

Gráfica teórica de titulación.

Aplicación de la derivación numérica en
un tema de Química Analítica.
Lic Catalina Inés A. de Aguirre.

Titulación ácido-base

- Puede realizarse:
 - Utilizando indicadores.
 - Usando un pHmetro.



-
- Cuando se usan indicadores, se obtiene un único dato: ***el punto final***. El cual define el volumen de la solución titulante utilizada.
 - Con ese dato obtenido experimentalmente, puede calcularse la concentración o la masa de la sustancia titulada.
 - Utilizando este procedimiento, no se pueden obtener gráficas de titulación.

Gráfica de una titulación

- Puede obtenerse
 - De manera **experimental**, a partir de datos obtenidos de una titulación potenciométrica (usando un pHmetro).
 - De manera **teórica**, utilizando datos hipotéticos, pero que son factibles de obtener de manera experimental.

Gráfica teórica de titulación de un ácido fuerte con una base fuerte

- Como ejemplo se menciona la titulación de 50 ml de HCl 0.07 M, utilizando una solución de NaOH 0.08 M.
- La situación que se plantea de manera teórica, debe responder en cada detalle a la situación real que podría darse en un experimento real.

-
- El volumen conocido de la solución de HCl se coloca en el recipiente de titulación (beaker o erlenmeyer) y la solución de NaOH, cuyo volumen se desea determinar, en una bureta.
 - El cálculo consiste en determinar el pH de la solución contenida en el recipiente de titulación, después de agregar volúmenes controlados del NaOH que está en la bureta.

-
- Para efectos de hacer los cálculos pertinentes, la titulación consta de 4 diferentes momentos, cada uno de los cuales implica una situación diferente a las otras.
 - Inicio
 - Antes del punto de equivalencia
 - En el punto de equivalencia
 - Después del punto de equivalencia

-
- Se pretende hacer una gráfica de pH vrs volumen agregado de NaOH.
 - Para elaborar la curva teórica de titulación es necesario saber por adelantado, cual es el volumen de NaOH que corresponde al punto de equivalencia, porque alrededor de ese dato es donde se dan los cambios bruscos de pH durante la titulación.

- El procedimiento comienza por determinar el volumen de NaOH que corresponde al punto de equivalencia.
- A partir de la fórmula:

$$V_a C_a = V_b C_b$$

- Se despeja el volumen de la base

$$V_b = \frac{V_a C_a}{C_b}$$

- Para el ejemplo planteado, se desconoce el volumen de NaOH que corresponde al punto de equivalencia, por lo que se despeja de la ecuación.
- Este volumen es: 43.75 mililitros.

$$V_a = 50ml$$

$$C_a = 0.07M$$

$$V_b = ?$$

$$C_b = 0.08M$$

$$V_b = \frac{V_a C_a}{C_b}$$

$$V_b = \frac{(50)(0.07)}{0.08}$$

$$V_b = 43.75 ml$$

- Conocido el dato del volumen de la solución titulante (43.75 mL de NaOH 0.08 M) que se necesita para llegar al punto de equivalencia, se elabora una tabla de volúmenes agregados de esta solución, a manera que los volúmenes cerca del punto de equivalencia sean tan pequeños como lo permita una situación real conocida.
- Los volúmenes podrán ser mayores a medida que su agregado se aleje del punto de equivalencia.



**■ ELABORACIÓN
DE LA TABLA DE DATOS
Y GRÁFICAS**

1. Cálculo del pH al inicio.

- Volumen agregado de NaOH = 0 mililitros
- Antes de agregar la base lo único que está presente en el recipiente de titulación es la solución de HCl 0.07 M.

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = -\log 0.07$$

$$pH = 1.15$$

2. Cálculo del pH antes del punto de equivalencia

- Antes del punto de equivalencia, cada agregado de NaOH neutraliza una cantidad de masa de HCl exactamente igual a la masa del NaOH agregado.
- Por lo cual hay un remanente de HCl que va quedando en el recipiente de titulación.
- Se toma como ejemplo la situación existente en el recipiente de titulación, después de haber agregado 30 mL de NaOH 0.08M.

$$\left[H_3O^+ \right] = \frac{\text{mmol HCl iniciales} - \text{mmoles NaOH agregados}}{\text{Volumen total}}$$

$$\left[H_3O^+ \right] = \frac{(50\text{mL}) \left(0.07 \frac{\text{mmoles}}{\text{mL}} \right) - (30\text{mL}) \left(0.08 \frac{\text{mmoles}}{\text{mL}} \right)}{50 + 30 \text{ mL}}$$

$$\left[H_3O^+ \right] = \frac{3.5 \text{ mmoles HCl} - 2.4 \text{ mmol NaOH}}{80 \text{ mL}}$$

$$\left[H_3O^+ \right] = 0.01375 M$$

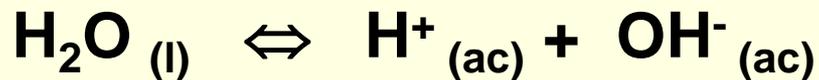
$$pH = -\log \left[H_3O^+ \right]$$

$$pH = -\log 0.01375$$

$$pH = 1.86$$

3. Cálculo de pH en el punto de equivalencia

- En el punto de equivalencia toda la cantidad de iones H⁺ aportados por el ácido, han sido neutralizados por la cantidad de iones OH⁻ aportados por la base.
- Por lo cual, la cantidad de iones H⁺ y OH⁻ que hay presentes son aquellos que corresponden al equilibrio del agua.



$$K_w = [H^+][OH^-]$$

■ Como $[H^+] = [OH^-]$

■ Y a $25^\circ C$:

$$[H^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ moles/litro}$$

$$[OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ moles/litro}$$

■ Entonces,

$$[H_3O^+]^2 = K_w$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7}$$

$$pH = -\log(1 \times 10^{-7}) = 7$$

4. Cálculo de pH después del punto de equivalencia

- Toda la masa de NaOH agregado después del punto de equivalencia, queda en solución en el recipiente de titulación.
- La presencia de NaOH da iones OH^- en la solución, lo cual permite el cálculo de la concentración de iones OH^- y por consiguiente, el pOH.

$$\text{pOH} = -\text{Log} [\text{OH}^-]$$

- Se toma como ejemplo, la situación existente en el recipiente de titulación, después de haber agregado 60.0 mL de NaOH 0.08M.

$$[OH^-] = \frac{\text{mmoles NaOH agregados} - \text{mmoles HCl iniciales}}{\text{Volumen total}}$$

$$[OH^-] = \frac{(60 \text{ mL}) \left(0.08 \frac{\text{mmoles}}{\text{mL}} \right) - (50 \text{ mL}) \left(0.07 \frac{\text{mmoles}}{\text{mL}} \right)}{60 + 50 \text{ mL}}$$

$$[OH^-] = \frac{4.8 - 3.5}{110} = \frac{1.3}{110} = 1.18 \times 10^{-2} \text{ M}$$

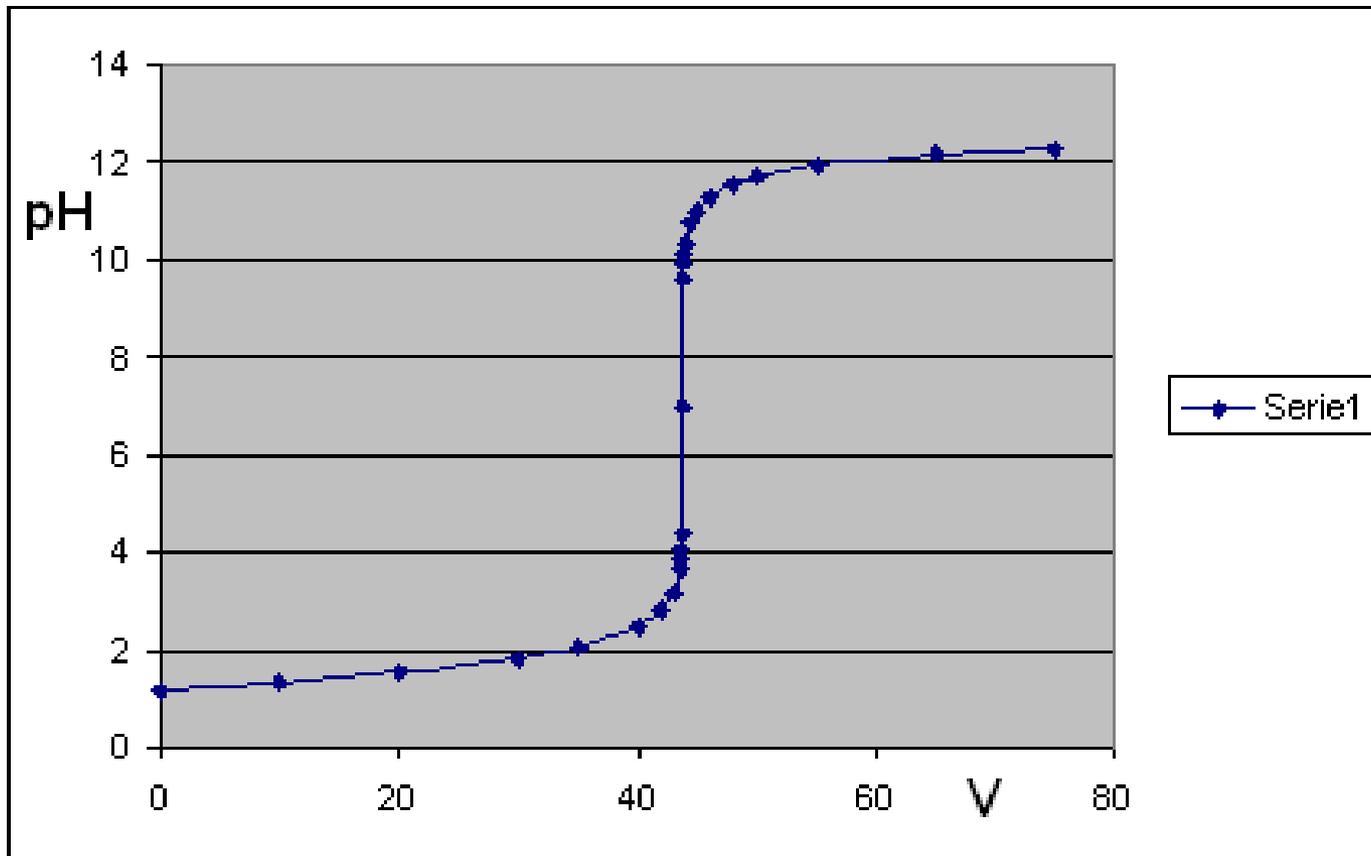
$$pOH = -\log(1.18 \times 10^{-2}) = 1.93$$

$$pH = pK_w - pOH = 14 - 1.93 = 12.07$$

-
- Con los datos de pH calculados, se completa la tabla de datos para elaborar la gráfica de pH vrs volumen de NaOH agregados.

Volumen de NaOH acumulado (mL) V	pH		Volumen de NaOH acumulado (mL) V	pH
0	1.15		43.80	9.63
10.00	1.35		43.85	9.93
20.00	1.57		43.90	10.11
30.00	1.86		44.00	10.33
35.00	2.08		44.50	10.80
40.00	2.48		45.00	11.02
42.00	2.82		46.00	11.27
43.00	3.19		48.00	11.54
43.50	3.67		50.00	11.70
43.60	3.89		55.00	11.93
43.65	4.07		65.00	12.17
43.70	4.37		75.00	12.30
43.75	7.00			

Curva teórica de titulación de 50 ml de HCL 0.07M con NaOH 0.08M



-
- Para efectos de visualizar de una manera mas segura la posición del punto de equivalencia, se hace necesario graficar la derivada de la gráfica anterior.
 - Para esto, debe calcularse el cambio de volumen y el cambio de pH en cada agregado de la solución titulante.

- Finalmente se calcula la derivada

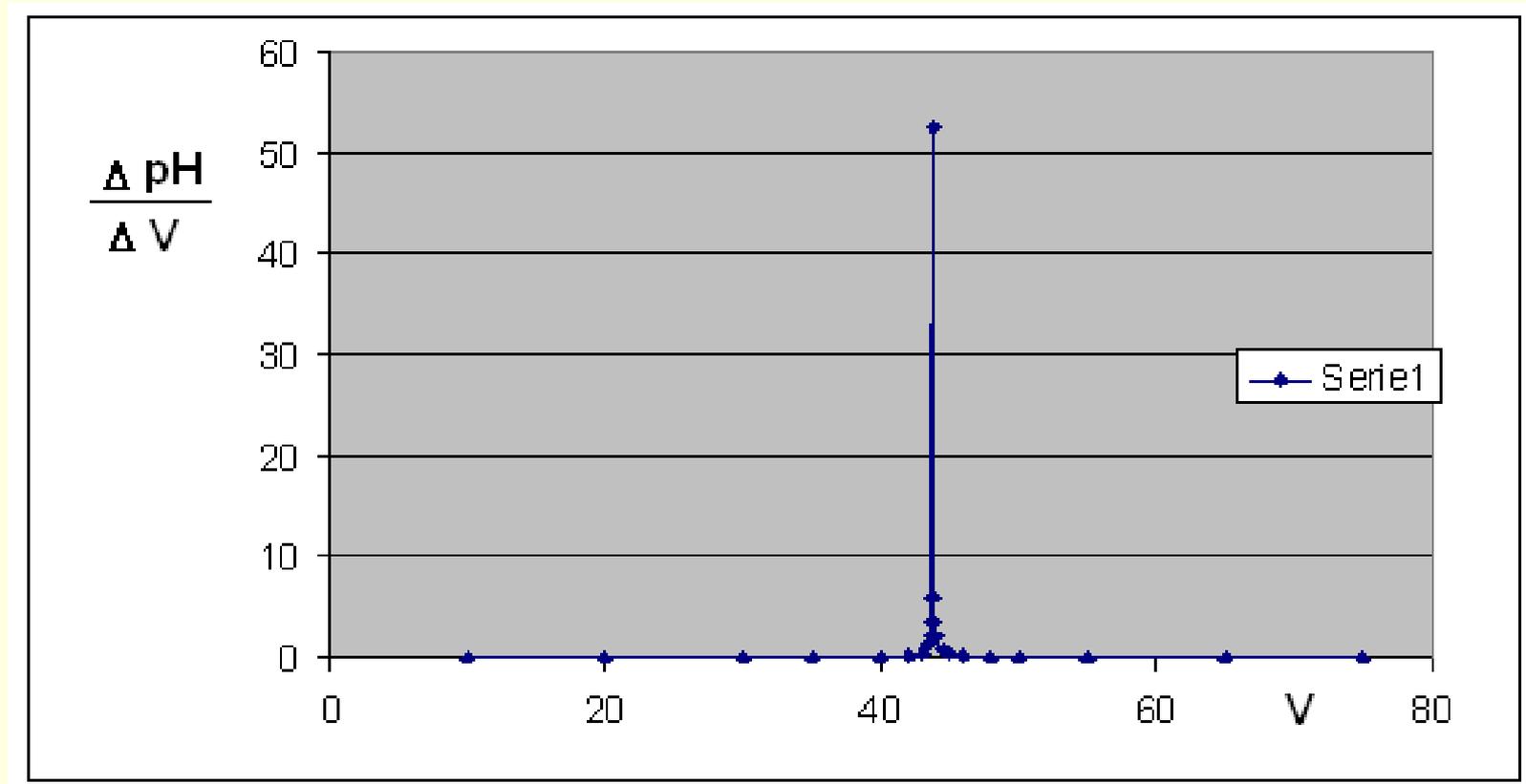
$$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$$

- y se grafica Derivada vrs volumen agregado, V.

Volumen de NaOH acumulado (mL) V	Volumen de NaOH en cada agregado (mL) ΔV	pH	Δ pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
0		1.15		
10.00	10	1.35	0.20	0.020
20.00	10	1.57	0.22	0.022
30.00	5	1.86	0.16	0.032
35.00	5	2.08	0.22	0.044
40.00	1	2.48	0.11	0.110
42.00	0.5	2.82	0.11	0.220
43.00	0.5	3.19	0.22	0.440
43.50	0.1	3.67	0.15	1.500
43.60	0.1	3.89	0.22	2.200
43.65	0.05	4.07	0.18	3.600
43.70	0.05	4.37	0.30	6.000
43.75	0.05	7.00	2.63	52.600

Volumen de NaOH acumulado (mL) V	Volumen de NaOH en cada agregado (mL) ΔV	pH	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
43.75	0.05	7.00	2.63	52.600
43.80	0.05	9.63	2.63	52.600
43.85	0.05	9.93	0.30	6.000
43.90	0.05	10.11	0.18	3.600
44.00	0.1	10.33	0.22	2.200
44.50	0.5	10.80	0.47	0.940
45.00	0.2	11.02	0.07	0.350
46.00	0.5	11.27	0.10	0.200
48.00	1	11.54	0.11	0.110
50.00	1	11.70	0.07	0.070
55.00	5	11.93	0.23	0.046
65.00	5	12.17	0.10	0.020
75.00	10	12.30	0.13	0.013

Diagrama diferencial de la titulación de 50 ml de HCL 0.07M con NaOH 0.08M



BIBLIOGRAFIA

- Skoog, West, Holler y Crouch, 2001. QUIMICA ANALITICA. 7ª edición. México, McGraw-Hill Interamericana Editores, SA de CV. Cap 12. Principios de las titulaciones de neutralización, Cap19. Titulaciones Potenciométricas.
- Smith y Minton, 2003. CALCULO. 2ª edición. Madrid, McGraw-Hill Interamericana de España S.A.V. Cap 3. Aplicaciones de la derivada. Secc 3.8 Ritmos de cambio en aplicaciones.