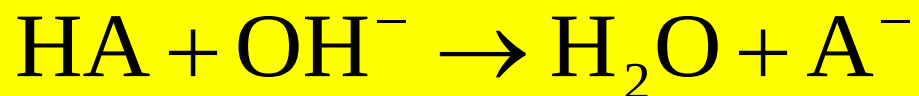


$$K_{eq} > K_{\min 99.9\%}$$

4) Establecer un Error para la Elección del Indicador

Repaso: Cuantitatividad en la valoración de un ad con una BF

1) Plantear reacción de la valoración

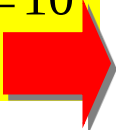


2) Plantear la constante de equilibrio de la reacción

$$K_{eq} = \frac{K_a}{K_w}$$

$$\begin{aligned} \text{Ejemplo: } & 1.75 \times 10^{-5} / 10^{-14} \\ & = 1.75 \times 10^9 \end{aligned}$$

3) Verificar la cuantitatividad de la valoración

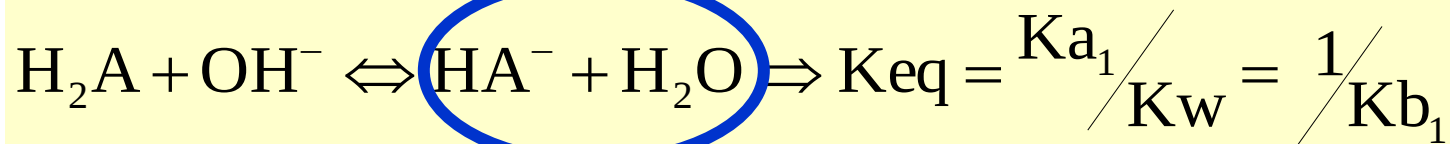
$$K_{\min, 99,9\%} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{OH}^-] \times [\text{AH}]} = \frac{\left[0.1 \times \frac{99.9}{100}\right]}{\left[0.1 \times \frac{0.1}{100}\right]^2} = 10^7$$


$$K_{eq} \geq 10^7 \rightarrow K_a \geq 10^{-7}$$

4) Establecer un error para la elección del indicador

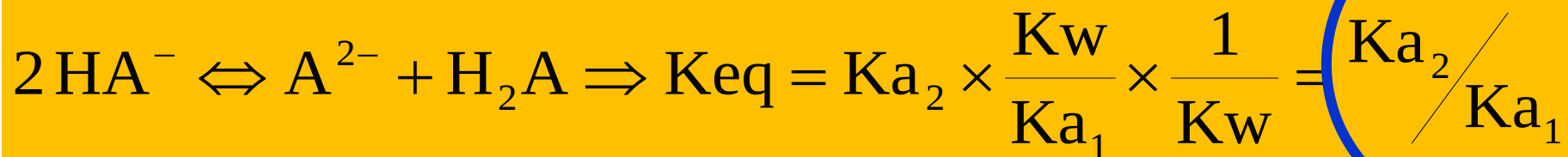
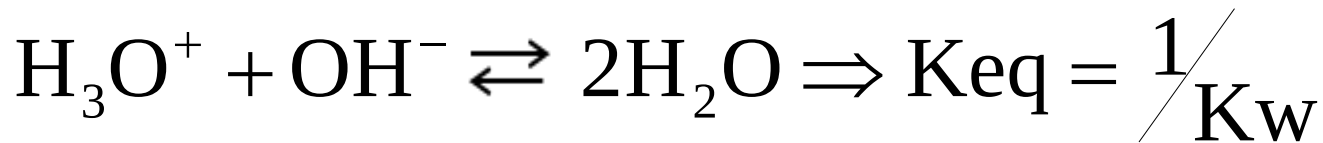
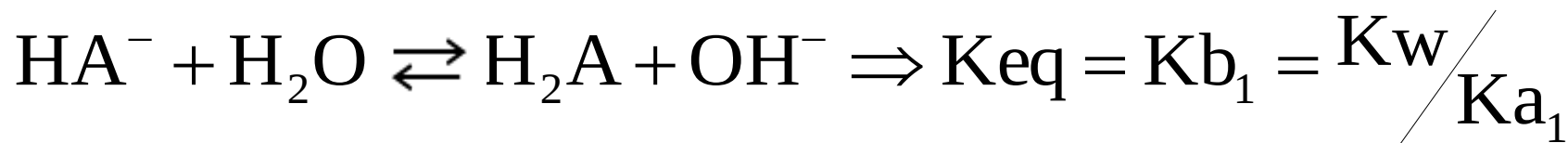
Factibilidad de titulaciones de ácidos polipróticos

Reacción hasta el primer punto de equivalencia

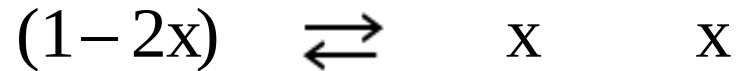
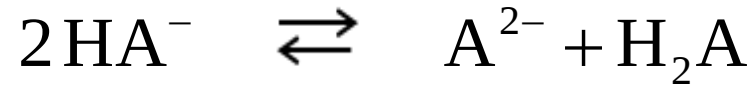


Grado en que la reacción no es completa de esta etapa

Hay tres equilibrios posibles:



Factibilidad de titulaciones de ácidos polipróticos



(Si asignamos : $[\text{HA}^-]=1$ y $[\text{A}^{2-}]=[\text{H}_2\text{A}]=x$)

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{\text{a}_2}}{K_{\text{a}_1}} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]^2} = \frac{x^2}{(1-2x)^2}$$

Si se admite un error del 1 %, entonces x
(producto) quedaría igual a 0.01

Importante: el concepto es al revés de como lo veíamos antes...

$$\Rightarrow \text{Si } x = 0.01 \Rightarrow \frac{K_{\text{a}_2}}{K_{\text{a}_1}} \leq 10^{-4} \text{ o } \frac{K_{\text{a}_1}}{K_{\text{a}_2}} \geq 10^4$$

Factibilidad de titulaciones de ácidos polipróticos

Conclusión

La mínima relación que debe existir entre las constantes de acidez para realizar la titulación cometiendo un error del 1% será:

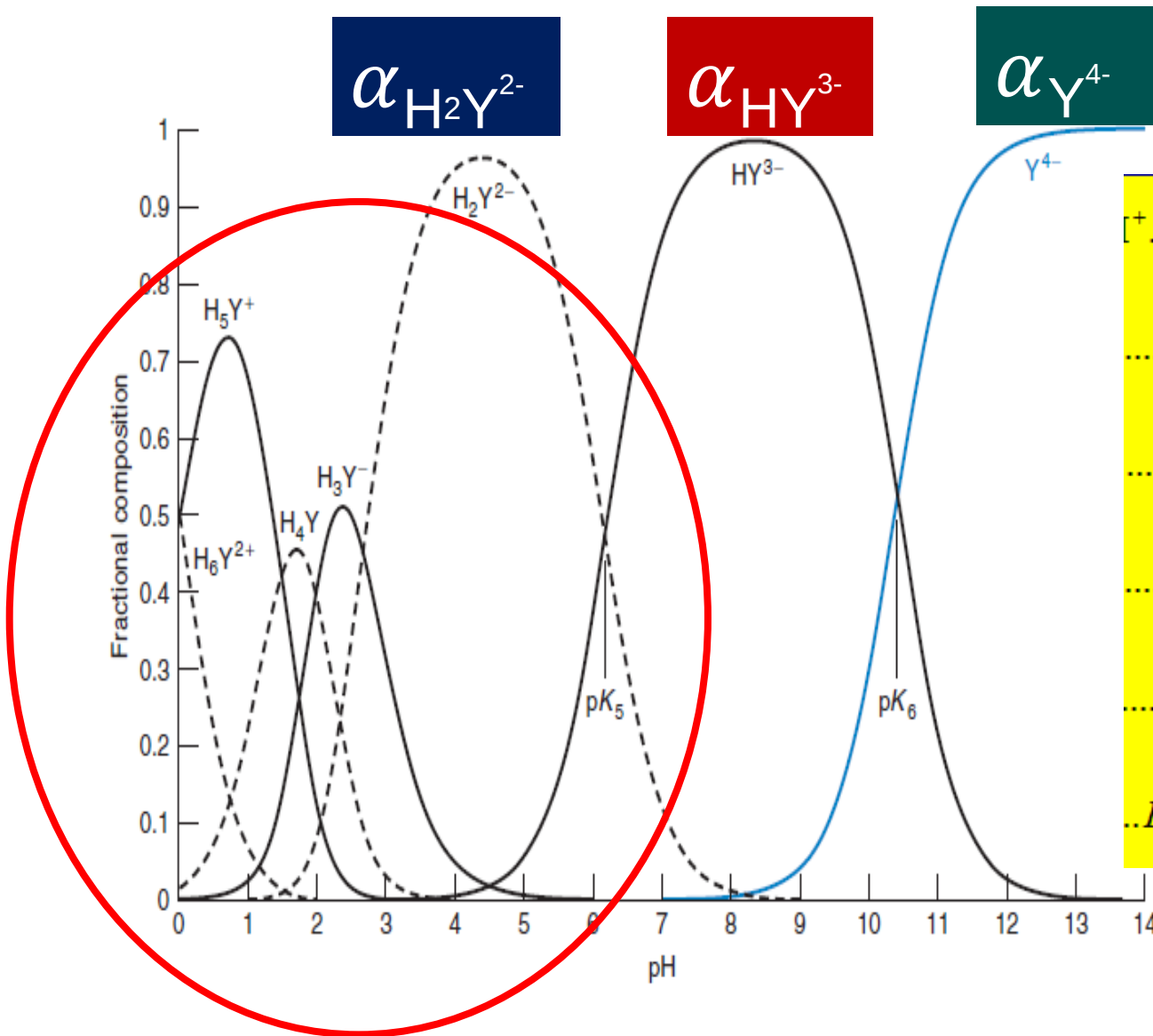
$$K a_1 / K a_2 \geq 10^4$$

y análogamente en el
caso de ácidos
tripróticos (H_3A)

$$K a_2 / K a_3 \geq 10^4$$

EDTA: distribución de especies

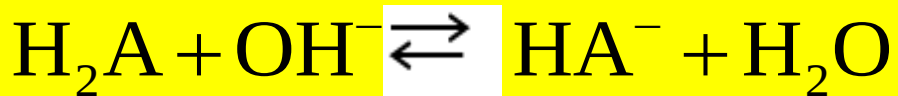
Un caso en el que no se cumple lo anterior



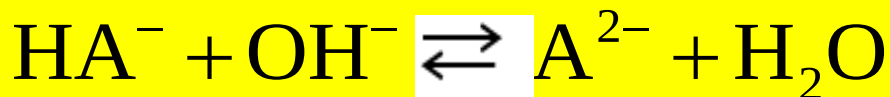
$$\begin{aligned}
 &K_1 = \frac{[H_5Y^+][H^+]}{[H_6Y^{2+}]} = 1.0 \\
 &K_2 = \frac{[H_4Y][H^+]}{[H_5Y^+]} = 0.032 \\
 &K_3 = \frac{[H_3Y^-][H^+]}{[H_4Y]} = 1.0 \times 10^{-2} \\
 &K_2 = \frac{[H_2Y^{2-}][H^+]}{[H_3Y^-]} = 2.0 \times 10^{-3} \\
 &K_3 = \frac{[HY^{3-}][H^+]}{[H_2Y^{2-}]} = 6.9 \times 10^{-7} \\
 &K_4 = \frac{[Y^{4-}][H^+]}{[HY^{3-}]} = 5.5 \times 10^{-11}
 \end{aligned}$$

Curvas de valoración de ácidos polipróticos con bases fuertes

Reacciones de titulación:



$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{\text{a}_1}}{K_{\text{w}}}$$



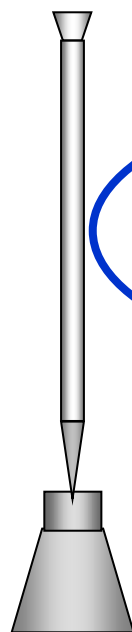
$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{\text{a}_2}}{K_{\text{w}}}$$

Requisito para obtener 2 puntos de equivalencia (recordar que K_{eq} debe ser mayor a 10^7)

1) $K_{\text{a}_1} \geq 10^{-7}$

2) $K_{\text{a}_2} \geq 10^{-7}$

3) $\frac{K_{\text{a}_1}}{K_{\text{a}_2}} \geq 10^4$



0.1000F NaOH

$$V_{\text{eq1}} = 25.00 \pm 0.50_{(\pm 2\%)} \text{ mL}$$

$$V_{\text{eq2}} = 50.00 \pm 0.25_{(\pm 0.5\%)} \text{ mL}$$

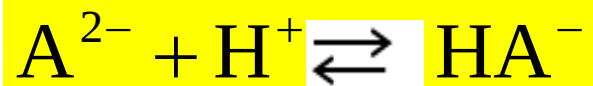
25.00 mL de
0.1000F ác. maleico

$$K_{\text{a}_1}: 1.20 \times 10^{-2}$$

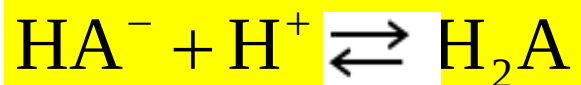
$$K_{\text{a}_2}: 5.96 \times 10^{-7}$$

Curvas de valoración de ácidos polipróticos con bases fuertes

Reacciones de titulación:



$$K_{eq} = \frac{1}{K_{a_2}} = \frac{K_{b_2}}{K_w}$$

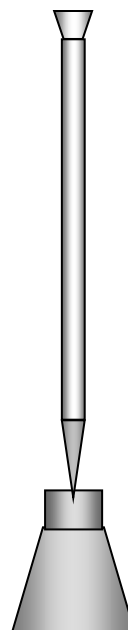


$$K_{eq} = \frac{1}{K_{a_1}} = \frac{K_{b_1}}{K_w}$$

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \geq 10^4$$

$$K_{b_2} \geq 10^{-7}$$

$$K_{b_1} \geq 10^{-7}$$



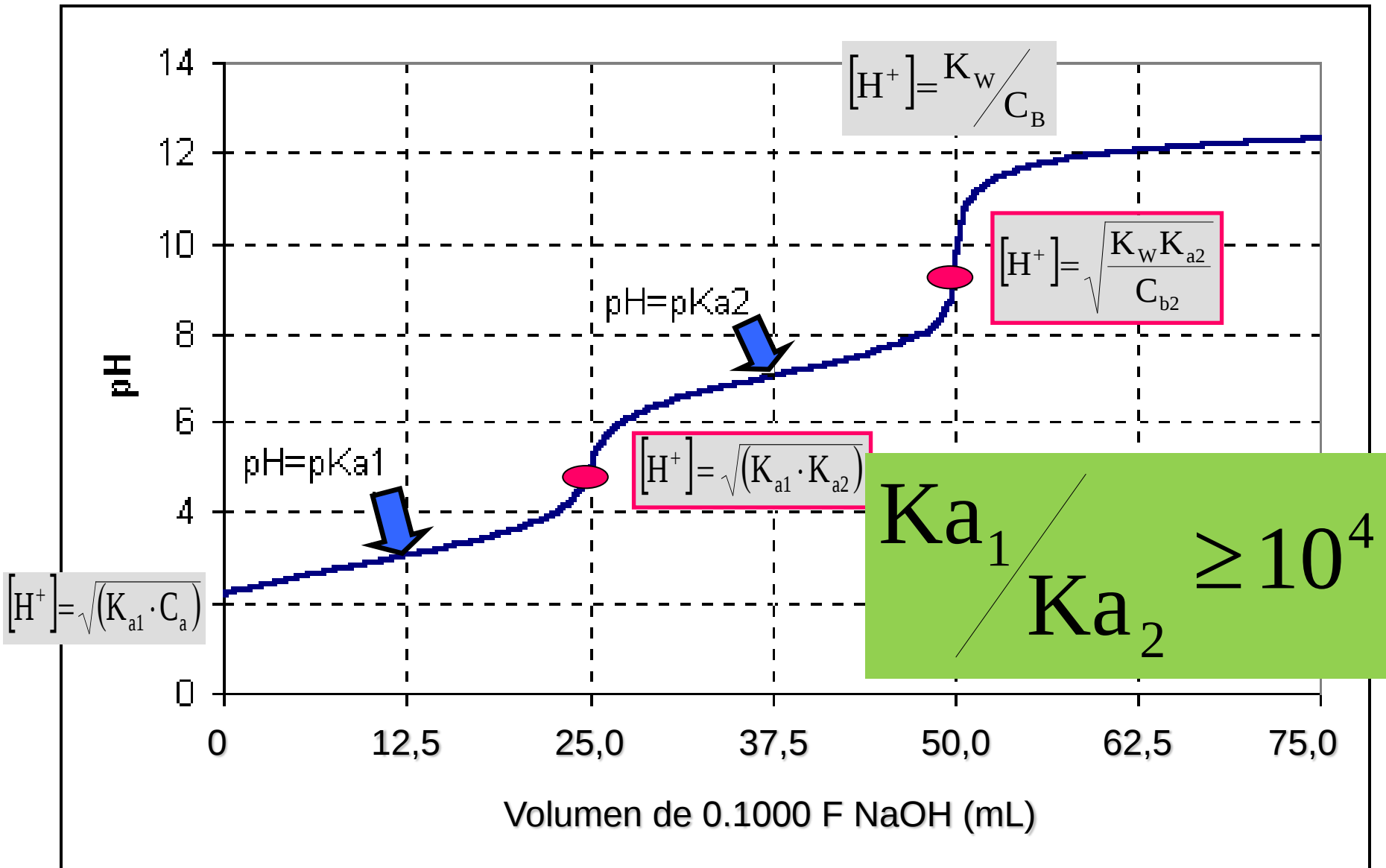
0.1000F HCL

$V_{eq1} = 25.00 \text{ mL}$

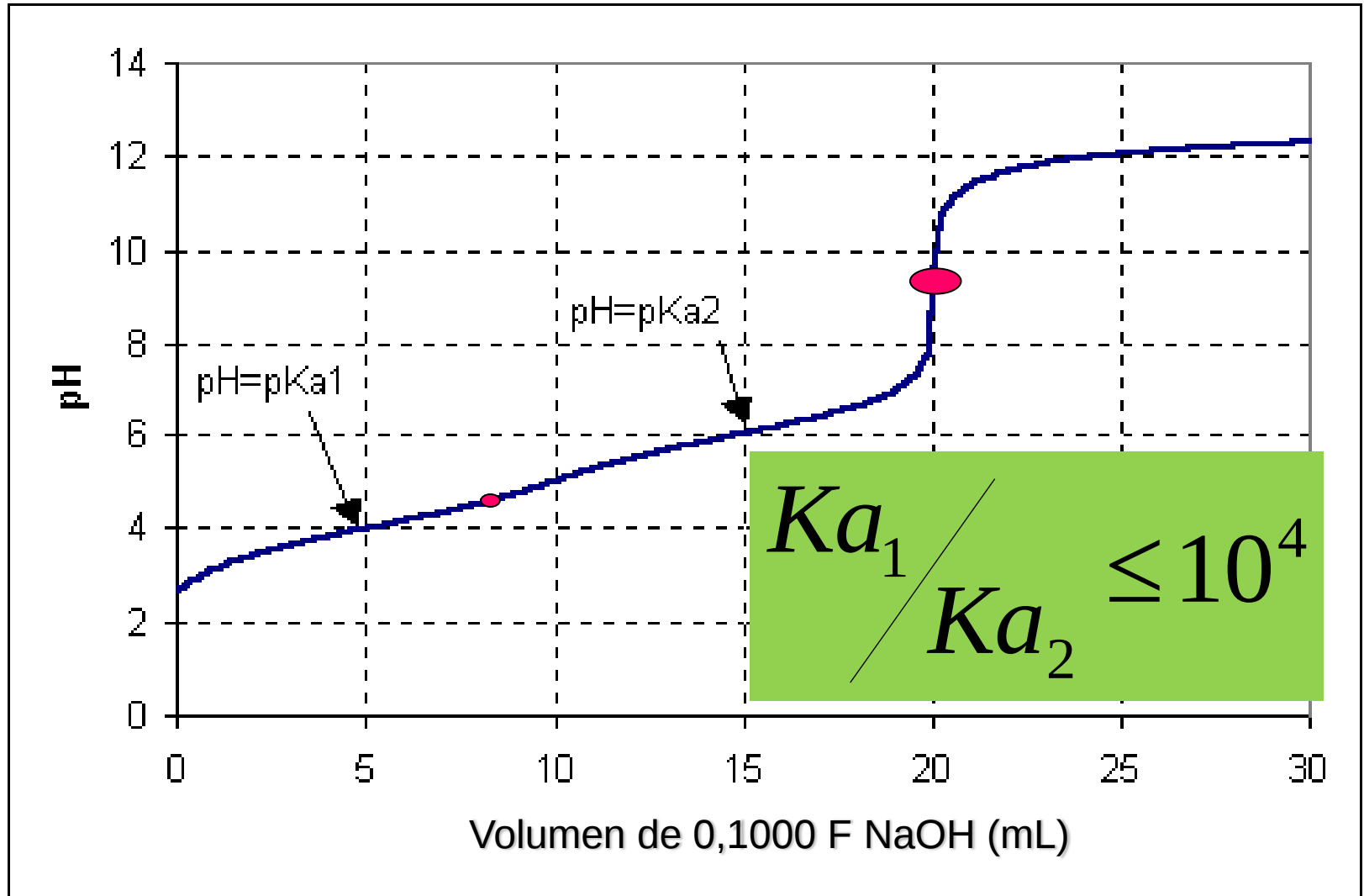
$V_{eq2} = 50.00 \text{ mL}$

25.00 mL de
0.1000F Na_2CO_3
 $K_{a1}: 4.45 \times 10^{-7}$
 $K_{a2}: 4.69 \times 10^{-11}$

Curva de valoración del ácido maleico con NaOH

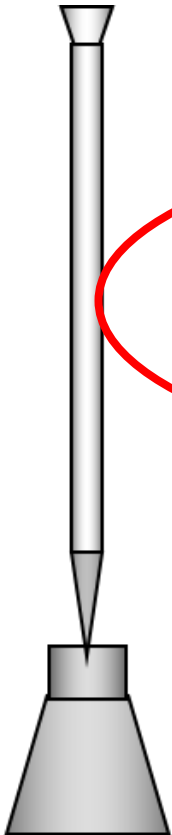


Curva de valoración de un ácido diprótico que no cumple requisito con NaOH



Se titula hasta el **SEGUNDO PUNTO** de EQUIVALENCIA

Especies químicas presentes en diferentes zonas de las curvas de valoración



0.1000F NaOH

$V_{eq1} = 25.00 \pm 0.50_{(\pm 2\%)} \text{ mL}$

$V_{eq2} = 50.00 \pm 0.25_{(\pm 0,5\%)} \text{ mL}$

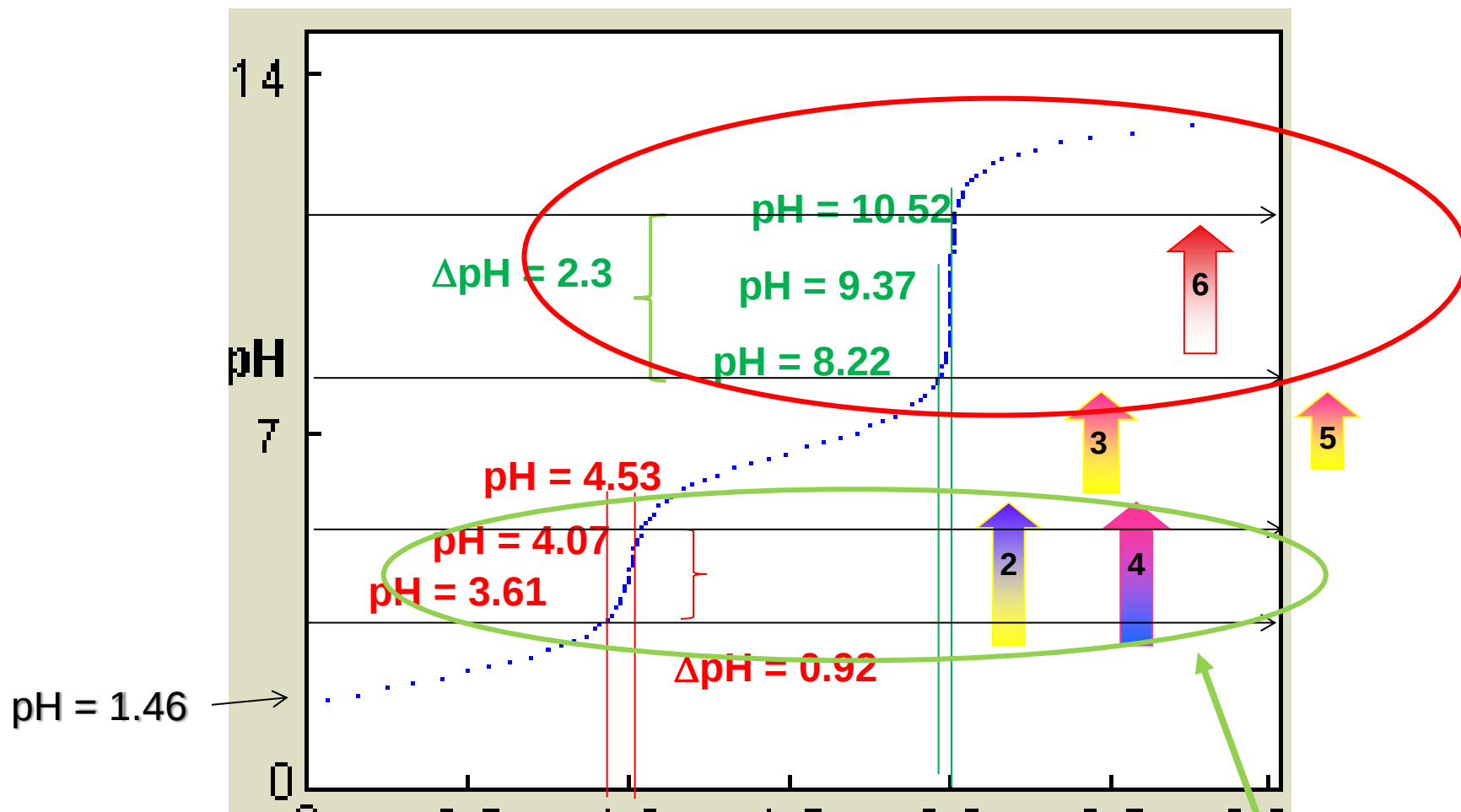
**25.00 mL de
0.1000F ác. maleico
 $K_{a1}: 1.20 \times 10^{-2}$
 $K_{a2}: 5.96 \times 10^{-7}$**

Recordar: BALANCE DE MASA

¿Como se calculan los puntos?

Especies químicas presentes en diferentes zonas de las curvas de valoración

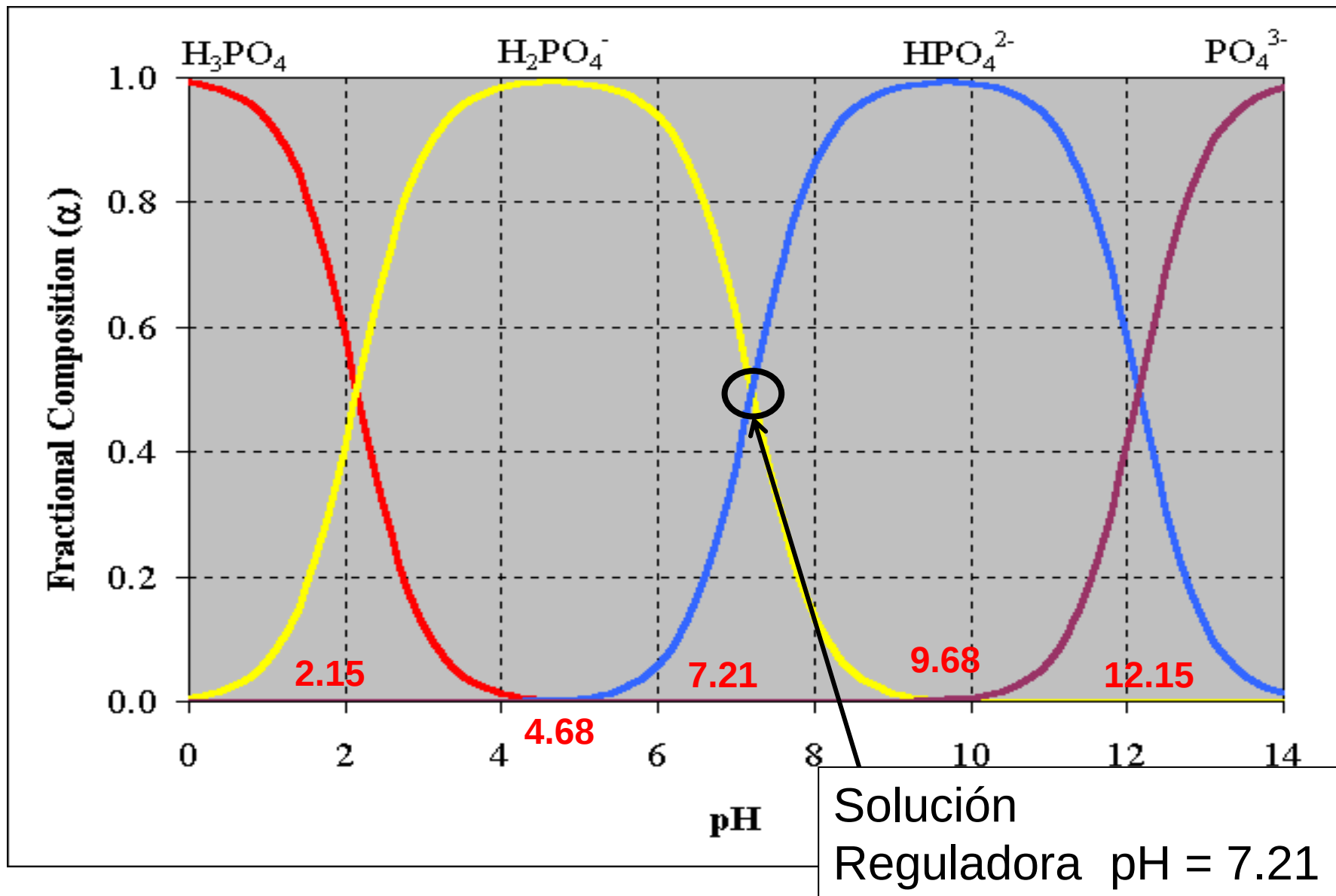
Tipo de Titulación	Inicio	Antes	Punto de Equivalencia (1º PE)	Después
V alícuota (ml) 25.00	V titulante = 0.00	VE – Er₁ % =24.50	VE (1)	VE+Er₁ % =25.50
H₂M Base Fuerte	a.d $[H^+] = \sqrt{(K_{a1} \cdot C_a)}$	SR1 $[H^+] = K_{a1} \cdot \frac{C_a}{C_{b1}}$	Anfolito $[H^+] = \sqrt{(K_{a1} \cdot K_{a2})}$	SR2 $[H^+] = K_{a2} \cdot \frac{C_{b1}}{C_{b2}}$
pH	1.46	3.61	4.07	4.53
	V tit. = 37.50	VE – Er₂ % = 49.75	VE (2)	VE+Er₂ % =50.25
H₂M Base Fuerte	SR2 $[H^+] = K_{a2}$	SR2 $[H^+] = K_{a2} \cdot \frac{C_{b1}}{C_{b2}}$	Sal básica $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{a2}}{C_{b2}}}$	BF en exc $[H^+] = \frac{K_w}{C_B}$
pH	6.22	8.22	9.37	10.52



2 – Azul de bromofenol (3,0 - 4,6)	x
3 – Alizarina (5,5 – 6,8)	x
4 – Rojo congo (3,0 – 5,0)	x
5 – Rojo neutro (6,8 – 8,0)	x
6 – Fenolftaleina (8,3 – 10,0)	SI

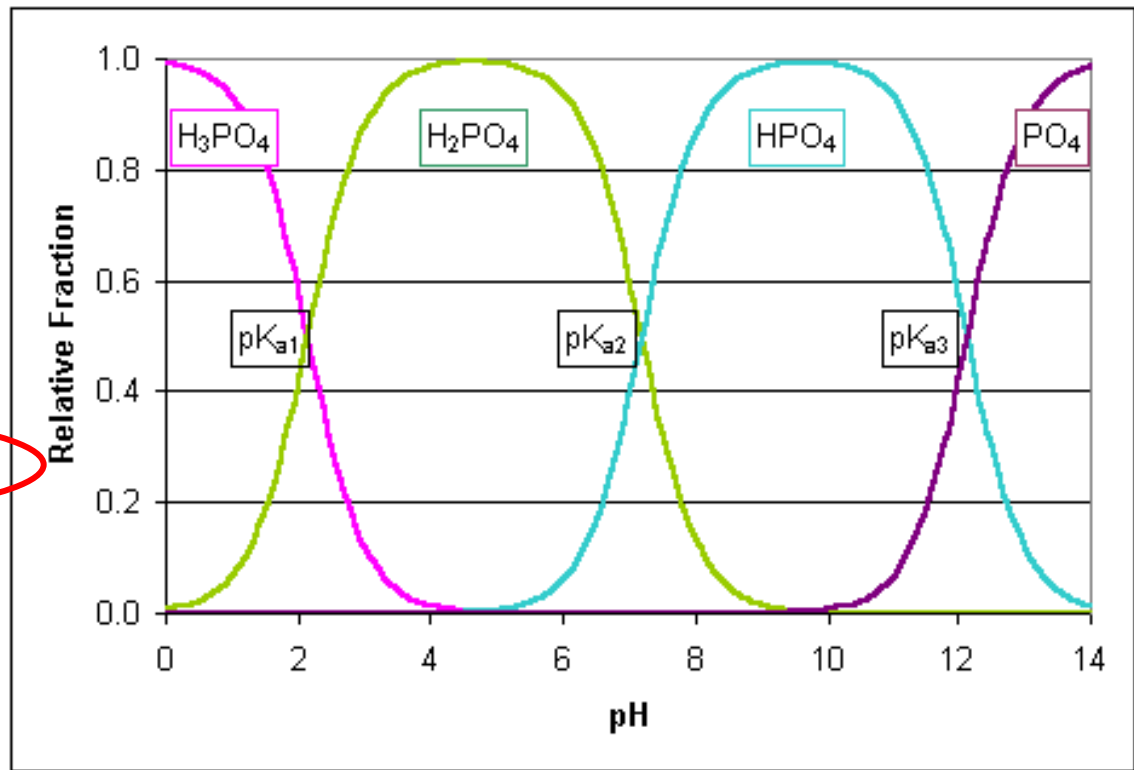
Salto muy
pequeño, pese a
que el error es 4
veces mayor!!

Distribución de especies en función del pH para el ácido fosfórico



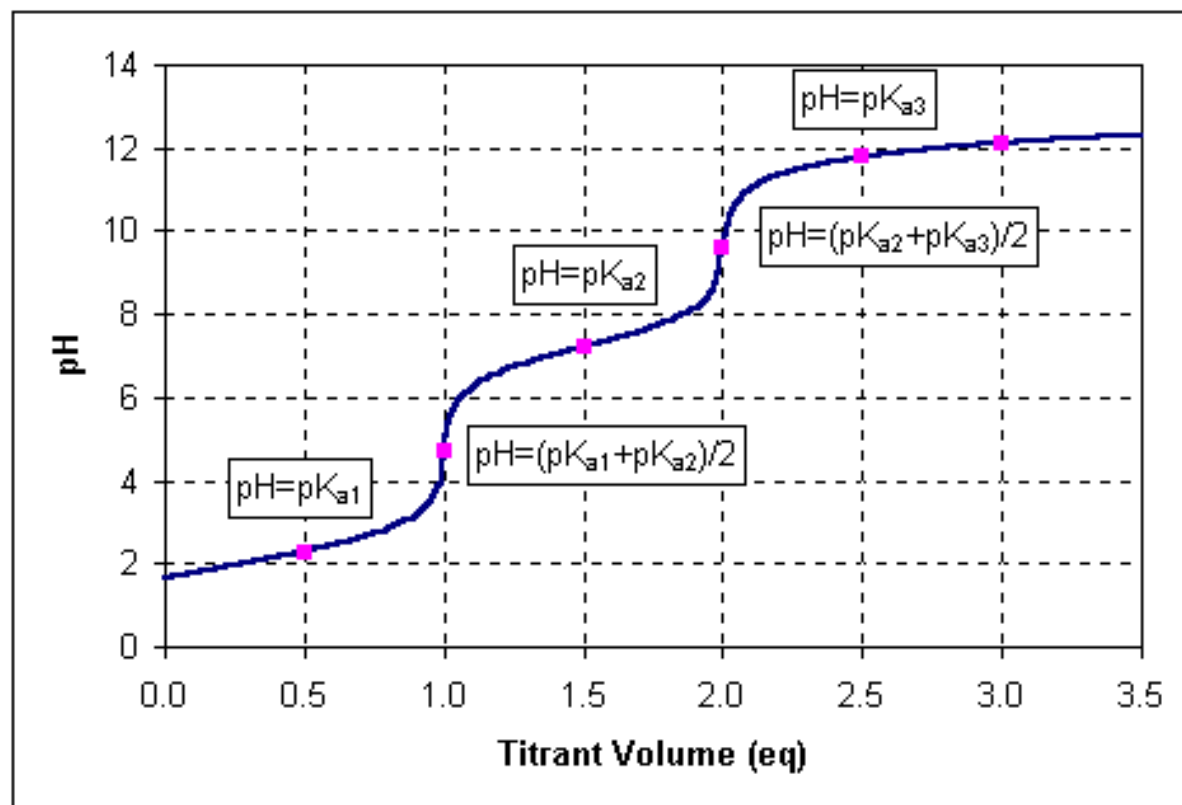
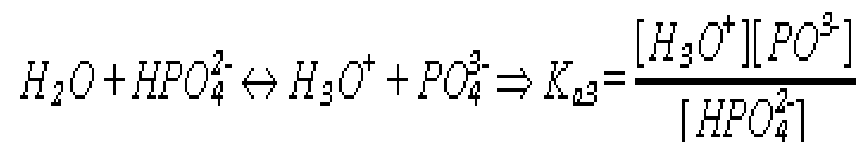
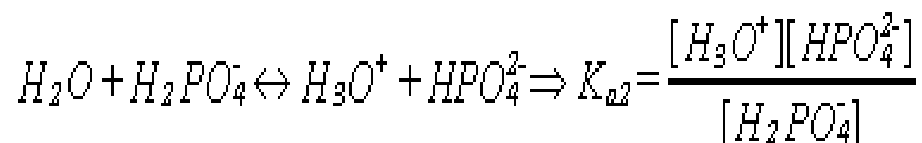
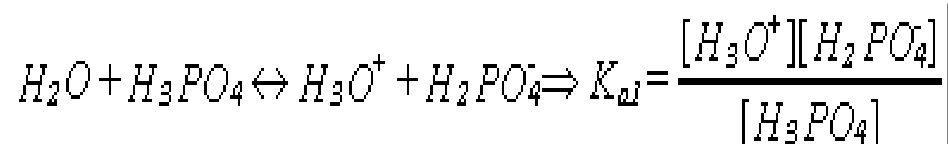
Curvas de valoración del ácido fosfórico con NaOH

✓ $K_{a1} = 7.11 \cdot 10^{-3}$
✓ $K_{a2} = 6.32 \cdot 10^{-8}$
✓ $K_{a3} = 7.10 \cdot 10^{-13}$

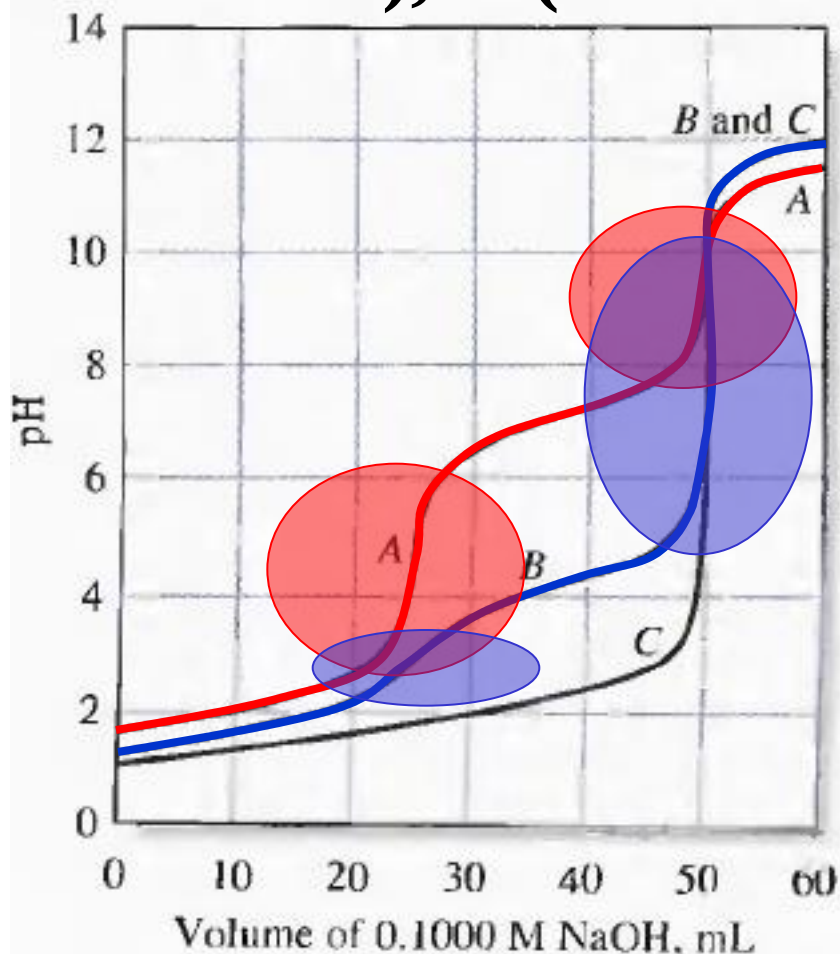


El uso de α sirve para calcular las cocentraciones relativas a cada pH

Curvas de valoración del ácido fosfórico con NaOH



Comparación de curvas de titulación: A (ác. fosfórico), B (ác. oxálico) y C (ác. sulfúrico)



A: Ác. fosfórico:

- ✓ $K_{a1} = 7.11 \cdot 10^{-3}$
- ✓ $K_{a2} = 6.32 \cdot 10^{-8}$
- ✓ $K_{a3} = 7.10 \cdot 10^{-13}$

B: Ác. oxálico:

- ✓ $K_{a1} = 5.6 \cdot 10^{-2}$
- ✓ $K_{a2} = 5.4 \cdot 10^{-5}$

C: Ác. sulfúrico:

- ✓ $K_{a1} = \uparrow$
- ✓ $K_{a2} = 1.0 \cdot 10^{-2}$

AnalyticalChem

CLASSIC METHODS OF ANALYSIS

3
14

Titrations of Polyprotic Acids

Fosfórico

Part 3

← SCREENS →

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10
11	12	13	14	15
16	17	18	19	20

Contents

Exit

NAVIGATION

Periodic Table

Molar Mass Calculator

Molarity Calculator

Molecular Models

Plotting Tool

TOOLS

Acid Type

☐ Monoprotic

☐ Diprotic

☒ Triprotic

K_{a1}

K_{a2}

K_{a3}

Calculate

$H_3A \alpha_0 = 0.066807$
 $A^{2-} \alpha_2 = 0.000112$

$H_2A^- \alpha_1 = 0.933081$
 $A^{3-} \alpha_3 = 0.000000$

SIMULATION

QUESTION 1 OF 9

Choose the monoprotic acid and set the value of K_{a1} to $1e-4$. Click **Calculate** and examine the titration curve.

How many equivalence point inflections are observed?

ANSWER

Enter a response, then Submit.

Submit

EXERCISE

“Fundamentos de Química Analítica”, Skoog, West, Holler, Crouch (8va Ed. 2005),
CD con simulaciones y tutoriales

Acid Type

- ☐ Monoprotic
☒ Diprotic
☐ Triprotic

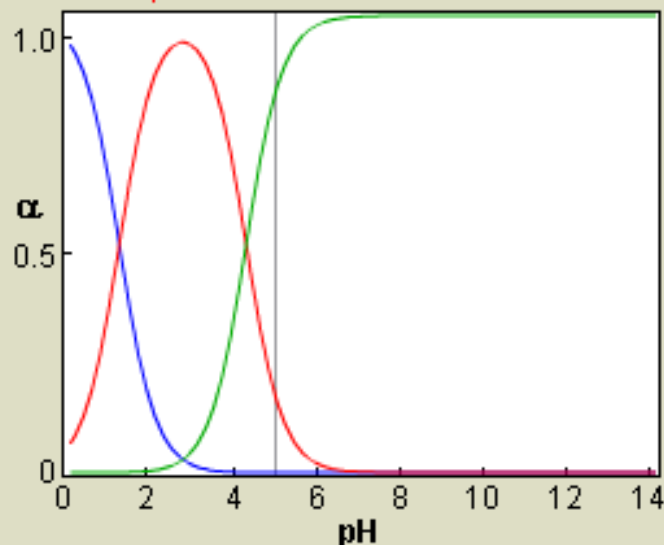
K_{a1}

K_{a2}

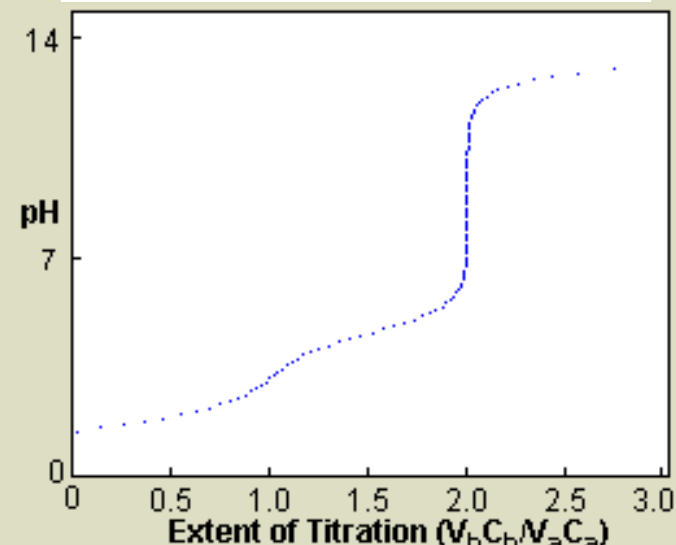
Calculate

$$H_2A \quad \alpha_0 = 0.000028 \quad A^{2-} \quad \alpha_2 = 0.843726$$

$$HA^- \quad \alpha_1 = 0.156246$$



Oxálico



Acid Type

- ☐ Monoprotic
☒ Diprotic
☐ Triprotic

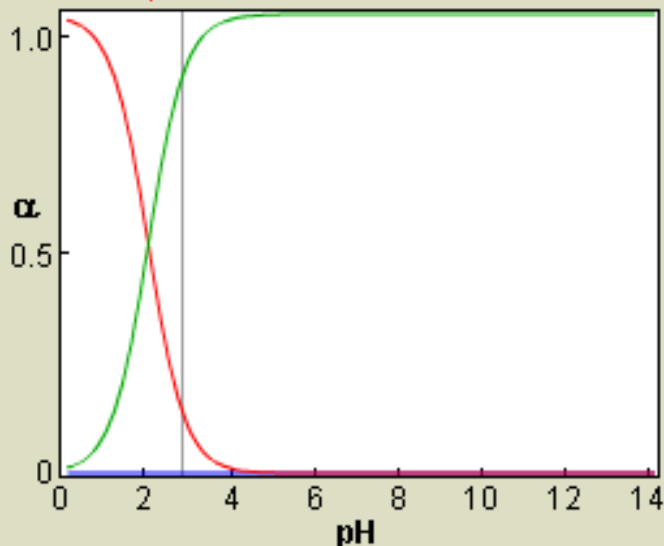
K_{a1}

K_{a2}

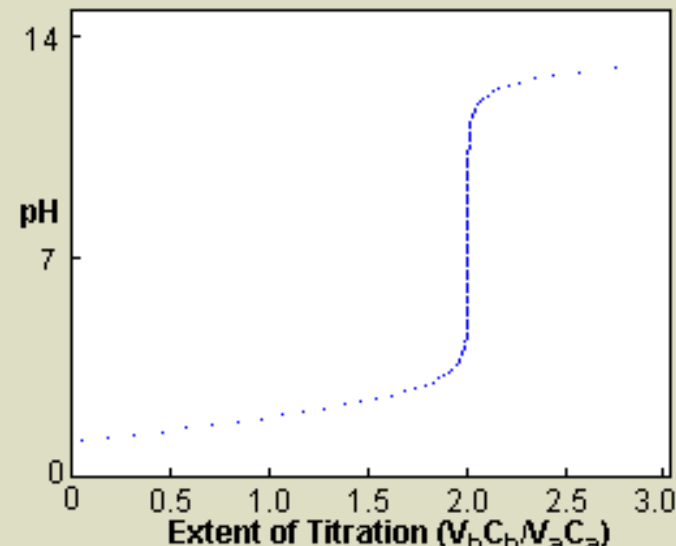
Calculate

$$H_2A \quad \alpha_0 = 0.000000 \quad A^{2-} \quad \alpha_2 = 0.863193$$

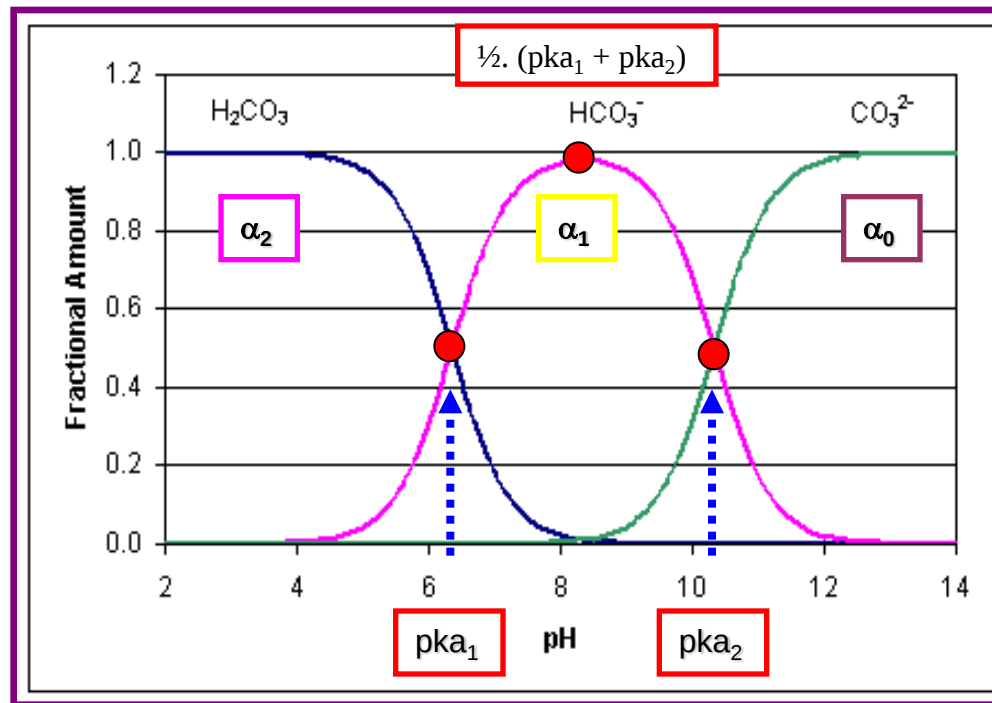
$$HA^- \quad \alpha_1 = 0.136807$$



Sulfúrico



Distribución de especies en función del pH para el ácido carbónico

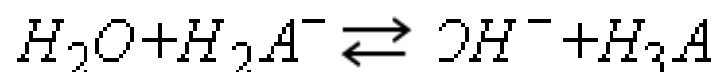
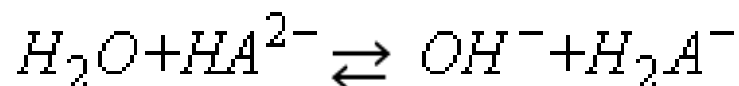


$$\alpha_{H_2CO_3} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} = \frac{[H_2CO_3]}{total\ CO_2(aq)}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[H^+]K_{a1}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} = \frac{[HCO_3^-]}{total\ CO_2(aq)}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{total\ CO_2(aq)}$$

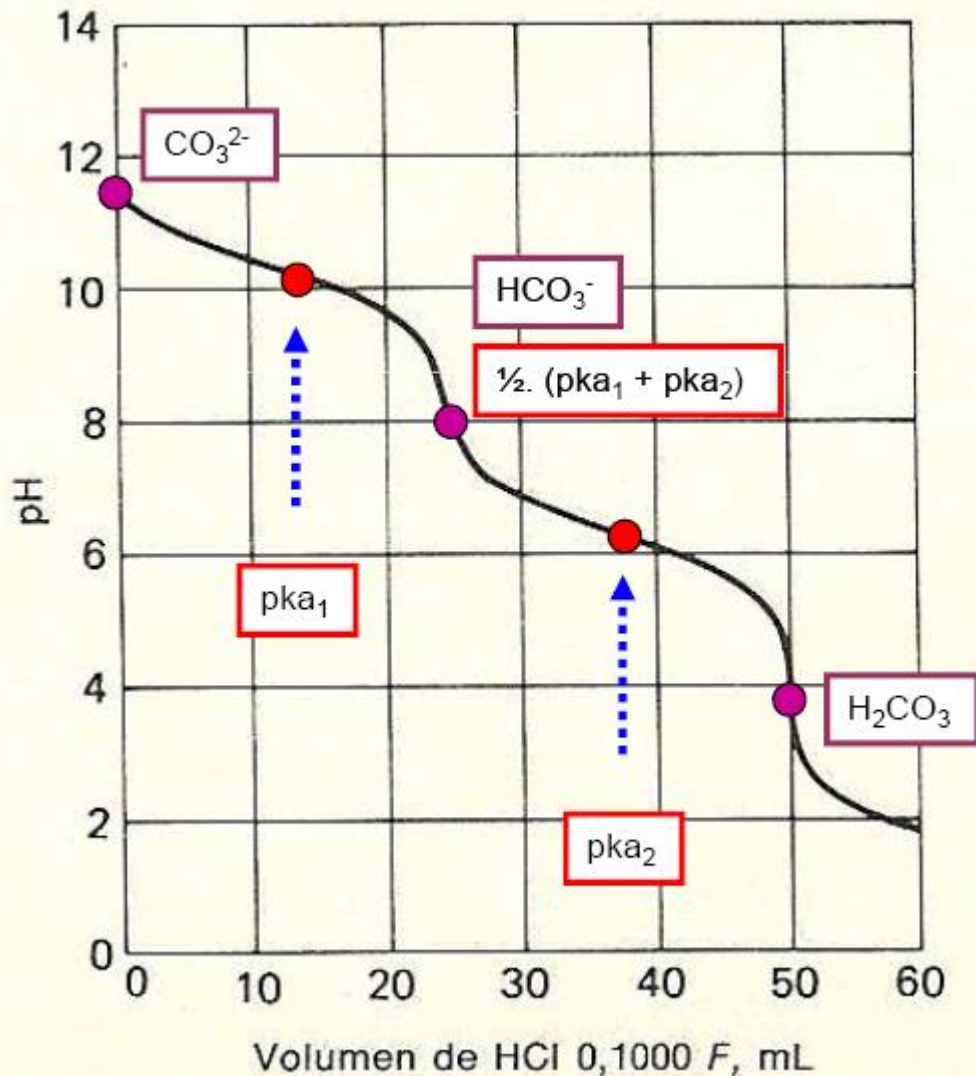
Curvas de valoración de una base polifuncional con HCL



$$K_{b1} = \frac{[OH^-][HA^{2-}]}{[A^{3-}]} \quad K_{b2} = \frac{[OH^-][H_2A^-]}{[HA^{2-}]} \quad K_{b3} = \frac{[OH^-][H_3A]}{[H_2A^-]}$$

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}} \quad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a2}} \quad K_{b3} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

Curva para la valoración de 25.00 mL de Na_2CO_3 0.1000 F con HCl 0.1000 F



$$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$$

$$K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$$

$$K_{b1} = K_w / K_{a2} = 2.1 \times 10^{-4}$$

$$K_{b2} = K_w / K_{a1} = 2.2 \times 10^{-8}$$

pH Titrations of Polyfunctional Bases

Part 3

← SCREENS →

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10
11	12	13	14	15
16	17	18	19	20

Contents

Exit

NAVIGATION

Periodic Table

Molar Mass
Calculator

Molarity Calculator

Molecular Models

Plotting Tool

TOOLS

SIMULATION

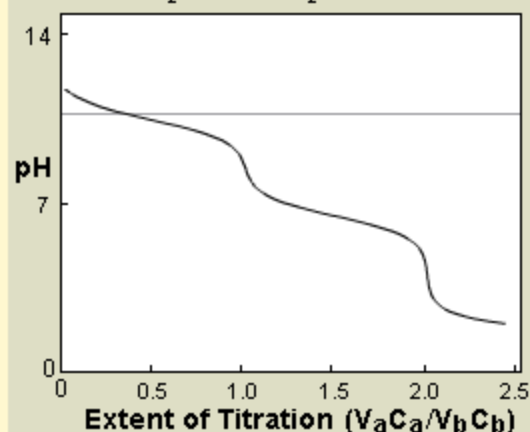
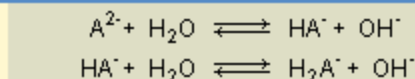
$$K_{b1} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]}$$

$$K_{b2} = \frac{[H_2A^-][OH^-]}{[HA^-]}$$

$$K_{b1} \quad 2.1e-4$$

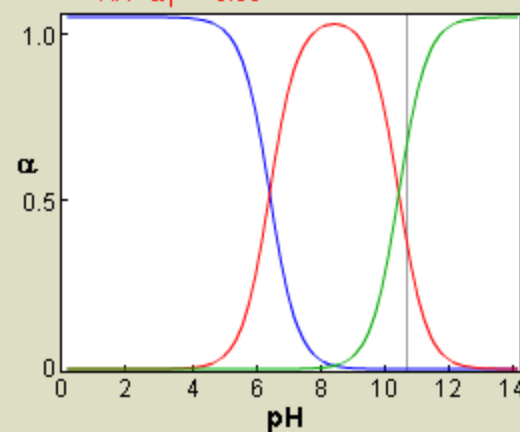
$$K_{b2} \quad 2.2e-8$$

Calculate



$$H_2A \quad \alpha_0 = 0.00 \quad A^{2-} \quad \alpha_2 = 1.00$$

$$HA^- \quad \alpha_1 = 0.00$$



INTRODUCTION

This module explores the solution composition and resulting pH curve for the titration of a diprotic weak base using a strong acid titrant. To use the simulation, enter values for the two base hydrolysis reactions, K_{b1} and K_{b2} , and press **Calculate**. A titration curve will be drawn, as will α -plots for the three principal solution species, A^{2-} , HA^- , and H_2A . α -values can be observed by moving the mouse over the α -plot.

Continue ►

EXERCISE

Diseño de solución reguladora (SR)

•Requisitos:

- ✓ pH
- ✓ Volumen de la SR a preparar
- ✓ Concentración formal de la SR

$$C_{SR} = [AH] + [A^-]$$

•Elección del par ácido/base conjugado

- ✓ El pH de la SR a preparar debe encontrarse dentro de la zona:

$$pK_a \pm 1$$

- ✓ Esto asegura que la Efectividad esté comprendida entre:

$$\text{Efectividad debe variar entre } \approx \frac{10}{1} \text{ a } \frac{1}{10}$$

- Cálculo de las Concentraciones de $[AH]$ y $[A^-]$ para lograr pH deseado y C_{SR} .

(se verá en detalle en trabajo práctico)

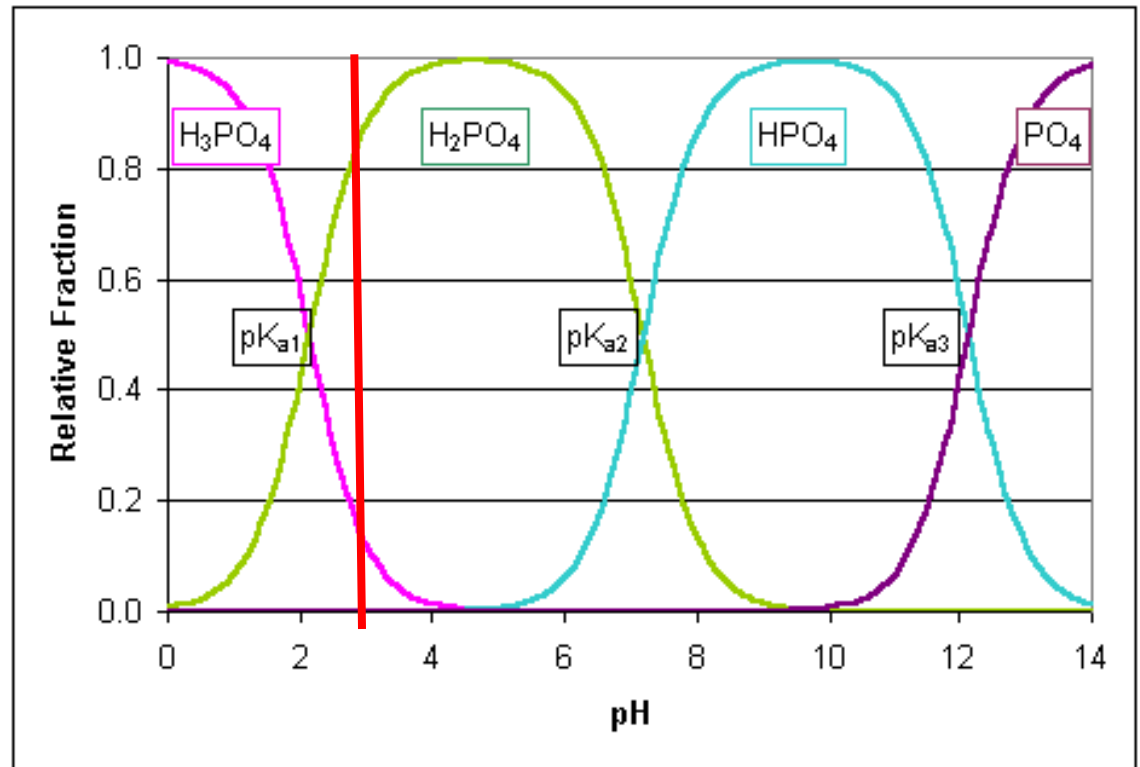
Diseño de una solución reguladora

- 1. Identificar pH** usando la curva de distribución de especies.
- 2. Entender la diferencia** entre prepararla a partir de:
 - a) ácido o la base conjugada más agregado de base o ácido fuerte, o
 - b) de las sales correspondientes.
- 3. Hacer el cálculo** de cantidades necesarias en cada caso para llegar al pH y C_f deseados.

Ejemplo:

Volumen = 250.0 mL, F = 0.100 F y pH = 3.0

- ✓ $K_{a1} = 7.11 \cdot 10^{-3}$
- ✓ $K_{a2} = 6.32 \cdot 10^{-8}$
- ✓ $K_{a3} = 7.10 \cdot 10^{-13}$



Se elige el par $H_3PO_4/H_2PO_4^-$

Pero, ¿cómo se prepara si se parte de ácido o ambas sales?

Diseño de una solución reguladora

•Causas de Errores (pH teórico vs pH real)

- ✓ Valor K_a erróneo
- ✓ Simplificación en los cálculos de H^+
- ✓ Ecuación Debye Hückel cálculos erróneos de γ por $\uparrow \mu$

$$\log \gamma_i = -0.509 Z_i^2 \sqrt{\mu}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$$a_{H^+} = K_a \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} = K_a \frac{[HA] \gamma_{HA}}{[A^-] \gamma_{A^-}}$$

•Preparación de la SR

- ✓ Antes de enrasar, hacer ajuste al pH deseado adicionando un AF o una BF frente a la lectura de un pHmetro previamente calibrado con SR Patrón o estandar

Titulación en disolventes no acuosos

Titulaciones ácido-básicas en disolventes no acuosos

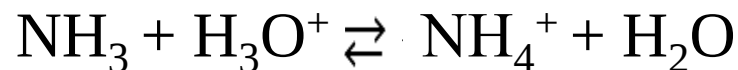
Razones para su aplicación:

- Reactivos o productos insolubles en agua.
- Reactivos o productos que reaccionan con el agua.
- Para un analito que es un ácido o una base **demasiado débil** para su titulación en agua (K_a o $K_b < 10^{-7}$).

Podrán titularse **ácidos débiles con Bases Fuertes en disolventes “más básicos que el agua”** y análogamente **bases débiles con Ácidos Fuertes en disolventes “más ácidos que el agua”**

Titulaciones ácido-básicas en disolventes no acuosos

En agua:



En ácido acético: $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COOH}$

Al ser el ácido acético **más ácido que el agua**, hace que el NH_3 actúe o se **comporte como una base mas fuerte** y en consecuencia la reacción de titulación se encontrará más desplazada a la derecha.

Cuantitatividad de una reacción ácido-base en disolvente no acuoso

La cuantitatividad en el punto de equivalencia depende de:

1. Constante de disociación del soluto en el DISOLVENTE (K_a^* o K_b^*)

2. Constante de autoprotolisis del DISOLVENTE (K_{auto})

➤ Representa al equilibrio donde una molécula del disolvente funciona como ácido y otra molécula como base

3. Constante dieléctrica (D) del DISOLVENTE

Elección de un disolvente en titulaciones acido-básicas

Se debe considerar:

1. La solubilidad del soluto a titular en dicho disolvente

2. la constante de autoprotolisis del disolvente (K_{auto})

Cuanto menor sea su valor mayor será la cuantitatividad de la reacción del soluto con el titulante:

Cuando titulamos bases débiles con AF:

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_b^*}{K_{\text{auto}}}$$

Cuando titulamos ácidos débiles con BF:

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_a^*}{K_{\text{auto}}}$$

3. La constante dieléctrica (D)

Cuanto mayor sea su valor, mayor será el grado de cuantitatividad de la reacción en el punto de equivalencia (**en el caso de solutos no cargados**).

Ejemplo

Analizar la factibilidad ($K_{\min}=10^7$) y de titulación del analito HA^+ en **medio acuoso** y en **metanol** con una base fuerte (NaOH 0.1000 F en a- medio acuoso y metóxido de litio 0.1000 F en metanol). Calcular las K_{eq} en ambos disolventes y analizar la influencia de D del medio. Datos:

Disolvente	K_a	K_{auto}	D
Agua	10^{-8}	10^{-14}	78.5
Metanol	10^{-9}	2×10^{-17}	32.6

$$K_{\min} \approx 10^7$$

Reacción en medio acuoso: $HA^+ + OH^- \rightarrow HA + H_2O$

$$K_{eq} = K_a/K_w = 10^6 \quad \text{NO CUANTITATIVA}$$

Reacción en medio metanólico: $HA^+ + CH_3O^- \rightarrow HA + CH_3OH$

$$K_{eq} = K_a^*/K_{auto} = 10^{-9} / 2 \cdot 10^{-17} = 2 \cdot 10^7 \quad \text{CUANTITATIVA}$$

CONCLUSION: La reacción se favorece en medio metanólico debido a que la constante dieléctrica, aún siendo mas baja que la del agua, no influye ya que no hay separación de cargas por tratarse de un soluto cargado.