

# Química Analítica I

## Tabla de Contenidos

1. Aspectos generales.....	4
1.1. Equilibrio Químico.....	4
1.2. Constante de equilibrio.....	4
1.3. Coeficiente de actividad y fuerza iónica.....	5
1.4. Grado de avance de una reacción ( $\chi$ ): .....	8
1.5. Acidos y Bases .....	9
1.6. Equilibrio de autoprotólisis del agua:.....	11
1.3. Ley de Hess.....	14
2. Sistemas monodonadores y polidonadores de partícula.....	17
2.1. Equilibrios.....	17
2.2. Coeficiente de disociación .....	19
2.3. Criterios de fuerza o estabilidad .....	19
2.3.1. Para ácidos o bases .....	19
2.3.2. Para anfolitos .....	20
2.4. Cálculos de pH y condiciones de equilibrio.....	22
2.4.1. Gráfica de Gordus.....	27
2.5. Fracciones molares.....	32
2.6. Diagramas de distribución.....	35
3. Diagramas de zonas de predominio.....	39
4. Escala de predicción de reacciones.....	41
4.1. Identificando si los anfolitos pueden predominar o no .....	42
4.2. Simplificación de la escala de predicción de reacciones.....	47
4.3. Cálculo de pH y condiciones de equilibrio .....	49
4.3.1. Condiciones iniciales: una sola especie.....	49
4.3.2. Condiciones iniciales: más de una especie (mezclas de interacción) .....	54
4.3.3. Condiciones iniciales: más de una especie (mezclas de reacción).....	60

5. Valoraciones ácido-base.....	65
5.1. Definiciones.....	65
5.2. Curvas de valoración teóricas .....	66
5.2.1. Condiciones de equilibrio al inicio y en los puntos de equivalencia .....	67
5.2.2. Cuantitatividad de la reacción en el punto de equivalencia .....	70
5.2.3. Esquema reaccional .....	71
5.2.4. Tabla de variación de cantidades molares .....	71
5.2.5. Expresiones para obtener la curva de valoración .....	72
5.2.6. Casos tipo .....	74
5.2.6.1. Valoración de base fuerte con ácido fuerte:.....	74
5.2.6.2. Valoración de ácido débil con base fuerte:.....	81
5.2.6.3. Valoración de ácido débil con base débil:.....	88
5.2.6.4. Valoraciones ácido-base con varias reacciones de valoración .....	90
5.3. Selección de indicadores para detectar puntos de equivalencia.....	100
6. Soluciones Amortiguadoras. ....	109
6.1. Sistemas amortiguadores de pH .....	109
6.2. Capacidad amortiguadora.....	110
7. Apéndices.....	118
Apéndice I .....	118

## 1. Aspectos generales

### 1.1. Equilibrio Químico

Es el estado que alcanza cualquier reacción reversible después de suficiente tiempo. Se caracteriza porque no se observan cambios físicos (macroscópicos) en el sistema. Sin embargo no es un estado estático sino dinámico. La conversión de reactivos en productos (reacción directa) y la conversión de productos en reactivos (reacción inversa) ocurren simultáneamente y a igual velocidad.

Para que exista equilibrio químico, tiene que haber:

-*Equilibrio Mecánico*: tanto las fuerzas que actúan sobre el sistema como las que existen en su interior están equilibradas, por lo que no hay aceleración ni turbulencias.

-*Equilibrio Térmico*: Si separamos el sistema usando una pared térmicamente conductora no varían las propiedades del sistema ni de su entorno, o sea no hay intercambio de calor entre las diferentes zonas del sistema, ni entre el sistema y sus alrededores.

-*Equilibrio Material*: No hay reacciones químicas globales ni transferencia neta de materia desde una parte del sistema a otra, ni entre el sistema y sus alrededores, de manera que las concentraciones de todas las especies químicas es constante en el tiempo y en las diferentes zonas del sistema.

Los sistemas en equilibrio cumplen con el principio de Le Chatelier Braun, que establece que “Si un sistema químico en equilibrio es perturbado por una acción externa, el sistema evolucionará para contrarrestar dicha acción hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio”

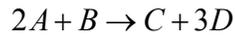
### 1.2. Constante de equilibrio

Para cada sistema en equilibrio hay una constante que lo representa. Esta constante se representa con la letra K y depende de la temperatura:

$$K = e^{-\Delta G/RT}$$

donde  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs de la reacción en cuestión,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  la temperatura.

La constante de equilibrio también se puede escribir según la ley de acción de masas. Por ejemplo para una reacción hipotética:



$$K = \frac{a_C a_D^3}{a_A^2 a_B} \quad \text{donde } a \text{ es la actividad}$$

Generalmente utilizamos esta expresión en función de las concentraciones:

$$K = \frac{[C][D]^3}{[A]^2[B]}$$

Cuando hacemos esto, estamos asumiendo que las concentraciones son iguales a las actividades para todas las especies presentes en el sistema. Esto sólo es cierto para soluciones ideales (suficientemente diluidas).

### 1.3. Coeficiente de actividad y fuerza iónica

La relación entre concentración y actividad viene dada por el coeficiente de actividad ( $\gamma$ ):

$$\gamma = \frac{a}{C}$$

Este coeficiente depende de la salinidad del agua (concentración y fuerza iónica), la temperatura y el tamaño y la carga de los iones presentes. Los valores posibles de  $\gamma$  se encuentran entre cero y uno. Este último representa justamente la idealidad, mientras que en la medida en que el valor de  $\sigma$  se va acercando a cero, nos alejamos de esta. Puede decirse que  $\gamma$  cuantifica los efectos de las interacciones entre iones y partículas presentes en una solución.

Estas interacciones son inevitables si bien pueden ignorarse a bajas concentraciones. Sin embargo en la medida en que se aumenta la concentración, tanto de la especie de interés como de los iones presentes en la solución, los sistemas se comportan químicamente como si estuviesen menos concentrados de lo que realmente están. La constante de equilibrio,

calculada a partir de la energía libre de Gibbs, está expresada en términos de esta concentración efectiva (a la que llamamos actividad).

La actividad representa que fracción de las especies presentes están disponibles para actuar químicamente. En una solución muy diluida todas las especies son activas. Este caso se corresponde a condiciones ideales. En la medida en que las concentraciones aumentan comienzan a aparecer interacciones entre los componentes del sistema y la actividad de estos, para un propósito específico, disminuye. O sea el comportamiento del sistema se aleja de la idealidad.

La interacción con especies iónicas es la más fuerte de las posibles y una medida de la importancia de estas es la fuerza iónica ( $I$ ):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

donde  $C$  es la concentración y  $Z$  representa la carga de cada ión ( $i$ ) presente.

El coeficiente de actividad depende a su vez de la fuerza iónica y puede calcularse de diferentes formas:

Modelo	Ecuación	Aplicabilidad
Debye-Huckel	$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \sqrt{I}$	$I < 0.01 \text{ M}$
Debye-Huckel extendido 1	$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$	$I < 0.1 \text{ M}$
Debye-Huckel extendido 2	$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} - AI$	general
Davies	$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$	$I < 0.5 \text{ M}$
Güntelberg	$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	$I < 0.1 \text{ M}$

En las expresiones anteriores,  $a_i$  es el diámetro de los iones solvatados, mientras que  $A$  y  $B$  se obtienen según:

$$A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$$

$$B = 50.3 (\epsilon T)^{-1/2}$$

donde  $\epsilon$  representa la constante dieléctrica. Algunos valores de A y B en solución acuosa, a diferentes temperaturas se muestran a continuación:

T(°C)	A	B [ $M^{-1/2}nm^{-1}$ ]
0	0.4883	3.241
5	0.4921	3.249
10	0.4960	3.258
15	0.5000	3.262
20	0.5042	3.273
25	0.5085	3.281
30	0.5130	3.290
40	0.5221	3.305
50	0.5319	3.321
60	0.5425	3.338

Algunas expresiones aproximadas para solución acuosa, a temperatura ambiente, usan  $A=0.5$  y  $B=3.3$ .

A continuación se muestran algunos valores de  $a_i$ , para diferentes iones, en solución acuosa, a 25 °C: <sup>1</sup>

cationes	aniones	$a_i$ (nm)
Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>		0.25
K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCOO <sup>-</sup>	0.3
	OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.35
Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.4-0.45
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.4

<sup>1</sup> From J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1675.

Pb <sup>2+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.45
Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	S <sup>2-</sup>	0.5
Li <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Ft <sup>2-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	0.6
Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>		0.6
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>		0.8
H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>		0.9
Th <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>		1.1

### Ejercicios:

1.- Calcule la fuerza iónica de las siguientes disoluciones:

- KNO<sub>3</sub> (0.01 M)
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.01 M)
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 M)
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.01 M) + NaCl (0.1 M)

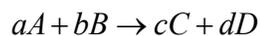
2.- Calcule el coeficiente de actividad para cada una de las especies presentes en las disoluciones del ejercicio anterior (incisos a, b y c), considerando solución acuosa a 25°C.

3.- Calcule los productos iónicos (incisos a, b y c) en función de las concentraciones y de las actividades.

4.- Estime el % de error que se comete al usar concentraciones en lugar de actividades en el ejercicio anterior.

#### 1.4. Grado de avance de una reacción ( $\chi$ ):

Para una reacción hipotética:



A cualquier tiempo  $t$  se cumple que:

$$n_i^t = n_i^0 + \nu_i \chi$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico y su signo es positivo para productos (sus cantidades aumentan en el tiempo) y negativo para reactivos (sus cantidades disminuyen en el tiempo). De modo que:

$$\begin{aligned}n_A^t &= n_A^0 - a\chi \\n_B^t &= n_B^0 - b\chi \\n_C^t &= n_C^0 + c\chi \\n_D^t &= n_D^0 + d\chi\end{aligned}$$

El valor del grado de avance de la reacción ( $\chi$ ) es siempre el mismo independientemente de la especie que escojamos para calcularlo.

$$\chi = \frac{n_i^t - n_i^0}{\nu_i}$$

Si la reacción ocurre a volumen constante podemos usar concentraciones en lugar de cantidad de sustancia para calcular  $\chi$ .

En la medida en que transcurre el tiempo el valor de  $\chi$  aumenta, hasta alcanzar el equilibrio. A partir de este punto el valor de  $\chi$  se mantiene constante.

## 1.5. Acidos y Bases

Existen diferentes teorías para distinguir ácidos y bases. Las más comunes son:

### *-Teoría de Arrhenius*

Un ácido es una sustancia que dona protones ( $H^+$ ).

Una base es una sustancia que dona hidroxilos ( $OH^-$ ).

### *-Teoría de Bronsted-Lowry*

Un ácido es una sustancia que dona protones.

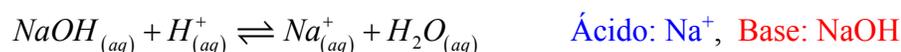
Una base es una sustancia que acepta protones.

### *-Teoría de Lewis*

Un ácido es una sustancia que acepta electrones.

Una base es una sustancia que dona electrones.

Para este curso la más relevante es la teoría de Bronsted-Lowry. Veamos algunos ejemplos de clasificación de ácidos y bases según esta teoría:



Tomando por ejemplo el equilibrio del ión amonio, la constante de acidez ( $K_a$ ) será según la ley de acción de masas, en condiciones ideales:

$$K_a = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]}, \quad K_a = 10^{-9.2}$$

Este valor de  $K_a$  es a temperatura ambiente y en solución acuosa.

Sin embargo la forma más común de reportar la acidez de las sustancias es como  $pK_a$ :

$$pK_a = -\log(K_a)$$

De modo que el  $pK_a$  del  $NH_4^+$  es 9.2.

El operador  $p$  que aparece en la definición de  $pK_a$ , es general y siempre significa  $-\log(\ )$ .

Así por ejemplo podemos definir:

$$pK_b = -\log(K_b) \text{ para la constante de basicidad}$$

O de forma general:

$$pK_e = -\log(K_e) \text{ para cualquier constante de equilibrio}$$

$$pH = -\log[H^+] \text{ para la concentración de } H^+$$

O de forma general:

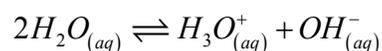
$$pX = -\log[X] \text{ para la concentración de cualquier especie } X$$

### 1.6. Equilibrio de autoprotólisis del agua:

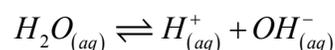
El agua es una sustancia muy especial, no solo es la más abundante del planeta y de nuestro cuerpo, sino también tiene propiedades únicas.

Una de estas propiedades es que es anfótera (en cuanto a acidez y basicidad), o sea puede actuar tanto como un ácido que como una base. En general que ocurra una u otra cosa dependerá de la acidez o basicidad de la sustancia con la que interactúa. Si el agua es más básica actuará como base y si es más ácida actuará como ácido.

Sin embargo el agua al interactuar con ella misma, actual simultáneamente como ácido y base. Al equilibrio asociado a este proceso se le conoce como autoprotólisis del agua y se puede escribir, de manera explícita como:



O con una molécula de agua implícita según:



La constante de equilibrio correspondiente sería:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Pero como en solución acuosa la concentración del agua puede considerarse constante ya que es mucho mayor que la de los otros componentes. La expresión anterior puede reescribirse como:

$$K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

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

donde  $K_w$  se conoce como constante de la autoprotólisis del agua, y  $PI$  como producto iónico del agua.

A temperatura ambiente (25°C):

$$K_w \cong 10^{-14}$$

Sin embargo es importante recordar que este valor, si bien muy ampliamente utilizado, es también aproximado. Además al variar la temperatura este valor cambia:

$$K_w = 10^{-13.98} \quad (T = 25^\circ C)$$

$$K_w = 10^{-14.2} \quad (T = 18^\circ C)$$

Al mismo tiempo se cumple que:

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

Según la estequiometría de la autoprotólisis del agua, en el equilibrio, la acidez de una solución acuosa puede clasificarse según:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol} / \ell \quad \text{Medio neutro}$$

$$\text{Si } [H^+] > 10^{-7} \text{ mol} / \ell \quad \text{Medio ácido}$$

$$\text{Si } [H^+] < 10^{-7} \text{ mol} / \ell \quad \text{Medio básico}$$

Aunque lo más común es usarlo utilizando el pH, de acuerdo con:

$$pH = 7 \quad \text{Medio neutro}$$

$$pH < 7 \quad \text{Medio ácido}$$

$$pH > 7 \quad \text{Medio básico}$$

Anteriormente mencionamos la concentración del agua, pero ¿Cuál es la concentración del agua en agua pura, expresada en mol/ℓ?

Sabemos que:

$$\rho_{(H_2O)} = 1.0 \text{ g / ml}$$

$$MM_{(H_2O)} = 18.0 \text{ g / mol}$$

Utilizando la definición de densidad:

$$\rho = \frac{m(\text{g})}{V(\ell)}$$

Y asumiendo 1 ℓ de agua :<sup>2</sup>

$$m_{(H_2O)} = \rho_{(H_2O)} V_{(H_2O)}$$

$$m_{(H_2O)} = 1.0 \frac{\text{g}}{\text{ml}} 1.0 \ell \frac{1000 \text{ml}}{1 \ell}$$

$$m_{(H_2O)} = 1000 \text{g}$$

Teniendo en cuenta ahora que la masa molar se expresa como:

$$MM = \frac{m(\text{g})}{n(\text{mol})}$$

$$n(\text{mol}) = \frac{m(\text{g})}{MM}$$

$$n = \frac{m(\text{g})}{MM}$$

$$n = \frac{1000 \text{g}}{18 \text{g / mol}} = 55.55 \text{mol}$$

Y finalmente utilizando la definición de molaridad:

---

<sup>2</sup> *Ejercicio*: comprobar que los resultados serían idénticos de utilizarse cualquier otro volumen de agua.

$$M = \frac{n(\text{mol})}{V(\ell)}$$

$$M = \frac{55.55\text{mol}}{1.0\ell}$$

$$M = 55.55\text{mol} / \ell$$

Este valor es mucho mayor que las concentraciones que generalmente se utilizan en el laboratorio ( $10^{-3}$  M–1 M) y definitivamente muchísimo mayor que la concentración de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  en agua pura ( $10^{-7}$  M). Si consideramos entonces cuanto afecta a la concentración del agua su disociación:

$$\frac{10^7}{55.55} \times 100 = 0.00000018\%$$

Pensemos ahora por ejemplo en variaciones del orden de 0.1 M (es importante notar que como la concentración del agua es mucho mayor que la del resto de las especies, semejante variación en la concentración del agua es muy muy grande y muy difícil de lograr). Esto representaría:

$$\frac{0.1}{55.55} \times 100 = 0.18\%$$

O sea que considerar la concentración del agua como constante representaría solamente un 1.18% de error. De modo que considerar constante la concentración del agua, en disoluciones acuosas y en agua pura, es una aproximación que puede utilizarse con confianza.

### 1.3. Ley de Hess

Esta ley establece que “La variación de calor involucrado (absorbido o liberado) en una reacción química es siempre el mismo independientemente del número de etapas en las que ocurra la reacción”

Esto se cumple siempre y cuando las condiciones de P y T sean las mismas para todas las etapas

Esta ley aplica a las funciones de estado que representan magnitudes extensivas

Una función de estado es aquella cuya variación depende solamente de los estados inicial y final del sistema y no del camino recorrido entre ellos (Ej. entalpía, energía libre de Gibbs, etc.)

Por su parte, las magnitudes extensivas son las que dependen de la cantidad

Reglas para la aplicación de la ley de Hess (Ejemplificamos con  $\Delta H$ ):

-Si la ecuación química se invierte  $\Delta H$  cambia de signo

-Si la ecuación química se multiplica por un valor constante,  $\Delta H$  se multiplica por el mismo factor

El ciclo de Born-Haber es una aplicación particular de la Ley de Hess, para determinar energías reticulares de sólidos cristalinos.

Las constantes de equilibrio no son funciones de estado y no son magnitudes extensivas, por lo que no se puede usar directamente la Ley de Hess con ellas.

Sin embargo, por definición:

$$K = e^{-\Delta G/RT}$$

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G}{RT}$$

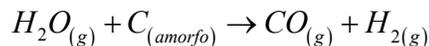
$$\Delta G = -RT \ln(K)$$

$$\Delta G = -2.303RT \log(K)$$

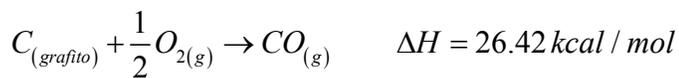
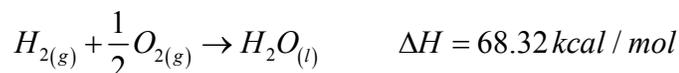
Y como  $\Delta G$  es función de estado y magnitud extensiva  $\log(K)$  también lo es y se le puede aplicar la Ley de Hess.

## Ejercicios:

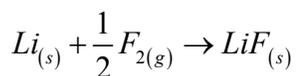
1. Utilizando la Ley de Hess calcule el calor de la reacción:



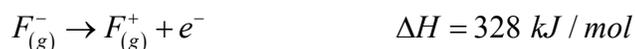
Si se sabe que:



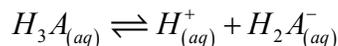
2. Utilizando la Ley de Hess calcule el calor de la reacción:



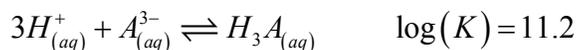
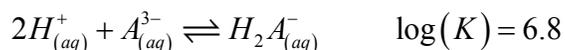
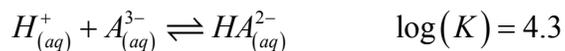
Si se sabe que:



3. Calcule la constante de equilibrio de :

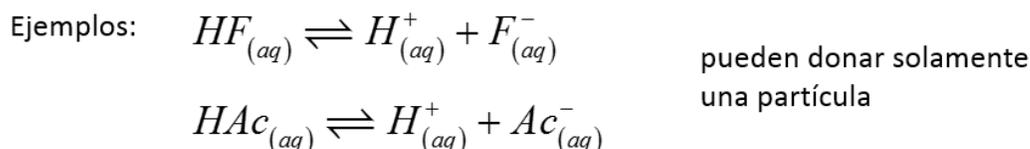


Sabiendo que:

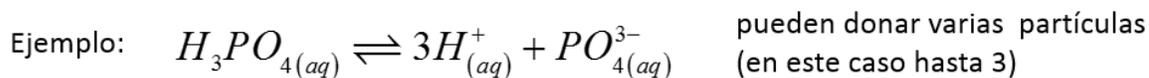


## 2. Sistemas monodonadores y polidonadores de partícula

### Sistemas monodonadores de partículas



### Sistemas polidonadores de partículas



*Representación general:*



### 2.1. Equilibrios

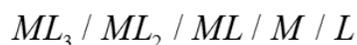
Para describir completamente a un sistema polidonador ( $ML_n$ ) en equilibrio se necesitan  $n$  ecuaciones cualesquiera siempre que sean linealmente independientes. Para este sistema existen un número infinito de equilibrios pero solamente  $n$  de ellos son independientes. Cualquier conjunto de  $n$  equilibrios independientes puede utilizarse para obtener el conjunto de condiciones que caracterizan al equilibrio.

#### Equilibrios representativos para sistemas polidonadores:

- Equilibrios de formación sucesivos (se gana solamente una partícula)
- Equilibrios de disociación sucesivos (se dona solamente una partícula)
- Equilibrios de formación globales (los reactivos son siempre los componentes)
- Equilibrios de disociación globales (los productos son siempre los componentes)

Para un sistema polidonador hipotético  $ML_3$

**Representación general:**



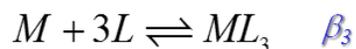
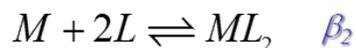
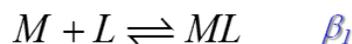
Sus constantes de equilibrio se representan con la letra griega  $\beta$



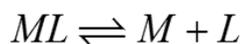
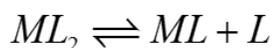
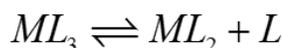
Equilibrios de formación sucesivos



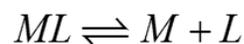
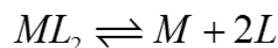
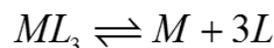
Equilibrios de formación globales



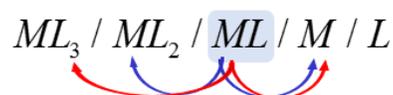
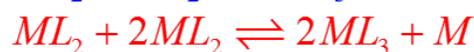
Equilibrios de disociación sucesivos



Equilibrios de disociación globales



Además para los anfolitos existen los equilibrios de dismutación:



En genral para el sistema polidonador



-El número total de anfolitos es:  $n - 1$

-El número de dismutaciones para cada anfolito ( $ML_j$ ) es:  $j(n - j)$

-El número total de dismutaciones posibles es:

$$\frac{n(n^2 - 1)}{6}$$

## 2.2. Coeficiente de disociación

Representan la fracción que se transformó a un tiempo dado de una especie de interés.

Para ácidos o bases:

$$\alpha = \frac{\text{Número de moléculas (o iones) disociados}}{\text{Número de moléculas (o iones) de partida}}$$

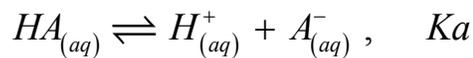
Para anfolitos:

$$\sigma = \frac{\text{Número de moléculas (o iones) dismutados}}{\text{Número de moléculas (o iones) de partida}}$$

## 2.3. Criterios de fuerza o estabilidad

### 2.3.1. Para ácidos o bases

Tomemos como ejemplo el sistema hipotético:



Inicio:  $C_0$

D:  $-\alpha C_0$        $\alpha C_0$        $\alpha C_0$

DD:  $C_0 - \alpha C_0$        $\alpha C_0$        $\alpha C_0$


$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(\alpha C_0)(\alpha C_0)}{C_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0}{1-\alpha} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{Ka}{C_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}}$$

donde:  $C_0$  = concentración inicial (antes de la disociación); D = disociación y DD = después de la disociación

Para 5% error (95% confianza):

	$\alpha$	$Ka/C_0$
Ácido débil	$\alpha \leq 0.05$	$Ka/C_0 \leq 10^{-2.6}$
Ácido de fuerza media	$0.05 < \alpha \leq 0.95$	$10^{-2.6} < Ka/C_0 \leq 10^{1.3}$
Ácido fuerte	$0.95 < \alpha \leq 1$	$Ka/C_0 > 10^{1.3}$

### Ejercicios:

1. Complete la siguiente tabla para 3% error

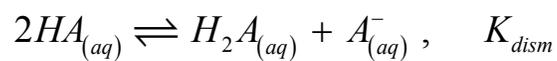
	$\alpha$	$Ka/C_0$
Ácido débil		
Ácido de fuerza media		
Ácido fuerte		

2. Complete la siguiente tabla para 1% error

	$\alpha$	$Ka/C_0$
Ácido débil		
Ácido de fuerza media		
Ácido fuerte		

2.3.2. Para anfolitos

Ejemplo:



Inicio:  $C_0$

D:  $-2\sigma C_0 \quad \sigma C_0 \quad \sigma C_0$

DD:  $C_0 - 2\sigma C_0 \quad \sigma C_0 \quad \sigma C_0$

$$K_{dism} = \frac{[H_2A][A^-]}{[HA]^2} = \frac{(\sigma C_0)(\sigma C_0)}{C_0^2(1-2\sigma)^2}$$

$$K_{dism} = \frac{\sigma^2}{(1-2\sigma)^2}$$

Para 5% error (95% certeza):

Anfolito	$\sigma$	$K_{dism}$
Intrínsecamente estable	$\sigma < 0.05$	$K_{dism} < 10^{-2.5}$
No predomina (dismuta mucho)	$\sigma > 0.95$	$K_{dism} > 10^{0.05}$

**Ejercicios:**

1. Complete la siguiente tabla para 3% error

Anfolito	$\sigma$	$K_{dism}$
Intrínsecamente estable		
No predomina		

2. Complete la siguiente tabla para 1% error

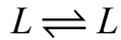
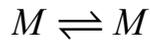
Anfolito	$\sigma$	$K_{dism}$
Intrínsecamente estable		
No predomina		

## 2.4. Cálculos de pH y condiciones de equilibrio

Entendemos por *Condiciones de equilibrio*: las concentraciones de todas las especies presentes en el sistema y además pH.

Recordando que :  $pH = -\log[H^+]$

En un sistema polidonor  $ML_n$  se tienen  $n+2$  especies (los componentes  $M$  y  $L$  también cuentan). Por lo tanto para obtener todas las condiciones de equilibrio necesito  $n+2$  ecuaciones y los equilibrios independientes solo son  $n$  ecuaciones ya que los equilibrios



que se corresponden matemáticamente a las ecuaciones de identidad, no son de utilidad.

Entonces necesito utilizar los balances de carga o de masas.

### Estrategias para obtener las condiciones de equilibrio

Tomemos como ejemplo el sistema hipotético:

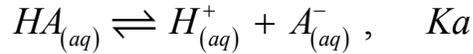


Primeramente hacemos un análisis de  $Ka/C_0$  y decidimos con qué nivel de confianza queremos trabajar (digamos que con 95%), entonces

- Si  $Ka/C_0 > 10^{1.3}$ ,  $HA$  es un ácido fuerte y podemos considerar que disocia completamente.

Entonces en el equilibrio  $[HA] \approx 0$ ,  $[H^+] = [A^-] = 0.01M$  y  $pH=2$

- Si  $10^{-2.6} < Ka/C_0 \leq 10^{1.3}$ ,  $HA$  es un ácido de fuerza media y tenemos que considerar su disociación parcial según:



La constante de equilibrio se puede escribir, de forma general, como:

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

Aplicando logaritmos:

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

Reacomodando:

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

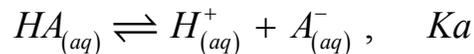
Aplicando la definición del operador  $p$ :

$$\boxed{pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}}$$

Ecuación tipo Henderson-Hasselbach

Esta ecuación nos permite calcular el  $pH$ , conociendo el  $pKa$  del ácido, así como su concentración y la de su base conjugada.

Para conocer la concentración del ácido y la de su base conjugada, necesitamos hacer un análisis de la disociación, como ya aprendimos anteriormente. Para este ejemplo:



Inicio: 0.01

D: -0.01 $\alpha$     0.01 $\alpha$     0.01 $\alpha$

DD: 0.01-0.01 $\alpha$     0.01 $\alpha$     0.01 $\alpha$

Y la constante de equilibrio se puede escribir como:

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(0.01\alpha)(0.01\alpha)}{0.01(1-\alpha)}$$

Si desarrollamos, llegamos a la ecuación cuadrática:

$$0.01(1-\alpha)Ka = (0.01\alpha)(0.01\alpha)$$

$$(1-\alpha)Ka = (\alpha)(0.01\alpha)$$

$$Ka - \alpha Ka = 0.01\alpha^2$$

$$0.01\alpha^2 + \alpha Ka - Ka = 0$$

O de manera general (para cualquier concentración):

$$C_0\alpha^2 + Ka\alpha - Ka = 0$$

Que es una ecuación cuadrática del tipo:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Donde  $a=C_0$ ,  $b=Ka$ ,  $c=-Ka$  y  $\alpha=x$

Y puede resolverse fácilmente para obtener los valores de  $x$ , utilizando:

$$x_1, x_2 = \frac{-b \mp \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Que en nuestro caso sería:

$$\alpha_1, \alpha_2 = \frac{-Ka \mp \sqrt{Ka^2 + 4C_0Ka}}{2C_0}$$

Una vez obtenido el valor de  $\alpha$ , se puede calcular las concentraciones en el equilibrio según nuestro análisis:  $[HA] \approx 0.01(1-\alpha)$ ,  $[H^+]=[A^-]=0.01\alpha$  y  $pH = -\log(0.01\alpha)$ .

- Si  $Ka/C_0 < 10^{-2.6}$ ,  $HA$  es un ácido débil y podemos considerar que prácticamente no disocia. Por tanto  $[HA] \approx C_0$  y  $[A^-] \approx 0$ . Sin embargo no podemos considerar que  $[H^+] \approx 0$  porque al estar en solución acuosa sabemos que el agua presente aporta  $[H^+] \approx 10^{-7}$  M. En los casos anteriores ignoramos la  $[H^+]$  que aporta el agua porque es mucho menor que la que aporta el ácido. Este caso es justamente el contrario, podríamos ignorar la  $[H^+]$  que aporta el ácido porque es menor que la que aporta el agua, entonces  $[H^+] \approx 10^{-7}$  M y  $pH \approx 7$ . Si quisiéramos conocer con exactitud el  $pH$  de la solución necesitaríamos conocer con exactitud  $[H^+]$  y para ello lo que se puede hacer es un procedimiento similar al del caso de ácido de fuerza media para conocer la  $[H^+]$  que el ácido aporta al medio y luego se obtiene la  $[H^+]$  total como  $[H^+]_{tot} = [H^+]_{ácido} + [H^+]_{agua}$  o sea  $[H^+]_{tot} = [H^+]_{ácido} + 10^{-7}$ .

### Modelo de perturbaciones aditivas

Es muy importante notar la autoprotólisis del agua aporta al medio  $[H^+] = [OH^-] \approx 10^{-7}$  y este es un hecho que no siempre puede ignorarse. Otro caso donde esto se hace crucial es para ácidos y bases fuertes que se encuentran a muy bajas concentraciones ( $\leq 10^{-7}$  M).

Veamos un ejemplo. Consideremos una solución de  $[KOH] \approx 10^{-8}$  M. Como el  $KOH$  es un electrolito fuerte que disocia casi completamente podríamos considerar que en el equilibrio:  $[KOH] \approx 0.0$ ,  $[K^+] = [OH^-] = 10^{-8}$  M. Lo que implica que  $pOH = 8$  y por tanto  $pH = 6$ . Esto corresponde a un medio ácido y es un resultado **absurdo**, ya que al poner una base fuerte en agua (no importa cuán pequeña sea su concentración) el  $pH$  tiene que ser básico (aunque sea ligeramente) nunca ácido. Para hallar la solución correcta tenemos que considerar el equilibrio de autoprotólisis del agua y calcular la concentración total de iones hidroxilo como:  $[OH^-]_{tot} = [OH^-]_{base} + [OH^-]_{agua}$ . De este modo obtendríamos que

$$[OH^-]_{tot} = 10^{-8} \text{ M} + 10^{-7} \text{ M} = 1.1 \times 10^{-7} \text{ M} \text{ y por lo tanto } pOH = 6.96 \text{ y } pH = 7.04.$$

O sea ligeramente básico (**lógico**).

Este procedimiento, si bien conduce a resultados lógicos, sigue siendo aproximado, ya que como sabemos (según el principio de Le Chatelier Braun) aumentar un producto hace que el equilibrio se desplace en la dirección de reactivos). Por lo tanto el valor obtenido de esta

manera (ignorando el principio de Le Chatelier Braun) representa el límite superior posible para  $[OH^-]_{tot}$  y por lo tanto el límite inferior para  $pOH$  (superior para  $pH$ ). Para hacer el cálculo más exacto consideremos la perturbación que ejerce la disociación del  $KOH$  en el equilibrio del agua (que es el que aporta, en este caso, la mayor concentración de  $OH^-$ ).

Para esto usaremos el balance de cargas:

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

Analizamos ambos equilibrios simultáneamente (las unidades son M):

$$\text{Inicio: } \begin{cases} H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \\ \quad \quad \quad 10^{-7} \quad 10^{-7} \\ KOH \rightleftharpoons K^+ + OH^- \\ \quad \quad \quad 10^{-8} \end{cases}$$

$$\text{Equilibrio: } \begin{cases} H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \\ \quad \quad \quad x \quad x \\ KOH \rightleftharpoons K^+ + OH^- \\ \quad \sim 0 \quad 10^{-8} \quad 10^{-8} \\ \text{Total: } [H^+] = x; [OH^-] = x + 10^{-8} \end{cases}$$

Usando el equilibrio de autoprotólisis del agua:

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

$$10^{-14} = x(x + 10^{-8})$$

$$x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$$

$$x_1 = 9.5 \times 10^{-8} \quad \text{tomamos este}$$

$$x_2 = -1.1 \times 10^{-7} \quad \text{este no tiene sentido físico}$$

Por lo tanto:

$$[OH^-] = x + 10^{-8} = 9.51 \times 10^{-8} + 10^{-8} = 1.05 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = x = 9.51 \times 10^{-8}$$

$$pOH = 6.98$$

$$pH = 7.02$$

### **Ejercicios:**

Obtenga las condiciones de equilibrio para las siguientes disoluciones:

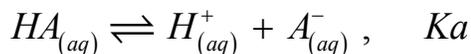
- 1) Ácido acético 0.1 M,  $pK_a=4.75$
- 2) Ácido benzoico 0.05 M,  $pK_a=4.2$
- 3) Ácido cianhídrico 0.02 M,  $pK_a=9.3$

#### 2.4.1. Gráfica de Gordus

Finalmente, también podemos calcular el  $pH$ , sin aproximaciones, teniendo en cuenta simultáneamente los equilibrios independientes y como se afectan el uno al otro. Para ello veamos un ejemplo en el que tenemos el sistema monoprótico  $HA/A^-/H^+$  en agua, con una concentración inicial del ácido correspondiente a soluciones diluidas. Los equilibrios independientes en este caso son el de acidez de  $HA$  y el de autoprotólisis del agua:



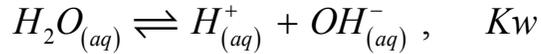
De modo que:



Inicio:  $C_0$

DD:  $(1-\alpha)C_0$      $\alpha C_0$      $\alpha C_0$

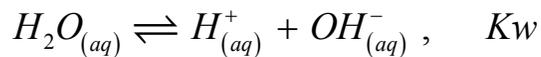
y



Inicio: -

DD:  $x$   $x$

Sin embargo si escribimos nuestro análisis para el agua de este modo  $x$  tiene unidades de concentración mientras que  $\alpha$  es adimensional. Lo que dificulta hacer comparaciones directas entre las dos disociaciones. Para facilitar el análisis es preferible que la variable que representa la disociación del agua sea también adimensional (llamémosle  $\sigma$ ). Por tanto expresaremos  $x$  como  $\sigma C_0$  (podría utilizarse cualquier concentración para este propósito, pero se escoge  $C_0$  por conveniencia), quedando:



DD: -  $\sigma C_0$   $\sigma C_0$

Y las concentraciones totales de las diferentes especies en el equilibrio quedan como:

$$\begin{aligned} [HA] &= (1 - \alpha) C_0 \\ [H^+] &= (\alpha + \sigma) C_0 \\ [A^-] &= \alpha C_0 \\ [OH^-] &= \sigma C_0 \end{aligned}$$

Además teniendo en cuenta:

- la ecuación de balance del componente A:

$$[HA] + [A^-] = C_0$$

- la electro neutralidad:

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

- y las leyes de acción de masas para ambos equilibrios:

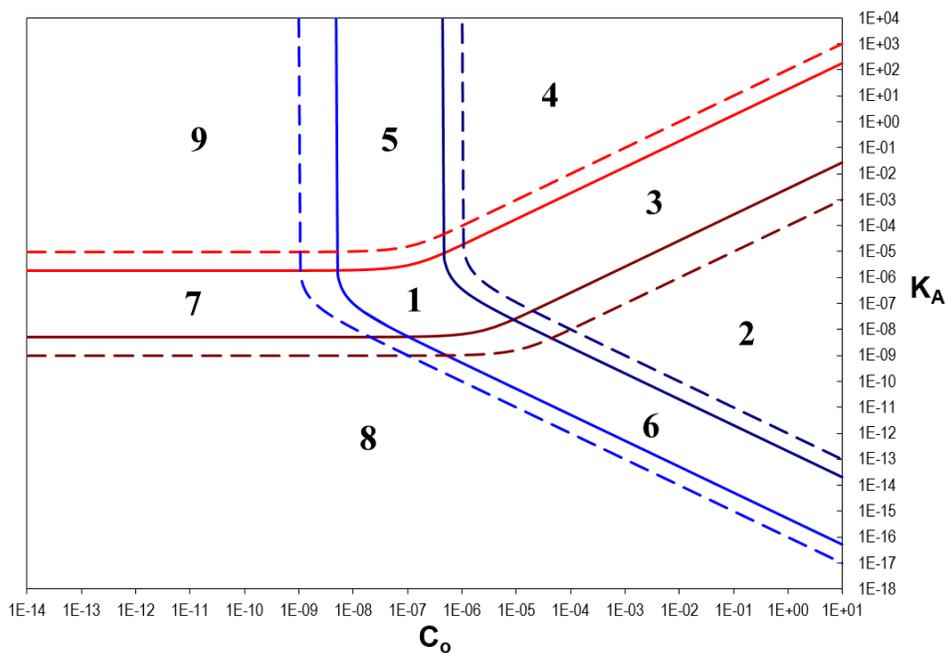
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{y} \quad K_w = [H^+][OH^-]$$

Se puede llegar (Apéndice I) a la siguiente ecuación cúbica:

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - (K_a C_0 + K_w)[H^+] - K_a K_w = 0$$

Y de su solución se obtienen los valores de  $[H^+]$  y por tanto de pH (también se pueden obtener ecuaciones cúbicas para calcular  $\alpha$  o  $\sigma$ ).

Si bien esta metodología es exacta también es muy laboriosa. De modo que es importante saber en qué casos pueden hacerse simplificaciones. Para ello se utiliza la gráfica de Gordus, que se construye después de definir con qué % de error estamos dispuestos a trabajar, por ejemplo para un 1% error ( $\epsilon=0.01$ ). Esta gráfica separa las diferentes regiones (rangos de  $C_0$  y  $K_a$ ) para los cuales se pueden utilizar ecuaciones más simples que la cúbica mostrada anteriormente. En la siguiente figura se muestra esta gráfica para  $\epsilon=0.01$  (líneas discontinuas) y  $\epsilon=0.05$  (líneas continuas).



La gráfica de Gordus se construye considerando explícitamente  $\varepsilon$  para dos casos límite con respecto a la importancia relativa de los equilibrios independientes (acidez de HA y autoprotólisis del agua), y dos casos límites para la fuerza del ácido:

*Caso límite 1:*

Equilibrio de acidez con autoprotólisis despreciable ( $\sigma \ll \alpha$ ). Condición de la aproximación  $\sigma \leq \varepsilon \alpha$ .

*Caso límite 2:* Equilibrio de autoprotólisis con acidez despreciable ( $\alpha \ll \sigma$ ).

Condición de la aproximación  $\alpha \leq \varepsilon \sigma$ .

*Caso límite 3:*

El ácido se comporta como débil ( $\alpha \approx 0$ ).

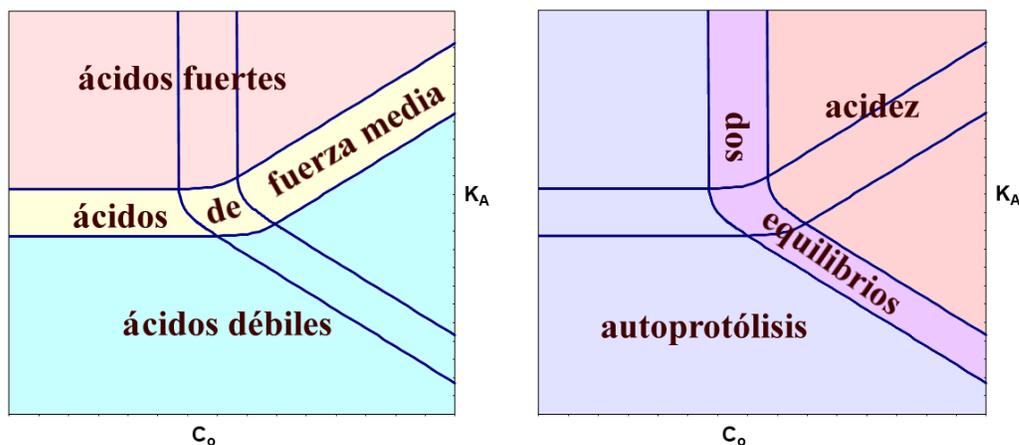
Condición de la aproximación  $\alpha \leq \varepsilon$ .

*Caso límite 4:*

El ácido se comporta como fuerte ( $\alpha \approx 1$ ).

Condición de la aproximación  $(1-\alpha) \leq \varepsilon$ ; o  $(1-\varepsilon) \leq \alpha$ .

Veamos nuevamente la gráfica de Gordus representando las regiones correspondientes a la importancia relativa de los equilibrios independientes a la fuerza del ácido:



Para ver los detalles de cómo se llega a las líneas que delimitan las diferentes regiones de la gráfica de Gordus ver [Educ. Quím. 2010, 21, 306](#). A esta gráfica también se le conoce como Gráfica de Importancia Relativa de Equilibrios y Fuerza de Especies (GIREGFE).

Conociendo  $K_a$  y  $C_0$  para un ácido en agua se pueden ubicar estas condiciones en la gráfica y dependiendo de la región en que se ubique utilizar la aproximación adecuada para calcular  $[H^+]$  y por lo tanto el  $pH$  de la solución.

*Región 1:* No se pueden hacer aproximaciones para calcular la concentración de equilibrio, por lo que es necesario utilizar la ecuación cúbica para calcular  $[H^+]$ .

*Región 2:* Se pueden realizar dos aproximaciones. El equilibrio de acidez es más importante que el de autoprotólisis y el ácido es débil. Esto hace que el  $pH$  se pueda calcular aproximadamente como:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log(C_0)$$

*Región 3:* Se pueden realizar una sola aproximación. El equilibrio de acidez es más importante que el de autoprotólisis. Esto hace que  $[H^+]$  se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = \frac{1}{2} \left( \sqrt{K_a + 4K_a C_0} - K_a \right)$$

*Región 4:* Se pueden realizar dos aproximaciones. El equilibrio de acidez es más importante que el de autoprotólisis y el ácido es fuerte. Esto hace que el  $pH$  se pueda calcular aproximadamente como:

$$pH = -\log(C_0)$$

*Región 5:* Se pueden realizar una sola aproximación. El ácido es fuerte. Esto hace que  $[H^+]$  se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = \frac{1}{2} \left( \sqrt{C_0^2 + 4K_w} - C_0 \right)$$

*Región 6:* Se pueden realizar una sola aproximación. El ácido es débil. Esto hace que  $[H^+]$  se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = \sqrt{KaC_0 + Kw}$$

*Región 7:* Se pueden realizar una sola aproximación. El equilibrio de autoprotólisis es más importante que el de acidez. Esto hace que  $[H^+]$  se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = 10^{-7}$$

*Región 8:* Se pueden realizar dos aproximaciones. El equilibrio de autoprotólisis es más importante que el de acidez y el ácido es débil. Esto hace que  $[H^+]$  se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = 10^{-7}$$

*Región 9:* Se pueden realizar dos aproximaciones. El equilibrio de autoprotólisis es más importante que el de acidez y el ácido es fuerte. Esto hace que  $[H^+]$  se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = 10^{-7}$$

Cuando se aumenta el error las líneas se acercan, lo cual es lógico ya que como vimos anteriormente la región central (1) es en la que no se pueden hacer aproximaciones y es imprescindible utilizar la ecuación cúbica para calcular  $[H^+]$

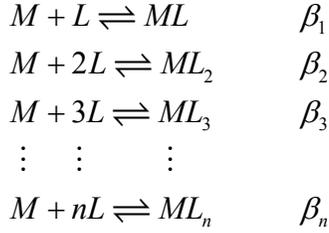
## 2.5. Fracciones molares

Las fracciones molares expresan la proporción en que se encuentran los moles de una especie con respecto a los moles totales.

Para el sistema polidonor:



Los equilibrios de formación globales serán:



Haciendo balance de masas:

$$[M]_{total} = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]$$

$$[L]_{total} = [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + n[ML_n]$$

Entonces la fracción molar del poliaceptor es:

$$f_0 = f_M = \frac{[M]}{[M]_{total}} = \frac{[M]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]}$$

Pero como

$$\begin{array}{ll}
\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} & \therefore [ML] = \beta_1 [M][L] \\
\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} & \therefore [ML_2] = \beta_2 [M][L]^2 \\
\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} & \therefore [ML_3] = \beta_3 [M][L]^3 \\
\vdots & \vdots \\
\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} & \therefore [ML_n] = \beta_n [M][L]^n
\end{array}$$

Entonces:

$$f_0 = \frac{[M]}{[M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \beta_3 [M][L]^3 + \dots + \beta_n [M][L]^n}$$

$$f_0 = \frac{[M]}{[M](1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n)}$$

$$f_0 = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

$$f_0 = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}$$

Para el resto de las especies:

$$f_1 = f_{ML} = \frac{[ML]}{[M]_{total}} = \frac{[ML]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]}$$

$$f_1 = \frac{[ML]}{[M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \beta_3 [M][L]^3 + \dots + \beta_n [M][L]^n}$$

$$f_1 = \frac{\beta_1 [M][L]}{[M] (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n)}$$

$$f_1 = f_0 \beta_1 [L]$$

Y del mismo modo se puede demostrar que para las otras especies:

$$f_2 = f_{ML_2} = f_0 \beta_2 [L]^2$$

$$f_3 = f_{ML_3} = f_0 \beta_3 [L]^3$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$f_n = f_{ML_n} = f_0 \beta_n [L]^n$$

De modo que para cualquier especie  $ML_j$ , su fracción molar será:

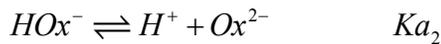
$$f_j = f_0 \beta_j [L]^j$$

## 2.6. Diagramas de distribución

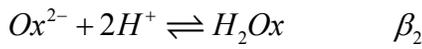
Una vez conocidas las fracciones molares se pueden construir con éstas los diagramas de distribución donde se grafican las diferentes  $f_i$  vs  $pL$  ( $p$  de partícula). Estos diagramas permiten conocer rápidamente la especie predominante a los diferentes valores de  $pL$  (o sea para las diferentes concentraciones de  $L$ )

*Ejemplo:* ácido oxálico ( $pKa_1=1.25$ ,  $pKa_2=4.3$ )

Primero necesito obtener los valores de  $\beta_1$  y  $\beta_2$  a partir de los de  $pKa_1$  y  $pKa_2$ . Para esto recordemos que los  $pKa$  se corresponden a las constantes de acidez (equilibrios de disociación sucesivos):



Mientras que las  $\beta$  son las constantes de equilibrio de formación globales:



Por lo tanto necesito utilizar la Ley de Hess (recordemos que esta ley no es aplicable a las constantes de equilibrio pero sí a sus logaritmos). Entonces los datos que usaremos son:

Ecuación	logK
$H_2Ox \rightleftharpoons H^+ + HOx^-$	-1.25
$HOx^- \rightleftharpoons H^+ + Ox^{2-}$	-4.3

Para obtener  $\beta_1$  basta con invertir el segundo equilibrio de acidez, de modo que  $\log(\beta_1)=4.4$  y por tanto  $\beta_1=10^{4.4}$ .

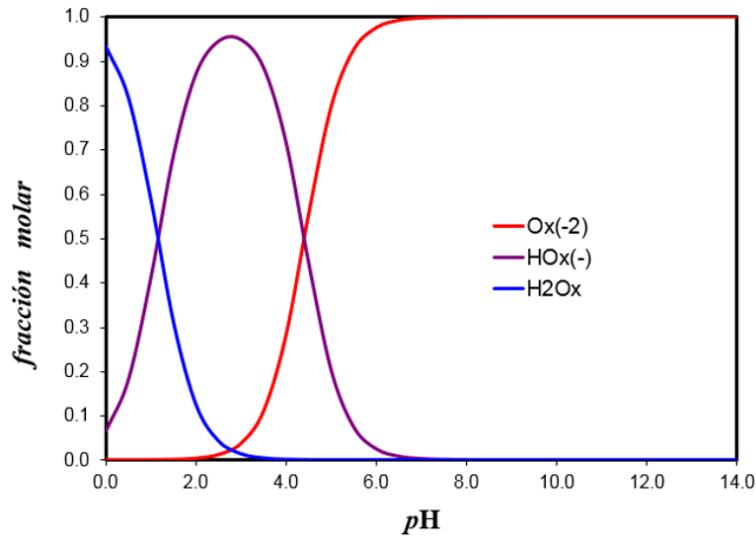
Para obtener  $\beta_2$  es necesario invertir ambas ecuaciones y sumarlas, con lo que obtenemos  $\log(\beta_2)=5.55$  y por tanto  $\beta_2=10^{5.55}$ .

Una vez conocidos los valores de  $\beta_1$  y  $\beta_2$  calculamos las fracciones molares a diferentes pHs:

H <sub>2</sub> Ox	pH	[H <sup>+</sup> ]	Ox <sup>-2</sup> $f_0$	HOx <sup>-</sup> $f_1$	H <sub>2</sub> Ox $f_2$
	0.00	1.00E+00	2.67E-06	5.32E-02	9.47E-01
$\beta$	0.50	3.16E-01	2.39E-05	1.51E-01	8.49E-01
2.00E+04	1.00	1.00E-01	1.80E-04	3.60E-01	6.40E-01
3.55E+05	1.50	3.16E-02	1.01E-03	6.39E-01	3.60E-01
	2.00	1.00E-02	4.24E-03	8.45E-01	1.50E-01
	2.50	3.16E-03	1.48E-02	9.33E-01	5.25E-02
log $\beta$	3.00	1.00E-03	4.69E-02	9.36E-01	1.67E-02
4.3	3.50	3.16E-04	1.36E-01	8.59E-01	4.83E-03
5.55	4.00	1.00E-04	3.33E-01	6.65E-01	1.18E-03
	4.50	3.16E-05	6.13E-01	3.87E-01	2.18E-04
	5.00	1.00E-05	8.34E-01	1.66E-01	2.96E-05
	5.50	3.16E-06	9.41E-01	5.94E-02	3.34E-06
	6.00	1.00E-06	9.80E-01	1.96E-02	3.48E-07
	6.50	3.16E-07	9.94E-01	6.27E-03	3.53E-08
	7.00	1.00E-07	9.98E-01	1.99E-03	3.54E-09
	7.50	3.16E-08	9.99E-01	6.31E-04	3.55E-10
	8.00	1.00E-08	1.00E+00	1.99E-04	3.55E-11
	8.50	3.16E-09	1.00E+00	6.31E-05	3.55E-12
	9.00	1.00E-09	1.00E+00	2.00E-05	3.55E-13
	9.50	3.16E-10	1.00E+00	6.31E-06	3.55E-14
	10.00	1.00E-10	1.00E+00	2.00E-06	3.55E-15
	10.50	3.16E-11	1.00E+00	6.31E-07	3.55E-16
	11.00	1.00E-11	1.00E+00	2.00E-07	3.55E-17
	11.50	3.16E-12	1.00E+00	6.31E-08	3.55E-18
	12.00	1.00E-12	1.00E+00	2.00E-08	3.55E-19
	12.50	3.16E-13	1.00E+00	6.31E-09	3.55E-20

13.00	1.00E-13	1.00E+00	2.00E-09	3.55E-21
13.50	3.16E-14	1.00E+00	6.31E-10	3.55E-22
14.00	1.00E-14	1.00E+00	2.00E-10	3.55E-23

Y con estos valores construimos el diagrama de distribución:



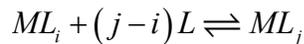
Los puntos donde se igualan las concentraciones de dos especies sucesivas se corresponden a los  $pK$ as. Además podemos apreciar las zonas de  $pH$  en las que predomina cada especie.

Notas:

- La zona de predominio de cada especie  $ML_j$  es aquella en la que la fracción molar de  $ML_j$  es mayor que la de cualquier otra especie del sistema.
- Puede haber sistemas para los cuales una determinada especie  $ML_j$  no predomine en ningún intervalo de  $pL$ .
- Los puntos de intersección para las fracciones molares de  $ML_j$  y  $ML_i$  corresponden al valor de  $pL$  al cual sus fracciones molares se igualan y éste es igual a:

$$pL = \frac{1}{j-i} \log \left( K_{ML_j}^{ML_i, (j-i)L} \right)$$

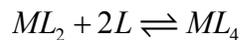
donde  $K_{ML_j}^{ML_i, (j-i)L}$  es la constante de equilibrio de la reacción:



Por ejemplo las fracciones molares de las especies  $ML_4$  y  $ML_2$  se igualan para:

$$pL = \frac{1}{2} \log(K_{ML_4}^{ML_2, 2L})$$

donde  $K_{ML_4}^{ML_2, 2L}$  es la constante de equilibrio de la reacción:



o sea:

$$pL = \frac{1}{2} \log\left(\frac{[ML_4]}{[ML_2][L]^2}\right)$$

### **Ejercicios:**

- 1)- Obtenga las constantes de dismutación para el ácido oxálico, sabiendo que  $pK_{a1}=1.25$  y  $pK_{a2}=4.3$ .
- 2) Para el ácido fosfórico ( $pK_{a1}=2.2$ ,  $pK_{a2}=7.2$ ,  $pK_{a3}=12.3$ )
  - a) Escriba su representación general
  - b) Identifique al polidador, al poliaceptor, a los anfolitos y a los componentes.
  - c) Diga cuantos equilibrios de dismutación presenta cada anfolito y cuantos equilibrios de dismutación totales son posibles.
  - d) Escriba todos los equilibrios de formación globales.
  - e) Escriba todos los equilibrios de disociación sucesivos.
  - f) Calcule todas las constantes de dismutación posibles para el ácido fosfórico.
  - g) Escriba las expresiones de las fracciones molares correspondientes a todas las especies.

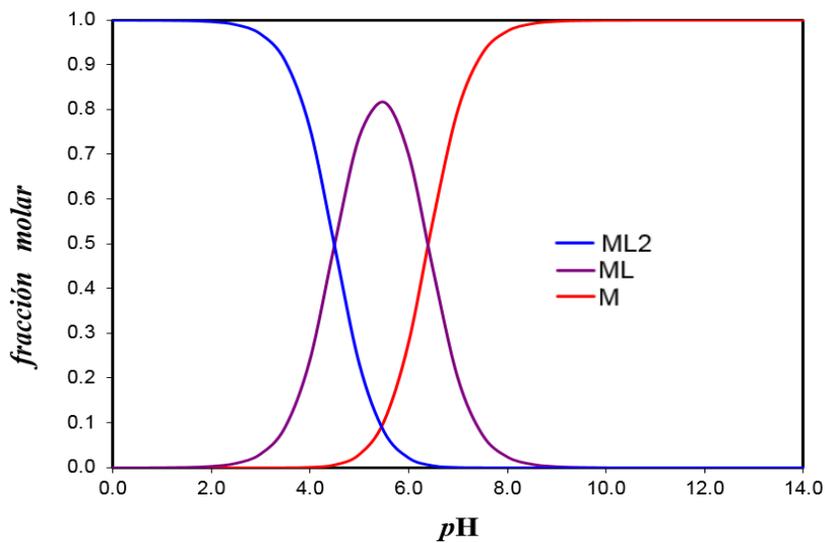
h) Construya el diagrama de distribución.

### 3. Diagramas de zonas de predominio.

Para un sistema hipotético:



Tenemos el siguiente diagrama de distribución:

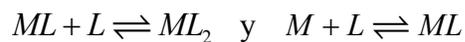


Este diagrama nos permite obtener los valores de  $pL_1$  y  $pL_2$  que son los que corresponden a fracciones molares idénticas de  $ML_2$  y  $ML$ , y de  $ML$  y  $M$ , respectivamente (o sea  $pL_1 = 4.5$  y  $pL_2 = 6.4$ ).

Es importante recordar que:

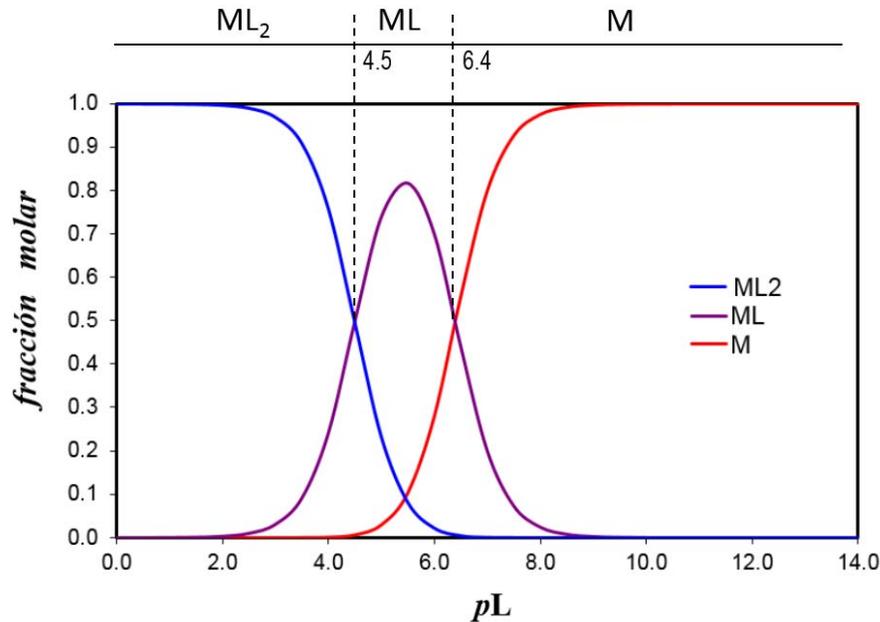
$$pL_1 = \log\left(K_{ML_2}^{ML,L}\right) \quad \text{y} \quad pL_2 = \log\left(K_{ML}^{M,L}\right)$$

donde  $K_{ML_2}^{ML,L}$  y  $K_{ML}^{M,L}$  son las constante de equilibrio de las reacciones:

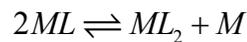


Por lo tanto para el caso de ácidos estos puntos corresponden a los  $pK$ as.

En el diagrama de distribución también podemos identificar las zonas donde predominan las diferentes especies.  $ML_2$  predomina para  $pL < 4.5$ ,  $ML$  predomina para  $4.5 < pL < 6.4$  y  $M$  predomina para  $pL > 6.4$ .



Para este sistema existe solamente un anfolito ( $ML$ ), para el cual existe sólo un equilibrio de dismutación:



Al cual le corresponde la siguiente constante de dismutación:

$$K_{ML_2, M}^{2ML} = \frac{[ML_2][M]}{[ML]^2}$$

El anfolito  $ML$  puede predominar solamente si

$$K_{ML_2, M}^{2ML} < 1$$

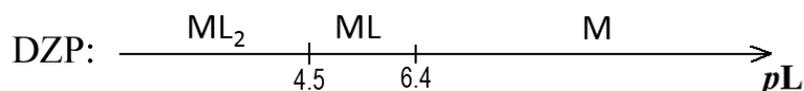
O lo que es lo mismo, si:

$$\log(K_{ML_2, M}^{2ML}) < 0$$

Para sistemas más complejos ( $ML_n$ ) donde un mismo anfolito puede participar en más de un equilibrio de dismutación, cada anfolito  $ML_j$  podrá predominar si, y solo si, todas sus

constantes de dismutación son  $<1$ . Si al menos una de sus constantes de dismutación es  $>1$  el anfolito no podrá predominar.

La información de predominio de especies mostrada en la figura anterior puede representarse de manera mucho más simplificada en lo que se conoce como diagramas de zona de predominio (DZP) y que corresponden a la parte superior de dicha figura:



#### 4. Escala de predicción de reacciones

La escala de predicción de reacciones (EPR) es un recurso muy útil para analizar el comportamiento de sistemas químicos en equilibrio.

Para construir la EPR se utiliza la convención de Charlot:

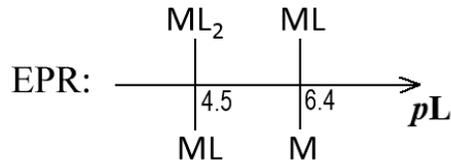
- La escala es lineal en  $pL$
- Cada par corresponde a los equilibrios de disociación sucesivos
- Los pares conjugados donador aceptor se ubican en la escala en los puntos donde  $[ML_i] = [ML_j]$ , o sea en los valores donde:

$$pL = \frac{1}{j-i} \log \left( K_{ML_j}^{ML_i, (j-i)L} \right) = -\frac{1}{j-i} \log \left( K_{ML_i, (j-i)L}^{ML_j} \right)$$

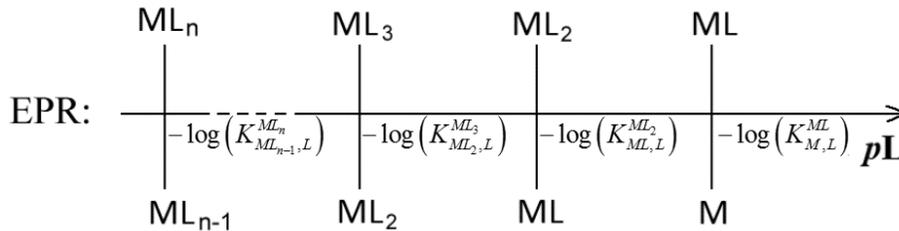
(para los ácidos, en escala de  $pH$ , los valores de  $pL$  se corresponden a sus  $pKas$ )

- Para cada par conjugado donador aceptor se ubica el donador arriba y el aceptor abajo.

Ejemplo: Para el sistema hipotético  $ML_2$  analizado anteriormente la EPR se escribiría como:



Y en general para un sistema  $ML_n$ :



Esta escala permite identificar cuando hay especies que no predominan. En estos casos la escala se simplifica de modo que solamente incluya a las especies que predominan.

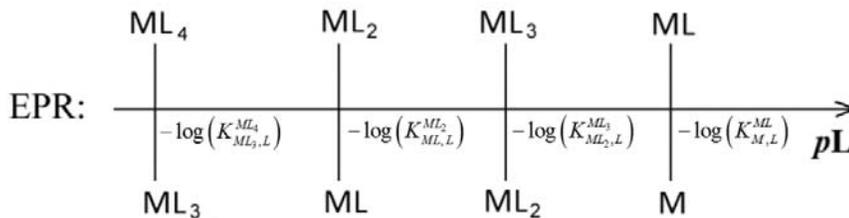
#### 4.1. Identificando si los anfolitos pueden predominar o no

Para identificar qué especies predominan analizamos los valores de las constantes de dismutación de los anfolitos (que son las especies que pueden no predominar).

Ejemplo: Para un sistema hipotético

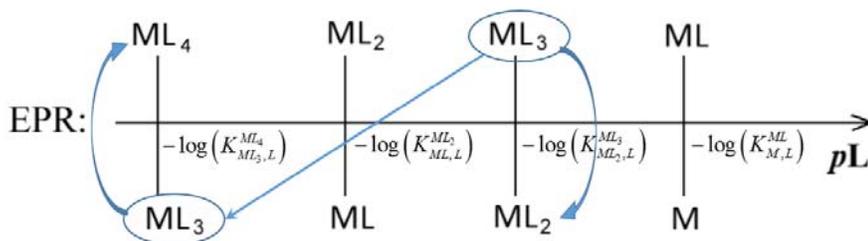


Con:

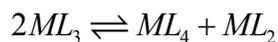


Los anfolitos son:  $ML_3$ ,  $ML_2$  y  $ML$ . Analicemos primeramente a  $ML_3$ . Para ello identificamos la ubicación del anfolito en la EPR (lo encerramos en un círculo tantas veces como aparezca) y conectamos con una flecha en la dirección donador  $\rightarrow$  receptor. En la

figura queda entonces encerrado en círculos el anfolito (reactivo en la reacción de dismutación) y sus pares serán los productos (final de las flechas curvas que empiezan en el anfolito).



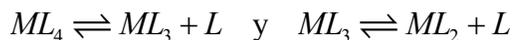
De modo que la reacción de dismutación en que estamos interesados en este caso es:



Al cual le corresponde la siguiente constante de dismutación:

$$K_{ML_4, ML_2}^{2ML_3} = \frac{[ML_4][ML_2]}{[ML_3]^2}$$

Y los equilibrios de cada par donador/aceptor (escritos como de disociación sucesiva) son:



Con constantes de equilibrio:

$$K_{ML_3, L}^{ML_4} = \frac{[ML_3][L]}{[ML_4]} \quad \text{y} \quad K_{ML_2, L}^{ML_3} = \frac{[ML_2][L]}{[ML_3]}$$

De modo que

$$K_{ML_4, ML_2}^{2ML_3} = \frac{K_{ML_2, L}^{ML_3}}{K_{ML_3, L}^{ML_4}}$$

Comprobamos que es cierto sustituyendo las expresiones

$$K_{ML_4, ML_2}^{2ML_3} = \frac{[ML_2][L]}{[ML_3]} \frac{[ML_4]}{[ML_3][L]} = \frac{[ML_4][ML_2]}{[ML_3]^2} = \frac{K_{ML_4}^{ML_3}}{K_{ML_2, L}^{ML_3}}$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por -1 para obtener los valores sobre el eje pL

$$-\log\left(K_{ML_4,ML_2}^{2ML_3}\right) = -\log\left(K_{ML_2,L}^{ML_3}\right) - \left(-\log\left(K_{ML_3,L}^{ML_4}\right)\right)$$

Para facilitar análisis, y usando las propiedades de los logaritmos reescribimos como:

$$\log\left(K_{2ML_3}^{ML_4,ML_2}\right) = \log\left(K_{ML_3}^{ML_2,L}\right) - \log\left(K_{ML_4}^{ML_3,L}\right)$$

Con lo que podemos racionalizar que si

$$\log\left(K_{ML_3}^{ML_2,L}\right) < \log\left(K_{ML_4}^{ML_3,L}\right) \quad \text{o} \quad -\log\left(K_{ML_3}^{ML_2,L}\right) > -\log\left(K_{ML_4}^{ML_3,L}\right)$$

o sea si el par  $ML_3/ML_2$  se encuentra a la derecha del par  $ML_4/ML_3$  en la escala de predicción de reacciones (como sucede en este caso), entonces

$$\log\left(K_{2ML_3}^{ML_4,ML_2}\right) < 0 \quad \text{y} \quad \therefore K_{2ML_3}^{ML_4,ML_2} < 1$$

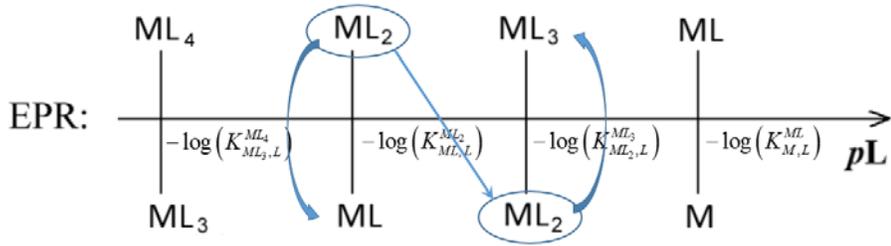
Lo que quiere decir que  $ML_3$  puede predominar.

Este análisis puede parecer complejo a primera vista, pero existen estrategias para leer directamente la EPR sin hacer todo el tratamiento matemático.

Para ello podemos utilizar uno de los siguientes análisis (siempre después de encerrar en círculos al anfolito y trazar la flecha que conecta en dirección donador  $\rightarrow$  receptor):

- 1) Si el par que contiene al anfolito actuando como donador se encuentra a la derecha del par que contiene al anfolito actuando como receptor, el anfolito puede predominar.
- 2) Si la flecha que indica la dirección de la transferencia de partícula va en dirección contraria al eje  $pL$ , entonces el  $\log(K_{\text{dism}})$  es negativo (igual que la dirección de la flecha), o sea la  $K_{\text{dism}} < 1$  y el anfolito puede predominar.

Analicemos ahora el anfolito  $ML_2$  utilizando estas estrategias. Primeramente localizamos al anfolito en la EPR, lo encerramos en un círculo y trazamos la flecha que los conecta en dirección donador  $\rightarrow$  receptor (recordemos que en la EPR ubicamos en la parte superior al eje a los donadores y en la inferior a los receptores).



Entonces, según nuestra figura,  $ML_2$  no puede predominar ya que:

$$\log(K_{2ML_2}^{ML_3,ML}) > 0 \quad \text{y} \quad \therefore K_{2ML_2}^{ML_3,ML} > 1$$

Y ya sabemos que basta con que una de las constantes de dismutación de un anfolito sea  $> 1$  para que el anfolito no predomine.

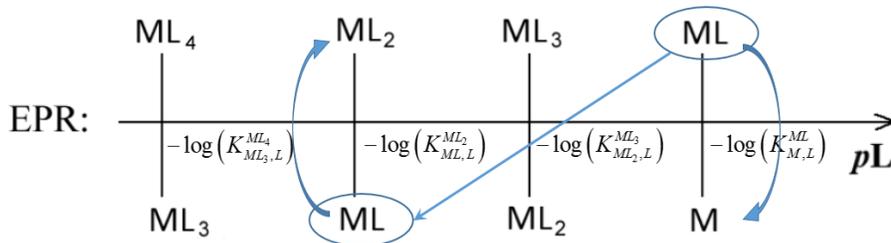
Utilizando cualquiera de las dos estrategias prácticas descritas anteriormente llegamos a la misma conclusión (el anfolito  $ML_2$  no puede predominar) ya que:

- 1) El par que contiene al anfolito actuando como donador se encuentra a la izquierda del par que contiene al anfolito actuando como aceptor.

O bien porque:

- 2) La flecha que indica la dirección de la transferencia de partícula va en la misma dirección que el eje  $pL$ , lo que indica que el  $\log(K_{\text{dism}})$  es positivo (igual que la dirección de la flecha), o sea la  $K_{\text{dism}} > 1$ .

Analicemos ahora el único anfolito que falta ( $ML$ ). Luego de localizar al anfolito en la EPR, encerrarlo en un círculo y trazar la flecha que los conecta en dirección donador  $\rightarrow$  aceptor, obtenemos la siguiente escala:



Que nos indica que el anfolito  $ML$  puede predominar ya que:

$$\log(K_{2ML}^{ML_2, M}) < 0 \quad \text{y} \quad \therefore K_{2ML}^{ML_2, M} < 1$$

Utilizando cualquiera de estrategias prácticas descritas anteriormente llegamos a la misma conclusión (el anfolito  $ML$  puede predominar) ya que:

- 1) El par que contiene al anfolito actuando como donador se encuentra a la derecha del par que contiene al anfolito actuando como aceptor.

O bien porque:

- 2) La flecha que indica la dirección de la transferencia de partícula va en la dirección contraria al eje  $pL$ , lo que indica que el  $\log(K_{\text{dism}})$  es negativo (igual que la dirección de la flecha), o sea la  $K_{\text{dism}} < 1$ .

Nota:

Es importante tener en cuenta que en estos análisis se incluyó solamente un equilibrio de dismutación para cada anfolito. En este caso, los de estequimetría 2:1:1, o sea los de tipo:



Por lo tanto estamos concluyendo si cada anfolito puede predominar o no, basándonos solamente en las constantes de dismutación:

$$K_{ML_{j+1}, ML_{j-1}}^{2ML_j} = \frac{[ML_{j+1}][M_{j-1}]}{[ML_j]^2}$$

En los casos en que con este análisis concluimos que un anfolito  $ML_j$  no puede predominar, el resultado es seguro porque basta con que una de sus constantes de dismutación sea  $> 1$  para que no predomine. Sin embargo cuando concluimos que un anfolito puede predominar estamos asumiendo que la dismutación más probable es justamente la de tipo  $2ML_j \rightleftharpoons ML_{j+1} + M_{j-1}$ . Esto se cumple siempre, de modo que si analizar los equilibrios de

dismutación que surgen de la EPR (cualquiera que esta sea) es suficiente para concluir acerca del predominio de cada especie.

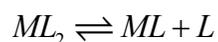
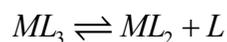
#### 4.2. Simplificación de la escala de predicción de reacciones

Cuando luego de terminar el análisis anterior encontramos al menos un anfolito que no puede predominar, es necesario hacer una simplificación de la EPR que nos permitirá construir el diagrama de zonas de predominio correctamente. Como su nombre lo indica en el DZP solo deben aparecer aquellas especies que puedan predominar en algún rango de la escala  $pL$ . Esto quiere decir que aquellos anfolitos que no predominan tienen que ser eliminados del DZP.

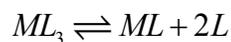
Para ello no basta con quitarlos directamente de la EPR (están involucrados en pares donador/aceptor) y no podemos dejar un extremo del par vacío. De modo que la estrategia a seguir consiste en sustituir los dos pares iniciales por un nuevo par que contiene a las contrapartes que no podemos eliminar. En el caso anterior habría que eliminar los pares  $ML_3/ML_2$  y  $ML_2/ML$  y sustituirlos por el par  $ML_3/ML$ . De este modo el anfolito  $ML_2$  (que no puede predominar ya no aparecería).

Pero dónde ubicamos el nuevo par?

Lo hacemos utilizando los datos que ya conocemos de los pares que vamos a eliminar:



Para el nuevo par  $ML_3/ML$  el equilibrio de disociación será igual a la suma de los dos anteriores:



Y podemos obtener el log de su constante de equilibrio utilizando la ley de Hess como:

$$\log(K_{ML,2L}^{ML_3}) = \log(K_{ML_2,L}^{ML_3}) + \log(K_{ML,L}^{ML_2})$$

Entonces al par  $ML_3/ML$  lo ubicamos en la escala de  $pL$  en la posición correspondiente a:

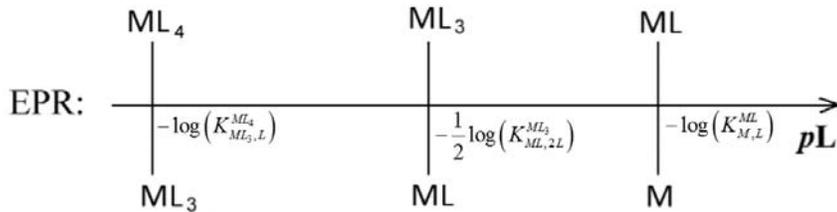
$$-\frac{1}{2}\log(K_{ML,2L}^{ML_3})$$

Dividimos por 2 porque la escala debe ser lineal en  $pL$  y en el equilibrio correspondiente al par  $ML_3/ML$  se intercambian dos partículas, por lo que tenemos que dividir por el número de partículas intercambiadas para garantizar la linealidad de la escala en la EPR.

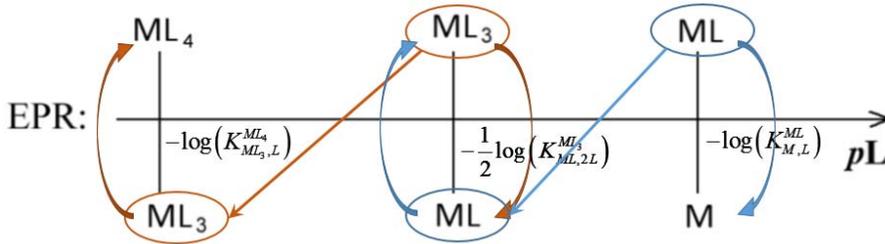
Este nuevo par debe encontrarse en algún punto intermedio entre los pares eliminados, o debe cumplirse que

$$\log(K_{ML_2,L}^{ML_3}) < \frac{1}{2}\log(K_{ML,2L}^{ML_3}) < \log(K_{ML,L}^{ML_2})$$

De este modo la nueva escala de predicción de reacciones quedará como:



Una vez obtenida la nueva EPR, se repite el protocolo para identificar si alguno de los anfolitos aun presentes en esta escala no puede predominar. Ahora quedan solamente los anfolitos  $ML_3$  y  $ML$ :



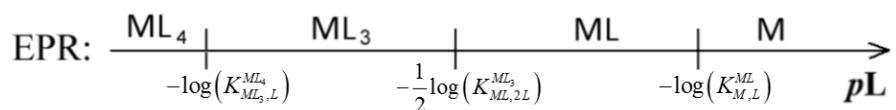
Y ambos pueden predominar ya que:

- 1) El par que contiene al anfolito actuando como donador se encuentra a la derecha del par que contiene al anfolito actuando como aceptor, tanto para  $ML_3$  como para  $ML$ .

O bien porque:

- 2) La flecha que indica la dirección de la transferencia de partícula va en la dirección contraria al eje  $pL$ , lo que indica que el  $\log(K_{\text{dism}})$  es negativo (igual que la dirección de la flecha), o sea la  $K_{\text{dism}} < 1$ , tanto para  $ML_3$  como para  $ML$ .

Entonces, cuando todas las especies presentes en la EPR pueden predominar, utilizamos la información en esta escala para construir los diagramas de zonas de predominio. Para el ejemplo anterior el DZP quedaría como:



De este modo, utilizando la EPR podemos construir DZPs sin necesidad de tener primero los diagramas de distribución.

### Ejercicios:

Construya los DZP de:

1. Ácido fosfórico ( $pK_{a1}=2.2$ ,  $pK_{a2}=7.2$ ,  $pK_{a3}=12.3$ )
2. Fe(II)-OH<sup>-</sup> ( $\log\beta_1=3.8$ ,  $\log\beta_2=7.2$ ,  $\log\beta_3=8.6$ ,  $\log\beta_4=9.65$ )
3. Fe(III)-OH<sup>-</sup> ( $\log\beta_1=11.81$ ,  $\log\beta_2=22.33$ ,  $\log\beta_3=29.44$ ,  $\log\beta_4=34.4$ )
4. Fe(II)-NH<sub>3</sub> ( $\log\beta_1=1.5$ ,  $\log\beta_2=2.5$ ,  $\log\beta_3=3.0$ ,  $\log\beta_4=3.2$ )
5. Ni(II)-NH<sub>3</sub> ( $\log\beta_1=2.73$ ,  $\log\beta_2=4.9$ ,  $\log\beta_3=6.9$ ,  $\log\beta_4=7.8$ ,  $\log\beta_5=8.9$ ,  $\log\beta_6=9.0$ )

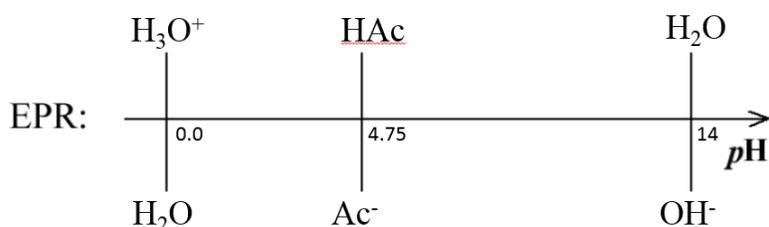
## 4.3. Cálculo de pH y condiciones de equilibrio

### 4.3.1. Condiciones iniciales: una sola especie

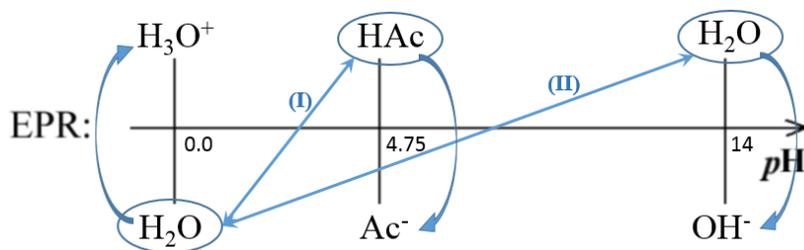
Otra aplicación de la EPR es para el cálculo de condiciones de equilibrio bajo la aproximación de un solo equilibrio representativo. Esta se base en escoger dentro de los equilibrios posibles para el sistema de interés, aquel que mejor lo representa (el dominante,

o más importante, si se quiere). Pero, ¿cómo hacer esta selección? Para eso es que utilizamos la EPR.

Digamos por ejemplo que tenemos una solución de ácido acético en agua, con  $[HAc] = 0.01$  M. Y sabemos que el  $pK_a$  del HAc es 4.75. En este caso la partícula es el protón por lo que la EPR tendrá escala de  $pH$ :



En la EPR encerramos en un círculo las especies presentes, y analizamos todos los equilibrios posibles entre ellas, dibujando flechas en dirección donador aceptor:

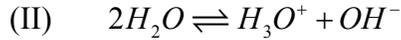


El conjunto completo de equilibrios posibles será:

- (I)  $HAc + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+$
- (II)  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
- (III)  $H_2O + Ac^- \rightleftharpoons HAc + OH^-$
- (IV)  $H_3O^+ + Ac^- \rightleftharpoons HAc + H_2O$
- (V)  $HAc + OH^- \rightleftharpoons Ac^- + H_2O$

Sin embargo para escoger el equilibrio representativo solo consideramos los dos primeros porque son aquellos correspondientes a las especies presentes al inicio (las encerradas en círculos):

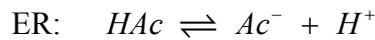
- (I)  $HAc + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+$



Que pueden escribirse simplificadamente, con el agua implícita, como:



Entonces de estos equilibrios, se escogerá como equilibrio representativo (ER) del sistema aquel que tenga la mayor constante de equilibrio. En este caso el (I). Y hacemos el análisis en las condiciones de equilibrio según:



Inicio:            0.01

Equilibrio    0.01(1- $\alpha$ )    0.01 $\alpha$     0.01 $\alpha$

De modo que:

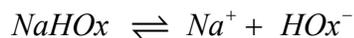
$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(0.01\alpha)(0.01\alpha)}{0.01(1-\alpha)}$$

Y resolviendo la ecuación cuadrática correspondiente, obtenemos  $\alpha=10^{-1.38}$ .

Por lo tanto en el equilibrio  $[H^+]=[Ac^-]=10^{-3.38}$  M,  $[HAc]=10^{-1.62}$  M y  $pH=3.38$ .

Esta estrategia puede aplicarse también cuando la concentración inicial que conocemos no es del donador (ácido acético en el ejemplo anterior) sino de un anfótero o del aceptor y tanto para sistemas monodonadores como polidonadores. Veamos entonces otro ejemplo. Supongamos que tenemos un sistema oxalato ácido de sodio de concentración 0.01 M (los  $pK_a$ s del ácido oxálico son 1.25 y 4.3).

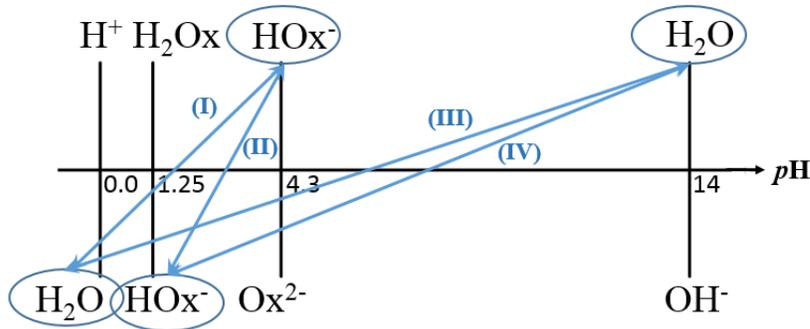
Primeramente consideramos la disociación completa de electrolitos fuertes (si hay alguno). En este caso el oxalato ácido de sodio lo es, por lo tanto:



Inicio:            0.01

Equilibrio         $\approx 0$              $\approx 0.01$      $\approx 0.01$

Por lo tanto la EPR en este caso quedaría como:



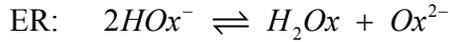
El conjunto completo de equilibrios posibles para este sistema será:

- (I)  $HOx^- \rightleftharpoons Ox^{2-} + H^+$
- (II)  $2HOx^- \rightleftharpoons H_2Ox + Ox^{2-}$
- (III)  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
- (IV)  $HOx^- + H_2O \rightleftharpoons H_2Ox + OH^-$
- (V)  $H_2Ox \rightleftharpoons HOx^- + H^+$
- (VI)  $H_2O + Ox^{2-} \rightleftharpoons HOx^- + OH^-$

De este conjunto de equilibrios los 4 primeros son los candidatos posibles para elegir el equilibrio representativo, ya que son los que involucran a las especies presentes en el sistema de interés:

- (I)  $HOx \rightleftharpoons Ox^{2-} + H^+$   $K_a=10^{-4.3}$  M
- (II)  $2HOx^- \rightleftharpoons H_2Ox + Ox^{2-}$   $K_{dism}=10^{-3.05}$
- (III)  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$   $K_w=10^{-14}$  M
- (IV)  $HOx^- + H_2O \rightleftharpoons H_2Ox + OH^-$   $K_b=10^{-12.75}$

El equilibrio representativo será entonces el equilibrio (II), o sea el equilibrio de dismutación de  $HOx^-$  ya que es el que presenta la mayor constante. Entonces hacemos los cálculos utilizando este equilibrio:



Inicio: 0.01

Equilibrio 0.01(1-2α) 0.01α 0.01α

De modo que:

$$K_{dism} = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}][\text{Ox}^{2-}]}{[\text{HOx}^-]^2} = \frac{(0.01\alpha)(0.01\alpha)}{(0.01)^2(1-2\alpha)^2}$$

$$K_{dism} = \frac{\alpha^2}{(1-2\alpha)^2}$$

$$\sqrt{10^{3.05}} = \frac{\alpha}{(1-2\alpha)}$$

De donde  $\alpha=10^{-1.550}$ , y por lo tanto:

$$[\text{H}_2\text{Ox}]=[\text{Ox}^{2-}]=0.01\alpha=10^{-3.550} \text{ M}$$

$$[\text{HOx}^-]=0.01(1-2\alpha)=10^{-2.025} \text{ M.}$$

Pero como  $\text{H}^+$  no aparece en el equilibrio representativo, no podemos obtener  $[\text{H}^+]$  directamente de este análisis y por lo tanto tampoco el pH.

Para ello vamos a necesitar un equilibrio auxiliar donde esta especie sí aparezca explícitamente. Por ejemplo el equilibrio correspondiente a la primera constante de acidez:



$$K_{a1} = \frac{[\text{HOx}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{Ox}]} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{Ox}]}{[\text{HOx}^-]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-1.25} 10^{-3.550}}{10^{-2.025}} = 10^{-2.775} \quad \Rightarrow \quad \text{pH}=2.775$$

Del mismo modo podría utilizarse el equilibrio correspondiente a la segunda constante de acidez y el resultado tiene que ser el mismo:



$$K_{a_2} = \frac{[Ox^{2-}][H^+]}{[HOx^-]} \quad \Rightarrow \quad [H^+] = \frac{K_{a_2}[HOx^-]}{[Ox^{2-}]}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-4.3} 10^{-2.025}}{10^{-3.550}} = 10^{-2.775} \quad \Rightarrow \quad pH=2.775$$

Para obtener el único dato que nos falta, la concentración de  $Na^+$ , nos auxiliamos del balance de cargas:

$$[HOx^-] + 2[Ox^{2-}] = [H^+] + [Na^+]$$

$$[Na^+] = [HOx^-] + 2[Ox^{2-}] - [H^+]$$

$$[Na^+] = 10^{-2.025} + 2(10^{-3.550}) - 10^{-2.775}$$

$$[Na^+] = 10^{-2.08} \text{ M}$$

### Ejercicios:

Utilizando la aproximación del equilibrio representativo, calcule el  $pH$  y las condiciones de equilibrio para las siguientes condiciones iniciales:

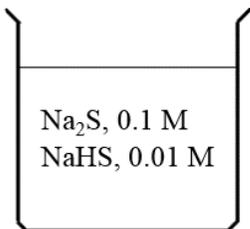
1.  $[H_3PO_4]=0.01 \text{ M}$
2.  $[NaH_2PO_4]=0.01 \text{ M}$
3.  $[Na_2HPO_4]=0.01 \text{ M}$
4.  $[H_2PO_4^{3-}]=0.01 \text{ M}$

Datos:

Ácido fosfórico ( $pK_{a1}=2.2$ ,  $pK_{a2}=7.2$ ,  $pK_{a3}=12.3$ )

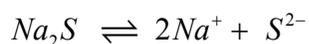
#### 4.3.2. Condiciones iniciales: más de una especie (mezclas de interacción)

La aproximación de un equilibrio representativo puede aplicarse también a sistemas más complejos donde coexista más de una especie. Tomemos como ejemplo el sistema:



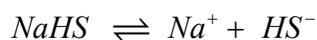
Datos:  $\text{H}_2\text{S}$  ( $pK_{a1}=7.1, pK_{a2}=12.9$ )

Primero consideramos la disociación completa de electrolitos fuertes (si hay alguno). En este caso tanto el sulfuro como el hidrogeno-sulfuro de sodio lo son, por lo tanto:



Inicio:            0.1

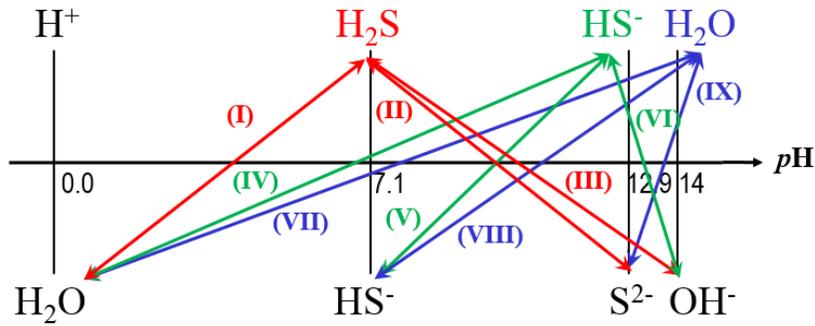
Equilibrio         $\approx 0$          $\approx 0.2$      $\approx 0.1$



Inicio:            0.01

Equilibrio         $\approx 0$          $\approx 0.01$     $\approx 0.01$

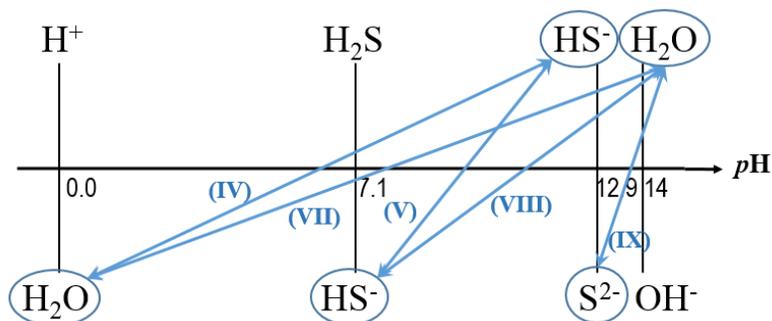
Solamente por esta vez, pensemos por un momento en todos los equilibrios posibles para un sistema como este. Para ello identifiquemos a las diferentes especies que pueden actuar como donadores, por ejemplo, y analicemos todos los equilibrios en los que pueden estar involucrados. Podríamos utilizar igualmente a los aceptores y llegaríamos al mismo conjunto de equilibrios pero escritos en la dirección contraria. Usando los donadores tenemos:



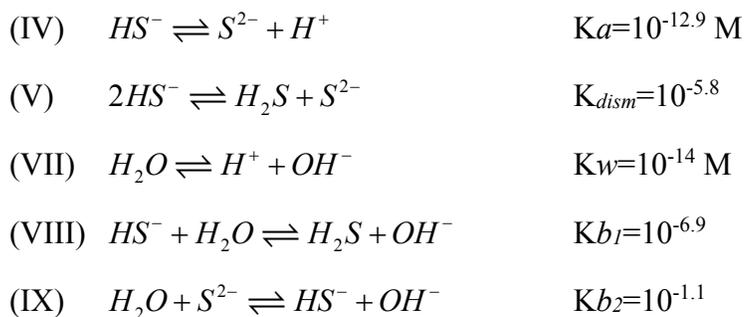
De modo que los equilibrios serían

- (I)  $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$
- (II)  $H_2S + S^{2-} \rightleftharpoons 2HS^-$
- (III)  $H_2S + OH^- \rightleftharpoons HS^- + H_2O$
- (IV)  $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$
- (V)  $2HS^- \rightleftharpoons H_2S + S^{2-}$
- (VI)  $HS^- + OH^- \rightleftharpoons S^{2-} + H_2O$
- (VII)  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
- (VIII)  $H_2O + HS^- \rightleftharpoons H_2S + OH^-$
- (IX)  $H_2O + HS^- \rightleftharpoons H_2S + OH^-$

Sin embargo hay varios equilibrios repetidos, solo que escritos en sentido inverso. El equilibrio V es = - el equilibrio II, el equilibrio VII es = - el equilibrio III, y el equilibrio IX es = - el equilibrio VI. De modo que habría que excluir un equilibrio para cada par de equilibrios repetidos. Además no todos los equilibrios involucran a las especies existentes en nuestro sistema y necesitamos identificar uno de ellos como equilibrio representativo. Utilizando la EPR para representarlos, tendríamos:



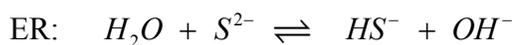
Podemos reconocer entonces que existe un subconjunto de 5 equilibrios que son los candidatos posibles para elegir el equilibrio representativo:



Como las constantes de todos estos equilibrios son  $< 1$ , esto hace que el sistema pueda clasificarse como mezcla de interacción. O sea podemos considerar que no hay reacciones entre las especies que forman la mezcla. Basta con que una de las constantes de equilibrio sea  $> 1$  para que la mezcla no sea de interacción, sino de reacción.

Una vez identificada la mezcla como de interacción, continuamos con un tratamiento similar al caso de una sola especie.

El equilibrio representativo será entonces el equilibrio (IX), o sea el equilibrio de ya que es el que presenta la mayor constante. Entonces hacemos los cálculos utilizando este equilibrio:



Inicio:	0.1	0.01		
Equilibrio	$0.1(1-\alpha)$	$0.01+0.1\alpha$	$0.1\alpha$	

De modo que:

$$Kb_2 = 10^{-1.1} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]^2} = \frac{(0.01+0.1\alpha)(0.1\alpha)}{0.1(1-\alpha)}$$

Con lo que se llega a la ecuación cuadrática:

$$0.1\alpha^2 + (0.01+10^{-1.1})\alpha - 10^{-1.1} = 0$$

De donde  $\alpha=10^{-0.26}$ , y por lo tanto:

$$[S^{2-}] = 0.1(1-\alpha) = 10^{-1.35} \text{ M}$$

$$[HS^-] = 0.01+0.1\alpha = 10^{-1.19} \text{ M}$$

$$[OH^-] = 0.1\alpha = 10^{-1.26} \text{ M} \quad \text{y}$$

$$[H^+] = Kw/[OH^-] = 10^{-14}/10^{-1.26} = 10^{-12.74} \text{ M}$$

Por lo tanto  $pH = 12.74$

Como  $H_2S$  no aparece en el equilibrio representativo, no podemos obtener  $[H_2S]$  directamente de este análisis. Para esto necesitamos un equilibrio auxiliar donde esta especie sí aparezca explícitamente. Por ejemplo el equilibrio correspondiente a la primera constante de acidez:



$$K_{dism} = \frac{[H_2S][S^{2-}]}{[HS^-]^2} \quad \Rightarrow \quad [H_2S] = \frac{K_{dism}[HS^-]^2}{[S^{2-}]}$$

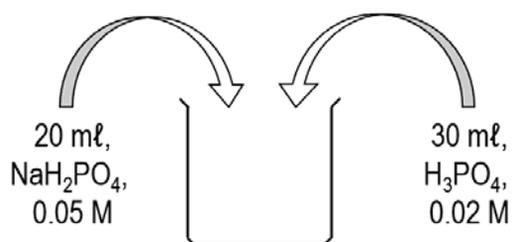
$$[H_2S] = \frac{10^{-5.8} 10^{-1.19}}{(10^{-1.35})^2} = 10^{-4.9}$$

Por último para obtener la concentración de  $Na^+$ , nos auxiliamos del balance de cargas:

$$\begin{aligned}
[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] &= [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-] \\
[\text{Na}^+] &= [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \\
[\text{Na}^+] &= 10^{-1.19} + 2(10^{-1.35}) + 10^{-1.26} - 10^{-12.74} \\
[\text{Na}^+] &= 10^{-0.68} \text{ M}
\end{aligned}$$

Veamos ahora otro ejemplo para el cual lo que sabemos de las condiciones iniciales es la información que tenemos cuando preparamos mezclas en un laboratorio.

Queremos conocer las condiciones de equilibrio de un sistema que se formó mezclando 20 ml de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  de concentración 0.05 M con 30 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de concentración 0.02 M:



Datos: Ácido fosfórico ( $pK_{a1}=2.2$ ,  $pK_{a2}=7.2$ ,  $pK_{a3}=12.3$ )

En este caso lo primero que tenemos que determinar son las concentraciones formales de las diferentes especies una vez mezcladas. Para ello nos auxiliaremos de que sabemos que las cantidades de sustancia no pueden variar. Etiquetemos con 1 las condiciones antes de hacer la mezcla y con 2 las condiciones después de mezclar. Entonces se cumple que:

$$\begin{aligned}
n_1 &= n_2 \\
C_1 V_1 &= C_2 V_2
\end{aligned}$$

De donde podemos conocer las concentraciones de las especies en la mezcla, si conocemos el volumen final como:

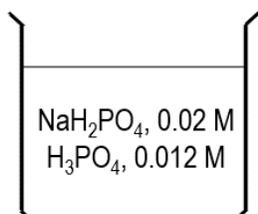
$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2}$$

Y considerando que los volúmenes son aditivos (lo que sabemos que es una aproximación), el volumen de la mezcla será la suma de los volúmenes de las soluciones que mezclamos, o sea  $V_2 = 50 \text{ mL}$ . Por lo tanto en la mezcla:

$$[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = \frac{C_1(\text{NaH}_2\text{PO}_4)V_1(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{V_2} = \frac{20\text{mL} \cdot 0.05\text{M}}{50\text{mL}} = 0.02\text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{C_1(\text{H}_3\text{PO}_4)V_1(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V_2} = \frac{30\text{mL} \cdot 0.02\text{M}}{50\text{mL}} = 0.012\text{M}$$

O sea:

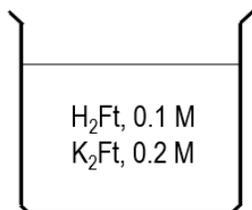


Una vez en este punto, realizamos un procedimiento similar al del ejemplo anterior.

#### 4.3.3. Condiciones iniciales: más de una especie (mezclas de reacción)

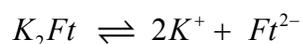
No todas las mezclas son mezclas de interacción, también puede pasar que algunas de las especies de una mezcla puedan reaccionar entre sí. Como vimos antes esto podemos saberlo auxiliándonos de la escala de predicción de reacciones.

Tomemos como ejemplo la siguiente mezcla de ácido ftálico y ftalato de potasio, a los que representaremos con los acrónimos  $\text{H}_2\text{Ft}$  y  $\text{K}_2\text{Ft}$ :



Datos:  $\text{H}_2\text{Ft}$  ( $pK_{a1}=2.8, pK_{a2}=5.1$ )

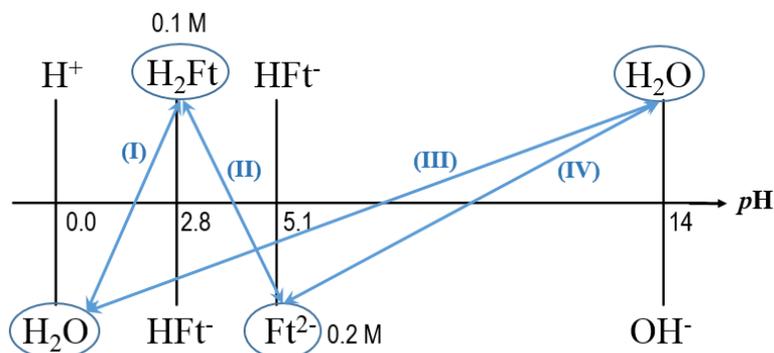
Primeramente consideramos la disociación completa de electrolitos fuertes (si hay alguno).  
 En este caso tanto el  $K_2Ft$  lo es, por lo tanto:



Inicio: 0.2

Equilibrio  $\approx 0$   $\approx 0.4$   $\approx 0.2$

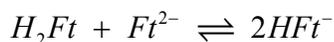
De modo que la EPR, incluyendo solamente a los equilibrios que involucran a las especies presentes en nuestro sistema, quedaría como:



Y el conjunto de equilibrios relevantes para elegir el equilibrio representativo, será:

- (I)  $H_2Ft \rightleftharpoons HFt^- + H^+$   $K_{a1}=10^{-2.8} M$
- (II)  $H_2Ft + Ft^{2-} \rightleftharpoons 2HFt^-$   $K=10^{+2.3}$
- (III)  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$   $K_w=10^{-14} M$
- (IV)  $H_2O + Ft^{2-} \rightleftharpoons HFt^- + OH^-$   $K_{b1}=10^{-8.9}$

Como la constante del segundo equilibrio es  $>1$ , esto hace que el sistema se clasifique como mezcla de reacción. Por lo tanto en este caso el tratamiento matemático difiere del que vimos para mezclas de interacción, al menos en la primera parte. Primeramente utilizamos una aproximación que consiste en considerar que la reacción ocurre completamente. Entonces avanzamos la reacción a un 100% según:



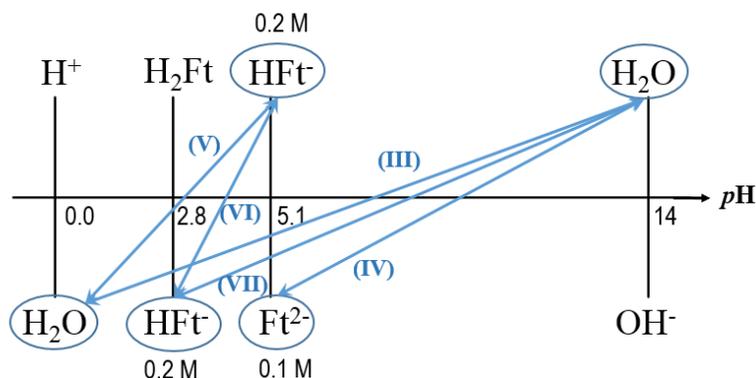
Inicio:      0.1      0.2

DR1           $\approx 0$       0.1      0.2

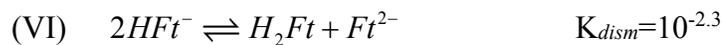
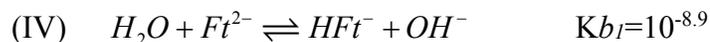
Donde DR1 quiere decir: después de avanzar al 100% la primera reacción que ocurre en el sistema.

Es importante notar que la relación estequiométrica de los reactivos es 1:1 pero sus concentraciones (y por tanto sus cantidades asumiendo volumen constante) no lo son. Por lo tanto hay que identificar la sustancia limitante antes de decidir cuánto de cada especie tendremos al finalizar la reacción. En este caso la sustancia limitante es el  $H_2Ft$ , por lo que será el único reactivo cuya concentración será aproximadamente 0 al terminar la reacción.

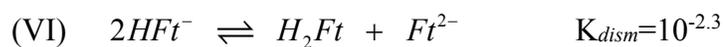
Luego de avanzar la reacción representada en el equilibrio (II) construimos una nueva EPR con las nuevas condiciones:



Y el nuevo conjunto de equilibrios relevantes para elegir el equilibrio representativo, será:



En este punto las constantes de todos los equilibrios son  $<1$ , por lo que el sistema se clasifica como mezcla de interacción. Una vez que llegamos a una mezcla de interacción realizamos el procedimiento ya explicado anteriormente que comienza por identificar el equilibrio representativo que en este caso es:



DR1	0.2	0.1	
Equilibrio	$0.2(1-2\alpha)$	$0.2\alpha$	$0.1+0.2\alpha$

De modo que:

$$K_{dism} = 10^{-2.3} = \frac{[H_2Ft][Ft^{2-}]}{[HFt^-]^2} = \frac{(0.2\alpha)(0.1+0.2\alpha)}{[0.2(1-2\alpha)]^2}$$

Con lo que se llega a la ecuación cuadrática:

$$10^{-0.71}\alpha^2 + 10^{-0.98}\alpha - 10^{-3.0} = 0$$

De donde  $\alpha=10^{-2.03}$ , y por lo tanto:

$$[H_2Ft] = 0.2\alpha = 10^{-2.73} \text{ M}$$

$$[HFt^-] = 0.2(1-2\alpha) = 10^{-0.7} \text{ M}$$

$$[Ft^{2-}] = 0.1+0.2\alpha = 10^{-0.99} \text{ M}$$

Pero como  $H^+$  no aparece en el equilibrio representativo, no podemos obtener  $[H^+]$  directamente de este análisis y por lo tanto tampoco el  $pH$ . Para ello vamos a necesitar un equilibrio auxiliar donde esta especie sí aparezca explícitamente. Por ejemplo el equilibrio correspondiente a la primera constante de acidez:



$$Ka_1 = \frac{[HFt^-][H^+]}{[H_2Ft]} \quad \longrightarrow \quad [H^+] = \frac{Ka_1[H_2Ft]}{[HFt^-]}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-2.8} 10^{-2.73}}{(10^{-0.7})} = 10^{-4.83} \quad \text{y por lo tanto}$$

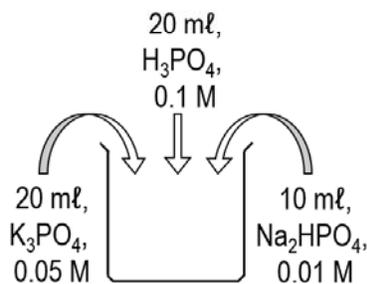
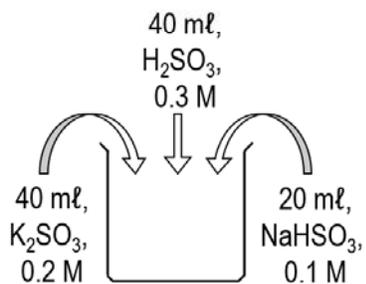
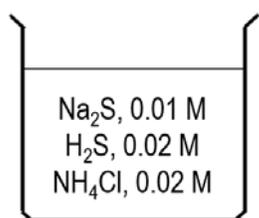
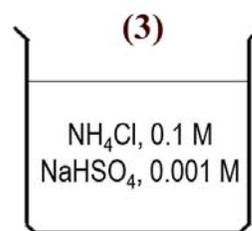
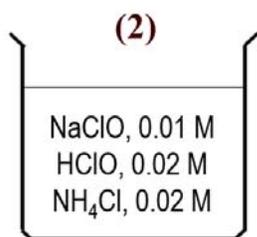
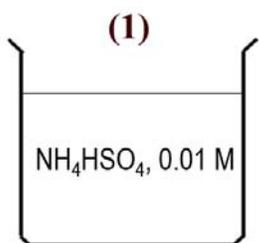
$$pH=4.83$$

Ahora solo falta la concentración de iones hidroxilo. Para obtenerla usamos el equilibrio de autoprotólisis del agua:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.83}} = 10^{-9.17} \text{ M}$$

### Ejercicios:

Utilizando la aproximación del equilibrio representativo, calcule el pH y las condiciones de equilibrio para los siguientes sistemas:



### Datos:

HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (pKa=2.1), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (pKa=9.2), HClO (pKa=7.1), H<sub>2</sub>S (pKa<sub>1</sub>=7.1, pKa<sub>2</sub>=12.9),

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pKa<sub>1</sub>=2.2, pKa<sub>2</sub>=7.2, pKa<sub>3</sub>=12.3), H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (pKa<sub>1</sub>=1.9, pKa<sub>2</sub>=7.2),

H<sub>2</sub>Ox (pKa<sub>1</sub>=1.25, pKa<sub>2</sub>=4.3),

## 5. Valoraciones ácido-base

Las valoraciones (también conocidas como titulaciones o volumetrías) son técnicas de análisis cuantitativo ampliamente utilizadas en la química. En general consisten en determinar la concentración de una solución problema mediante la adición de volúmenes medidos de otra solución de concentración conocida.

Como su nombre lo indica, en las valoraciones ácido-base las dos soluciones utilizadas son una base y un ácido.

### 5.1. Definiciones

*Analito*: solución problema de concentración desconocida.

*Valorante*: solución de volumen variable (la que se coloca en la bureta)

*Estándar*: solución de concentración conocida.

*Punto de equivalencia*: es el punto de la valoración en que ha se completado la reacción de valoración exactamente (o sea sin exceso de ninguno de los reactivos). Es un punto imposible de localizar de manera exacta ya que para reconocerlo necesitamos realizar mediciones u observaciones y estas siempre incluyen un margen de error.

*Punto final de la valoración*: es el punto en el que basándonos en algún criterio (cambio de color por ejemplo) decidimos que la reacción de valoración ha concluido. Mientras mejor sea nuestro criterio, el punto final de la valoración será más cercanos al punto de equivalencia. Lo ideal sería que pudiéramos hacerlos coincidir exactamente. El punto final de la valoración es práctico, mientras que el de equivalencia es teórico.

*Indicadores*: Los indicadores más utilizados en valoraciones ácido base son compuestos que cambian de color al modificarse el pH.

Para decidir cuál indicador nos conviene más en cada caso es necesario conocer el pH del punto de equivalencia. Para ello necesitamos obtener primeramente la curva de valoración teórica.

## 5.2. Curvas de valoración teóricas

Las valoraciones ácido base pueden considerarse como mezclas de reacción donde el volumen de una de las disoluciones en la mezcla (y por lo tanto también el volumen total) va cambiando en el tiempo.

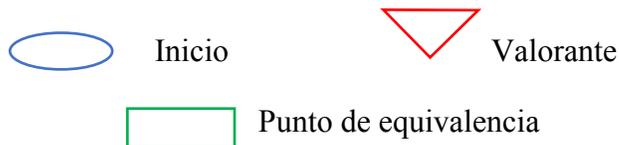
Por lo tanto se pueden obtener curvas de valoración teóricas utilizando la aproximación de equilibrios representativos. La estrategia a seguir puede englobarse en tres grandes pasos:

- 1) Calcular las condiciones de equilibrio al inicio y en los puntos de equivalencia.
- 2) Calcular la cuantitatividad de la reacción en los puntos de equivalencia.
- 3) A partir de estos resultados definir el número de equilibrios que necesito en cada etapa de la valoración.

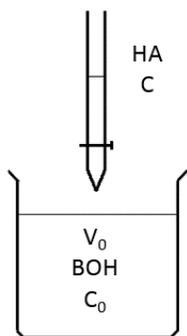
En el caso de un ácido monoprótico HA, solo existe un punto de equivalencia y por tanto las etapas de la valoración serán inicio (In), antes del punto de equivalencia (APE), punto de equivalencia (PE), y después del punto de equivalencia (DPE).

Sin embargo para un ácido poliprótico  $H_nA$ , las etapas de la valoración son: inicio (In), antes del primer punto de equivalencia (APE1), primer punto de equivalencia (PE1), antes del segundo punto de equivalencia (APE2), segundo punto de equivalencia (PE2) y así sucesivamente hasta antes del enésimo punto de equivalencia (APE<sub>n</sub>), enésimo punto de equivalencia (PE<sub>n</sub>), y después del enésimo punto de equivalencia (DPE<sub>n</sub>).

Para utilizar una escala de predicciones de reacciones única para todo el proceso de valoración, definiremos la siguiente simbología:



Veamos ahora un ejemplo hipotético de valoración de una base fuerte con un ácido fuerte:



In:  $C_0V_0$

DD1:  $\approx 0 \quad \approx C_0V_0 \quad \approx C_0V_0$



In:  $CV$

DD2:  $\approx 0 \quad \approx CV \quad \approx CV$

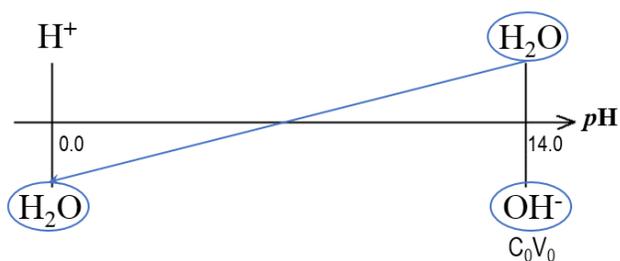
(todo en moles o milimoles)

En general cuando hacemos valoraciones la concentración de la solución en la bureta (C en este caso) debe ser al menos 10 veces mayor que la concentración de la solución en el vaso (C en este caso) para evitar efectos de dilución.

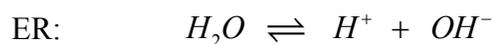
### 5.2.1. Condiciones de equilibrio al inicio y en los puntos de equivalencia

La escala de predicción de reacciones la construiremos considerando lo que sucede dentro del vaso de precipitados.

Así al inicio de la valoración (cuando todavía no se ha añadido nada del ácido):



Es una mezcla de interacción y por lo tanto utilizamos el equilibrio representativo, en este caso el único posible que corresponde a la autoprotólisis del agua, para calcular las condiciones de equilibrio:



DD:  $C_0V_0$

Eq.:  $\alpha C_0V_0 \quad C_0V_0 + \alpha C_0V_0$

Según el análisis del equilibrio representativo, en el equilibrio:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{\alpha C_0 V_0}{V_0} = \alpha C_0 \\ [OH^-] &= \frac{C_0 V_0 (1 + \alpha)}{V_0} = C_0 (1 + \alpha) \end{aligned}$$

En agua pura:

$$[H^+] = \alpha C_0 = 10^{-7}$$

Por lo tanto

$$\alpha = \frac{10^{-7}}{C_0}$$

De modo que  $C_0$  tiene que ser mayor que  $10^{-6}$  M para poder considerar  $\alpha \ll 1$  (o sea  $\alpha \approx 0$ ) y por tanto que la disociación del agua es despreciable, para un 10% de error. Si queremos mayor exactitud, por ejemplo 1% de error, entonces para usar esta aproximación  $C_0$  tiene que ser mayor que  $10^{-5}$  M.

En la mayoría de los casos que se presentan en el laboratorio este es el caso ( $C_0 > 10^{-5}$  M), y entonces, para el problema que estamos analizando:

$$\begin{aligned} [OH^-] &= C_0 \\ [H^+] &= \frac{10^{-14}}{C_0} \end{aligned}$$

Con lo cual ya tenemos las condiciones de equilibrio al inicio de la valoración.

Para el punto de equivalencia, lo primero es estimar el volumen de la solución en este punto, recordemos que al volumen inicial se le ha añadido otro volumen, el necesario de la solución de HA ( $V_{PE}$ ). Para ello usamos las cantidades de sustancia que sabemos tienen que cumplir en el punto de equivalencia con:

$$n(\text{HA}) = n(\text{BOH})$$

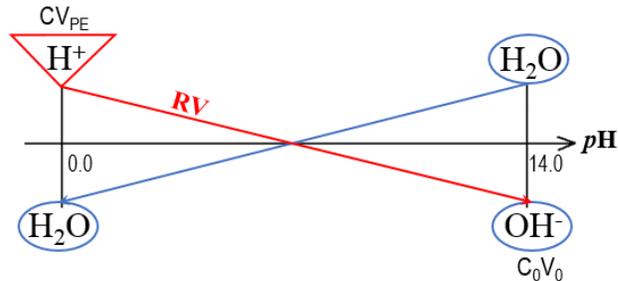
por lo tanto

$$C V_{PE} = C_0 V_0$$

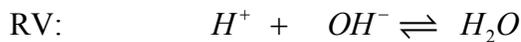
de donde:

$$V_{PE} = \frac{C_0 V_0}{C}$$

En este punto la EPR cambia a:



Ahora tenemos una mezcla de reacción, a causa de la reacción de valoración (RV) por lo tanto avanzamos esta reacción al 100%:



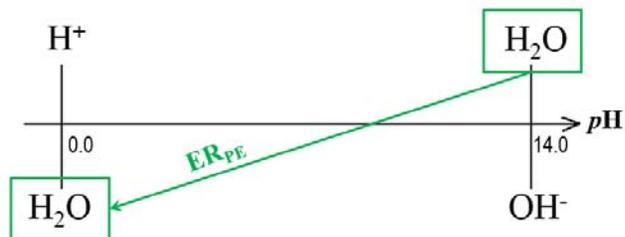
$$DD: \quad CV_{PE} \quad C_0V_0$$

$$DRV.: \quad \varepsilon_{PE} C_0V_0 \quad \varepsilon_{PE} C_0V_0$$

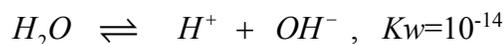
donde  $\varepsilon_{PE}$  representa la fracción que quedó sin reaccionar.

Como estamos asumiendo que la reacción avanza al 100%, o sea que  $\varepsilon_{PE} = 0$ , entonces después de la reacción de valoración nos queda que  $[H^+] = [OH^-] \approx 0$ .

De modo que la nueva EPR queda:



O sea solo tenemos agua, y la mezcla es de interacción. El equilibrio representativo del punto de equivalencia ( $ER_{PE}$ ) es:



DRV:

$$\text{Eq.}: \quad \alpha_{PE} C_0 V_0 = \alpha_{PE} C_0 V_0$$

De donde:

$$[H^+] = [OH^-] = \frac{\alpha_{PE} C_0 V_0}{V_0 + V_{PE}} = \frac{\alpha_{PE} C_0 V_0}{V_0 + \frac{C_0 V_0}{C}} = \frac{\alpha_{PE} C_0}{1 + \frac{C_0}{C}}$$

Y como  $[H^+] = [OH^-]$ ,  $pH=7$

Estas son las condiciones de equilibrio en la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte (o viceversa).

### 5.2.2. Cuantitatividad de la reacción en el punto de equivalencia

La cuantitatividad (Q) es una medida de cuanto de la cantidad inicial se consumió durante la reacción de valoración. Si se consume toda la cantidad inicial ( $C_0 V_0$ ) entonces la cuantitatividad de la reacción es del 100%, o sea la fracción que queda sin reaccionar es aproximadamente cero ( $\varepsilon = 0$ ).

Analizaremos Q solamente en los puntos de equivalencia y no en los puntos intermedios a estos ya que la menor cuantitatividad ocurre justamente en los puntos de equivalencia. Por lo tanto si en estos puntos Q es suficientemente alta, en el resto de las etapas de la valoración también lo será.

Calculamos Q en estos puntos como:

$$Q^{PE} = \left( \frac{n_{OH^-}^0 - n_{OH^-}^{PE}}{n_{OH^-}^0} \right) \times 100$$

$$Q^{PE} = \left( \frac{C_0 V_0 - \varepsilon_{PE} C_0 V_0}{C_0 V_0} \right) \times 100$$

$$Q^{PE} = (1 - \varepsilon_{PE}) \times 100$$

La calidad de los resultados obtenidos puede hacerse en base a la cuantitatividad calculada:

- $Q^{PE} < 95\%$ : inaceptable
- $95\% \leq Q^{PE} \leq 97\%$ : cálculos aproximados
- $97\% < Q^{PE} \leq 99\%$ : suficiente para curvas de valoración (criterio práctico)
- $Q^{PE} > 99\%$ : necesario para análisis cuantitativo

O sea que para los objetivos de este curso es suficiente con  $\varepsilon_{PE} \leq 0.03$ .

### 5.2.3. Esquema reaccional

Es una tabla en la que se incluyen tanto las reacciones de valoración, que corresponden a las etapas de antes de puntos de equivalencia, como los equilibrios representativos de las condiciones iniciales (antes de comenzar las reacciones de valoración) y de los puntos de equivalencia (terminadas las reacciones de valoración). También incluiremos los volúmenes añadidos y anotaciones con respecto a la fortaleza del ácido, cuando éste sea débil o de fuerza media.

Para el caso que estamos viendo:

	<i>Volumen añadido</i>	<i>Reacciones de Valoración</i>	<i>Equilibrios representativos de puntos relevantes</i>
Inicio	$V = 0$		$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K=10^{-14}$
RV	$V < V_{PE}$	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \quad K=10^{14}$	
PE	$V = V_{PE}$		$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K=10^{-14}$

### 5.2.4. Tabla de variación de cantidades molares

Esta tabla la hacemos en base a las reacciones de valoración y expresando todo en cantidades de sustancia (milimoles). La información contenida en ella nos permitirá obtener expresiones para calcular el pH en cada etapa y por tanto construir la curva de valoración.

RV	Volumen añadido	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$		
Inicio	V=0	Se agrega: CV	Vaso: $C_0V_0$	—
APE	$V < V_{PE}$	$\approx 0$	$C_0V_0 - CV$	—
PE	$V = V_{PE}$	$\epsilon_{PE} C_0V_0$	$\epsilon_{PE} C_0V_0$	—
DPE	$V > V_{PE}$	$CV - C_0V_0$	$\approx 0$	—

Recordemos que  $\epsilon_{PE}$  representa la fracción que quedó sin reaccionar en el punto de equivalencia.

### 5.2.5. Expresiones para obtener la curva de valoración

Con la información de las tablas anteriores ya podemos obtener las expresiones de  $pH$  para las diferentes etapas de la valoración:

Inicio:

$$[OH^-] = C_0$$

$$\therefore [H^+] = \frac{10^{-14}}{C_0}$$

Aplicando logaritmos:

$$\log[H^+] = \log\left(\frac{10^{-14}}{C_0}\right)$$

$$\log[H^+] = \log(10^{-14}) - \log(C_0)$$

$$-pH = -14 - \log(C_0)$$

$$\boxed{pH = 14 + \log(C_0)}$$

Antes del punto de equivalencia (APE):

$$[OH^-] = \frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$\therefore [H^+] = 10^{-14} \left( \frac{V_0 + V}{C_0V_0 - CV} \right)$$

Aplicando logaritmos:

$$\log[H^+] = \log(10^{-14}) + \log(V_0 + V) - \log(C_0V_0 - CV)$$

$$-pH = -14 + \log(V_0 + V) - \log(C_0V_0 - CV)$$

$$pH = 14 + \log\left(\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}\right)$$

O sea que va variando con el volumen añadido.

En el punto de equivalencia (PE):

$$[H^+] = \varepsilon_{PE} C_0V_0$$

Si tenemos alta cuantitatividad, o sea que lo que quedó sin reaccionar fue una fracción muy pequeña ( $\varepsilon_{PE} \leq 0.03$ ), podemos considerar que:

$$[H^+] = 10^{-7}$$

$$pH = 7$$

Después del punto de equivalencia (DPE):

$$[H^+] = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

Aplicando logaritmos:

$$[H^+] = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$\log[H^+] = \log(CV - C_0V_0) - \log(V_0 + V)$$

$$pH = -\log(CV - C_0V_0) + \log(V_0 + V)$$

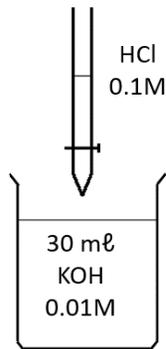
$$pH = \log\left(\frac{V_0 + V}{CV - C_0V_0}\right)$$

### 5.2.6. Casos tipo

#### 5.2.6.1. Valoración de base fuerte con ácido fuerte:

Obtenga la curva de la valoración de 30 ml de KOH (0.01 M) con HCl 0.1 M.

Esta es una valoración de base fuerte con ácido fuerte, así que aplicaremos la misma estrategia utilizada en el ejemplo hipotético anterior.



In: 0.3

DD1:  $\approx 0$       0.3      0.3

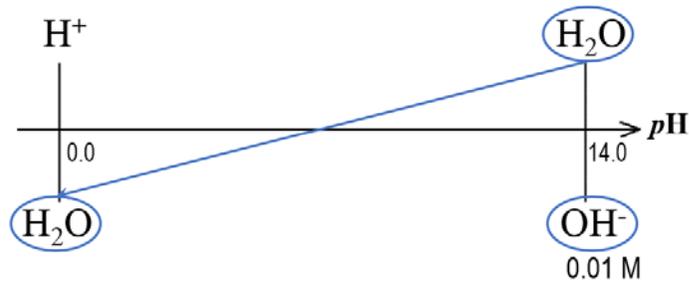


In: 0.1V

DD2:  $\approx 0$       0.1V      0.1V

(todo en milimoles)

Al inicio de la valoración:



Es una mezcla de interacción y su equilibrio representativo es:



DD: 0.01

Eq.:  $0.01 \alpha$        $0.01(1+\alpha)$

Pero como  $C_0 \ll 10^{-6}$ , podemos considerar  $\alpha \approx 0$  (también podemos usar el criterio de  $K_a/C_0$ ) y por lo tanto  $[\text{OH}^-] = 0.01\text{M}$ .

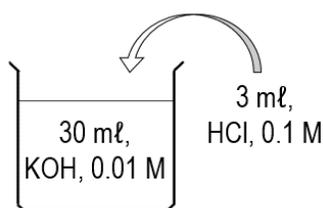
De modo que:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0.01} = 10^{-12}, \text{ o sea } \text{pH} = 12$$

Para el punto de equivalencia:

$$V_{PE} = \frac{0.01\text{M} \cdot 30\text{ml}}{0.1} = 3\text{ml}$$

Este punto se corresponde entonces a la mezcla:

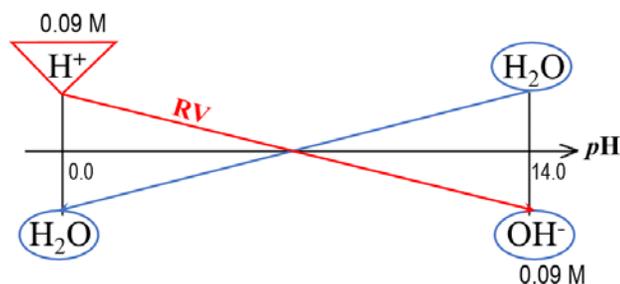


Teniendo en cuenta el efecto de la dilución, las concentraciones en esta mezcla serán:

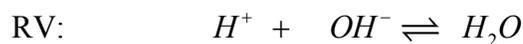
$$[\text{KOH}] = \frac{30\text{ml} \cdot 0.01\text{M}}{33\text{ml}} = 0.009\text{M}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{3\text{ml} \cdot 0.1\text{M}}{33\text{ml}} = 0.009\text{M}$$

Y la escala de predicción de reacciones correspondiente es:



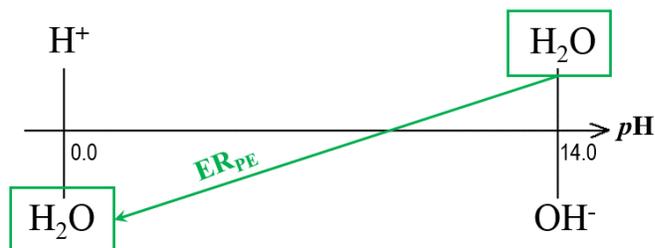
Ahora tenemos una mezcla de reacción. Avanzamos esta reacción al 100%:



$$DRV.: 0.009\varepsilon_{PE} \quad 0.009\varepsilon_{PE}$$

Pero como estamos asumiendo que la reacción avanza al 100%, o sea que  $\varepsilon_{PE} \approx 0$ , entonces  $[H^+] = [OH^-] \approx 0$

De modo que la nueva EPR queda:



Esta mezcla es de interacción y su equilibrio representativo es



DRV:

$$Eq.: \quad 10^{-7} \quad 10^{-7}$$

Para calcular la cuantitatividad en este punto, primero hay que obtener  $\varepsilon_{PE}$ :

$$0.009\varepsilon_{PE} = 10^{-7}$$

$$\varepsilon_{PE} = \frac{10^{-7}}{0.009} = 10^{-4.96}$$

Como este valor es  $< 0.03$  ya sabemos que la aproximación de un equilibrio representativo es suficiente. La cuantitatividad será:

$$Q^{PE} = (1 - \varepsilon_{PE}) \times 100 = (1 - 10^{-4.96}) = 99.996\%$$

Construimos entonces el esquema reaccional:

	<i>Volumen añadido</i>	<i>Reacciones de Valoración</i>	<i>Equilibrios representativos de puntos relevantes</i>
Inicio	V = 0		$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K=10^{-14}$
RV	V < 3 ml	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \quad K=10^{14}$	
PE	V = 3 ml		$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K=10^{-14}$

Y la tabla de variación de cantidades molares (en mmol):

RV	Volumen añadido	$H^+$	+	$OH^-$	$\rightleftharpoons$	$H_2O$
Inicio	V=0	Se agrega: 0.1V		Vaso: 0.3		—
APE	V < 3 ml	$\approx 0$		0.3 - 0.1V		—
PE	V = 3 ml	0.3 $\epsilon_{PE}$		0.3 $\epsilon_{PE}$		—
DPE	V > 3 ml	0.1V - 0.3		$\approx 0$		—

Las expresiones para obtener la curva de valoración entonces serán:

Inicio:

$$[OH^-] = \frac{0.3 \text{ mmol}}{30 \text{ ml}} = 0.01 \text{ M} \quad \text{para } V = 0 \text{ ml}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{0.01} = 10^{-12} \text{ M}$$

$$\boxed{pH = 12}$$

Antes del punto de equivalencia (APE):

$$[OH^-] = \frac{0.3 - 0.1V}{30 + V}$$

$$[H^+] = 10^{-14} \left( \frac{30 + V}{0.3 - 0.1V} \right)$$

$$\boxed{pH = 14 + \log \left( \frac{0.3 - 0.1V}{30 + V} \right)} \quad \text{para } V < 3 \text{ ml}$$

En el punto de equivalencia (PE):

$$[OH^-] = [H^+] = 10^{-7} \quad \text{para } V = 3 \text{ ml}$$

$$\boxed{pH = 7}$$

Después del punto de equivalencia (DPE):

$$[H^+] = \frac{0.1V - 0.3}{30 + V}$$

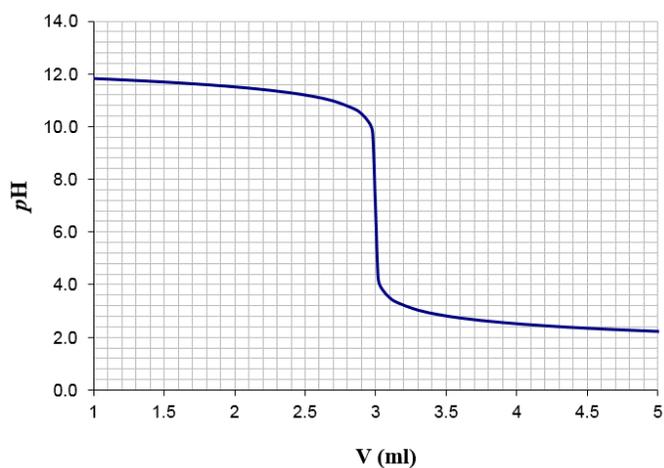
$$pH = \log\left(\frac{30 + V}{0.1V - 0.3}\right) \quad \text{para } V > 3 \text{ ml}$$

Para construir la curva de valoración le damos valores a V y vamos evaluando los valores de pH según la expresión correspondiente. Por ejemplo:

V	pH	V	pH
0.00	12.00	3.00	7.00
0.15	11.98	3.02	4.22
0.30	11.95	3.05	3.82
0.45	11.92	3.10	3.52
0.60	11.89	3.15	3.34
0.75	11.86	3.30	3.05
0.90	11.83	3.45	2.87
1.05	11.80	3.60	2.75
1.20	11.76	3.75	2.65
1.35	11.72	3.90	2.58
1.50	11.68	4.05	2.51
1.65	11.63	4.20	2.45
1.80	11.58	4.35	2.41
1.95	11.52	4.50	2.36
2.10	11.45	4.65	2.32
2.25	11.37	4.80	2.29
2.40	11.27	4.95	2.25
2.55	11.14	5.10	2.22
2.70	10.96	5.25	2.19
2.85	10.66	5.40	2.17

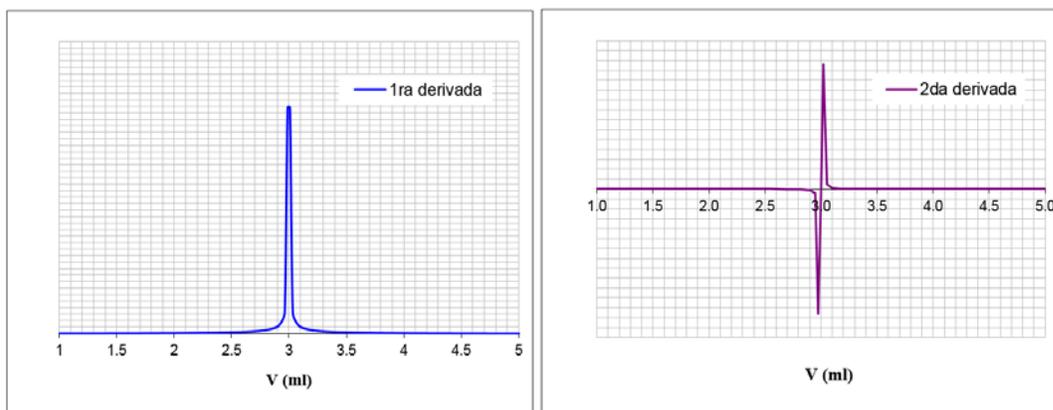
2.90	10.48	5.55	2.14
2.95	10.18	5.70	2.12
2.98	9.78	5.85	2.10
		6.00	2.08

Y con estos valores construimos la curva de valoración:



En la cual el punto de máxima pendiente se corresponde al punto de equivalencia, y a partir de una curva de valoración podemos obtener tanto el  $pH$  como el  $V$  de este punto.

Además de esta curva podemos graficar también las de primera y/o segunda derivada del  $pH$  en función del volumen, lo que permite identificar con mayor facilidad el volumen del punto de equivalencia:



Las expresiones generales para el cálculo de  $pH$  en este caso son:

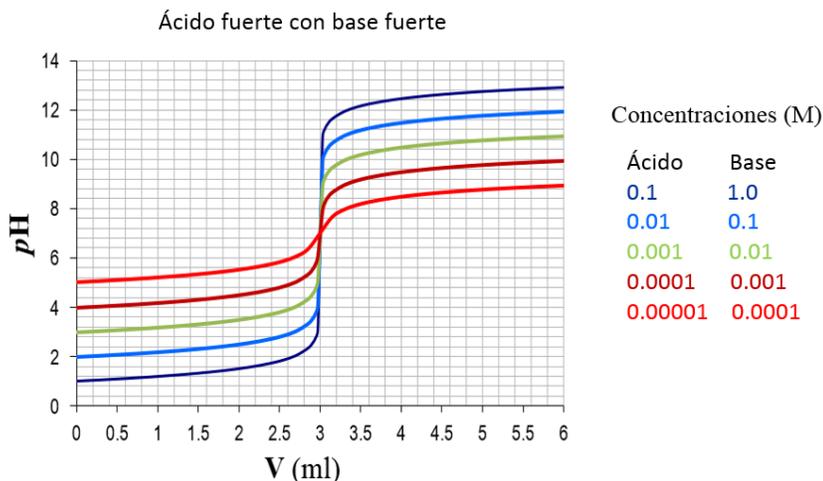
Inicio	$pH = 14 + \log(C_0)$
APE	$pH = 14 + \log\left(\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}\right)$
PE	$pH = 7$
DPE	$pH = \log\left(\frac{V_0 + V}{CV - C_0V_0}\right)$

Para el caso inverso, es decir valoración de ácido fuerte con base fuerte, puede demostrarse que las expresiones generales son:

Inicio	$pH = -\log(C_0)$
APE	$pH = \log\left(\frac{V_0 + V}{C_0V_0 - CV}\right)$
PE	$pH = 7$
DPE	$pH = \log\left(\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}\right)$

### Efecto de la concentración

El tamaño del salto de  $pH$  en los alrededores del punto de equivalencia es inversamente proporcional a las concentraciones del ácido y la base:

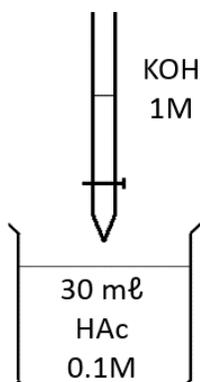


Como vemos en la figura, en la medida en que las concentraciones de las sustancias que reaccionan disminuyen, el salto se hace más pequeño y por lo tanto los errores cometidos al valorar aumentan, o sea hay mayor diferencia entre el punto final de la valoración y el punto de equivalencia. Es por esto que no se recomienda utilizar soluciones muy diluidas en las valoraciones.

#### 5.2.6.2. Valoración de ácido débil con base fuerte:

Obtenga la curva de la valoración de 30 ml de HAc (0.1 M) con KOH 1 M.

Dato:  $pK_a(\text{HAc}) = 4.75$



En el vaso: 30 ml HAc, 0.1 M (3 mmol)

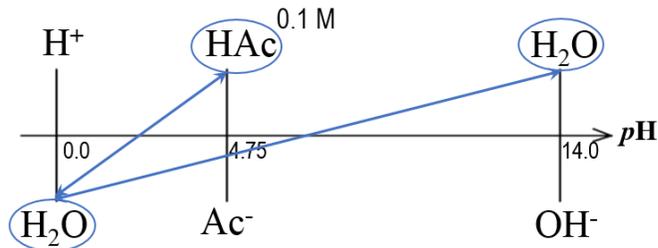
En la bureta:  $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$

In: 1V

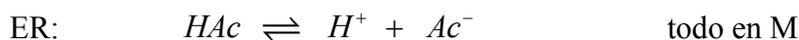
DD2:  $\approx 0$  1V 1V

(todo en milimoles)

Al inicio de la valoración:



Es una mezcla de interacción y su equilibrio representativo es:



DD: 0.1

Eq.:  $0.1(1-\alpha)$   $0.1\alpha$   $0.1\alpha$

Utilizamos el criterio de  $Ka/C_0$  para ver si podemos hacer alguna aproximación con respecto a la fortaleza del ácido:

$$\frac{Ka}{C_0} = \frac{10^{-4.75}}{0.1} = 10^{-3.75} < 10^{-3.03}$$

O sea que lo podemos considerar como un ácido débil (casi no disocia) para un 97% de confianza, de modo que  $[HAc] \approx 0.1$  M.

Entonces utilizando la expresión de la constante de acidez como ley de acción de masas y sabiendo que en el equilibrio  $[H^+] = [Ac^-]$ :

$$Ka = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H^+]^2}{[HAc]}$$

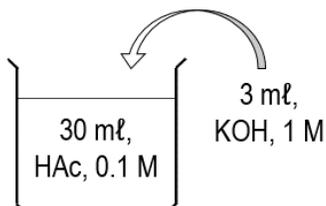
$$[H^+] = \sqrt{Ka[HAc]}$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-4.75} \cdot 10^{-1}} = 10^{-2.875} \text{ M, o sea } pH=2.875$$

Para el punto de equivalencia:

$$V_{PE} = \frac{0.1M \cdot 30m\ell}{1M} = 3m\ell$$

Este punto se corresponde entonces a la mezcla:

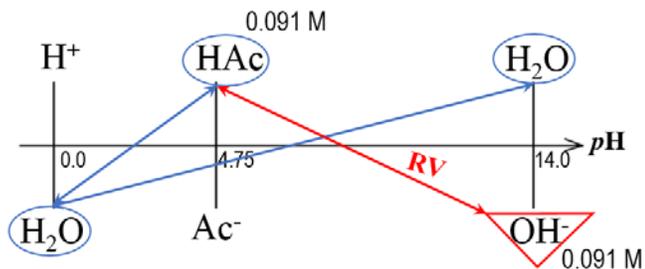


Teniendo en cuenta el efecto de la dilución, las concentraciones en esta mezcla serán:

$$[HAc] = \frac{30m\ell \cdot 0.1M}{33m\ell} = 0.091M$$

$$[KOH] = \frac{3m\ell \cdot 1M}{33m\ell} = 0.091M$$

Y la escala de predicción de reacciones correspondiente es:



Ahora tenemos una mezcla de reacción. Avanzamos esta reacción al 100%:

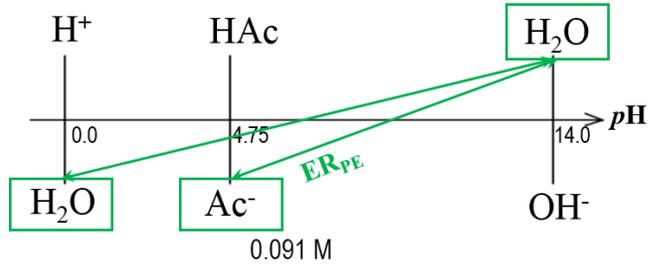


$$DD: \quad 0.091 \quad 0.091$$

$$DRV.: \quad 0.091$$

Ya que como estamos asumiendo que la reacción avanza al 100%,  $\epsilon_{PE} \approx 0$ .

La nueva EPR queda:



Esta mezcla es de interacción y su equilibrio representativo es:



DRV: 0.091

Eq.: 0.091(1- $\alpha$ )      0.091 $\alpha$       0.091 $\alpha$

Antes de resolver la ecuación cuadrática correspondiente analizamos fortaleza de la base:

$$\frac{K_b}{C_0} = \frac{10^{-9.25}}{0.091} = 10^{-8.21} \ll 10^{-3.03}$$

Por lo tanto podemos considerar  $Ac^-$  como una base débil (casi no disocia) para un 97% de confianza, de modo que  $[Ac^-] \approx 0.091 \text{ M}$ .

Entonces utilizando la expresión de la constante de basicidad como ley de acción de masas y sabiendo que en el equilibrio  $[HAc]=[OH^-]$ :

$$K_b = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[Ac^-]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b[Ac^-]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{10^{-9.25} \cdot 0.091} = 10^{-5.145} \text{ M}$$

Y usando el equilibrio de autoprotólisis del agua

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5.145}} = 10^{-8.855} \text{ M}, \quad \text{por lo tanto } pH = 8.855$$

Ahora calculamos la cuantitatividad en este punto:

$$Q^{PE} = \left( \frac{n_{HAc}^0 - n_{HAc}^{PE}}{n_{HAc}^0} \right) \times 100$$

$$Q^{PE} = \left( \frac{0.1M \times 30m\ell - 10^{-4.145} M \times 33m\ell}{0.1M \times 30m\ell} \right) \times 100 = 99.99\%$$

Como este valor es  $> 97\%$  hemos comprobado que la aproximación de un equilibrio representativo es suficiente en este caso.

Construimos entonces el esquema reaccional:

	<i>Volumen añadido</i>	<i>Reacciones de Valoración</i>	<i>Equilibrios representativos de puntos relevantes</i>
Inicio	V = 0		$HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+$ $K_{RV} = 10^{-4.75}$ (ácido débil)
RV	V < 3 ml	$HAc + OH^- \rightleftharpoons Ac^- + H_2O$ $K_{RV} = 10^{9.25}$	
PE	V = 3 ml		$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$ $K_{RV} = 10^{-9.25}$ (base débil)

Como el ácido es débil su equilibrio de disociación no afecta a la reacción de valoración.

Si fuera de fuerza media sería necesario considerar la influencia de la disociación ácida sobre la reacción de valoración.

Y la tabla de variación de cantidades molares (en mmol):

RV	<i>Volumen añadido</i>	<b>HAc</b>	+	<b>OH<sup>-</sup></b>	$\rightleftharpoons$	<b>Ac<sup>-</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
Inicio	V=0	vaso: 3		Se agrega: 1V		—	—
APE	V < 3 ml	3-1V		3 $\epsilon_{PE}$		1V	—
PE	V = 3 ml	3 $\epsilon_{PE}$		3 $\epsilon_{PE}$		3	—
DPE	V > 3 ml	3 $\epsilon_{PE}$		V-3		3	—

Las expresiones de pH en función del volumen añadido en las diferentes etapas, necesarias para obtener la curva de valoración serán:

Inicio: Ya lo calculamos anteriormente

$$\boxed{pH = 2.875} \quad \text{para } V = 0 \text{ ml}$$

Antes del punto de equivalencia (APE):

$$Ka = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

Aplicando logaritmos:

$$\log(Ka) = \log[H^+] + \log\left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]}\right)$$

$$pKa = pH - \log\left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]}\right)$$

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]}\right) \quad \text{Ecuacion Henderson-Hasselbalch}$$

$$pH = 4.75 + \log\left(\frac{V}{30+V}\right)\left(\frac{30+V}{3-V}\right)$$

$$\boxed{pH = 4.75 + \log\left(\frac{V}{3-V}\right)} \quad \text{para } V < 3 \text{ ml}$$

En el punto de equivalencia (PE):

Ya lo calculamos anteriormente

$$\boxed{pH = 8.855} \quad \text{para } V = 3 \text{ ml}$$

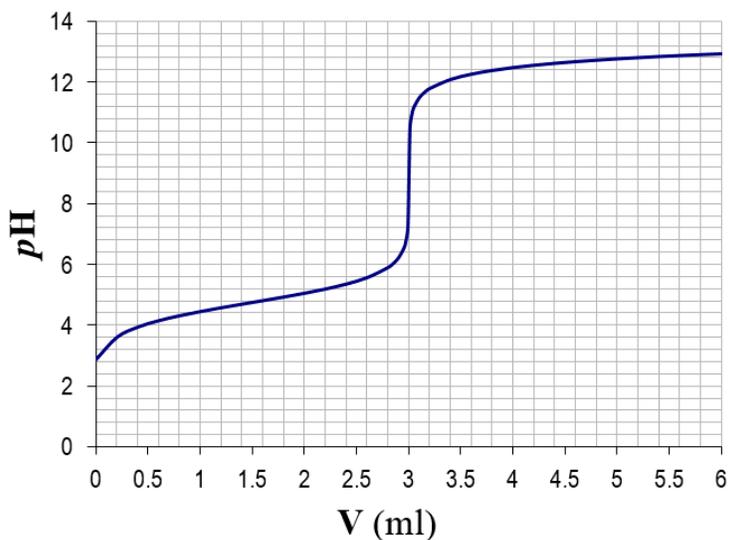
Después del punto de equivalencia (DPE):

$$[OH^-] = \frac{V-3}{30+V}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 10^{-14} \left( \frac{30+V}{V-3} \right)$$

$$\boxed{pH = 14 + \log\left(\frac{V-3}{30+V}\right)} \quad \text{para } V > 3 \text{ ml}$$

Para construir la curva de valoración vamos variando los valores de V, por ejemplo desde 0 hasta 6 y evaluamos los valores de pH según la expresión correspondiente. Y con estos valores de pH y V construimos la curva de valoración:



Las expresiones generales para el cálculo de pH en este caso son:

Inicio	$pH = -\log(\sqrt{KaC_0})$
--------	----------------------------

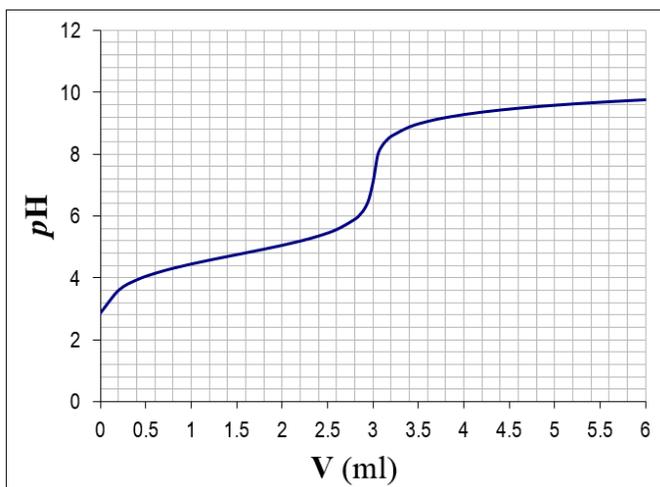
APE	$pH = pKa + \log\left(\frac{CV}{C_0V_0 - CV}\right)$
PE	$pH = 14 + \log\left(\sqrt{Kb\left(\frac{C_0V_0}{V_0 + V_{PE}}\right)}\right)$
DPE	$pH = 14 + \log\left(\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}\right)$

### 5.2.6.3. Valoración de ácido débil con base débil:

Obtenga la curva de la valoración de 30 ml de HAc (0.1 M) con NH<sub>3</sub> 1 M.

Datos:  $pK_a(\text{HAc}) = 4.75$ ,  $pK_a(\text{NH}_3) = 9.25$

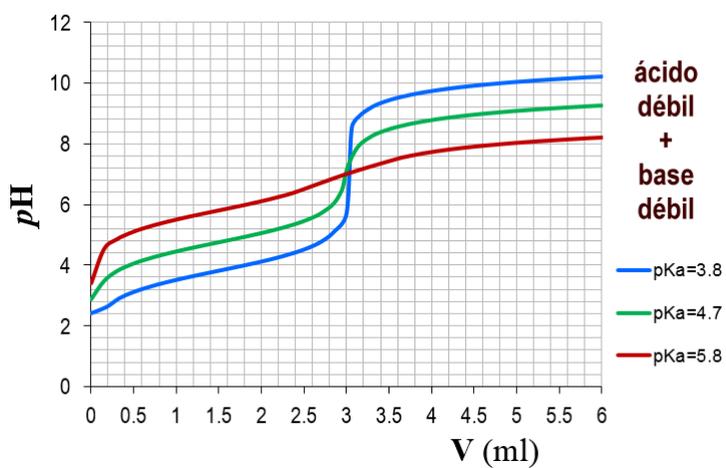
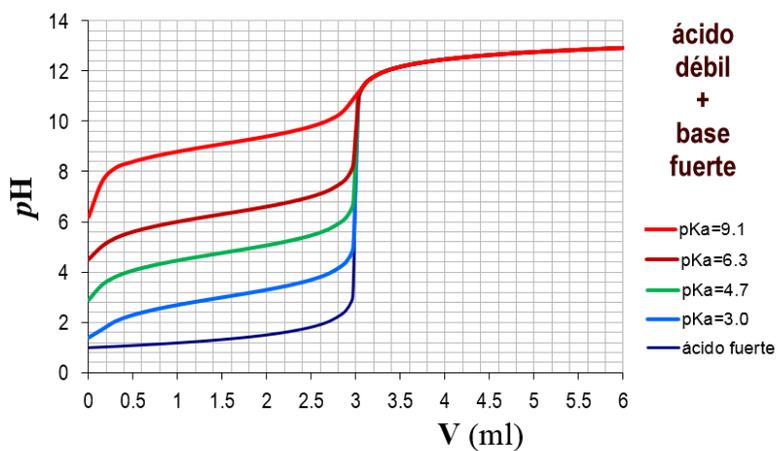
Este caso es idéntico al anterior, excepto porque en lugar de usar una base fuerte usamos una débil. Haciendo un procedimiento similar al ya descrito se llega a la siguiente curva de valoración:



Las expresiones generales para el cálculo de  $pH$  en este caso son:

Inicio	$pH = -\log(\sqrt{KaC_0})$
APE	$pH = pKa + \log\left(\frac{CV}{C_0V_0 - CV}\right)$
PE	$pH = pKa - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ con $\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{1+Ka}}$
DPE	$pH = 14 - pKa + \log\left(\frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0}\right)$

Efecto de la fortaleza



Como se puede apreciar, el salto de  $pH$  en los alrededores del punto de equivalencia se hace menor en la medida en que disminuyen la fortaleza del ácido y/o de la base. Esto hace que al detectar este punto se cometan errores relativamente grandes (ver sección de selección de indicadores). Por ese motivo en las valoraciones ácido base se evita esta situación y se diseñan de manera que al menos el ácido o la base sean fuertes.

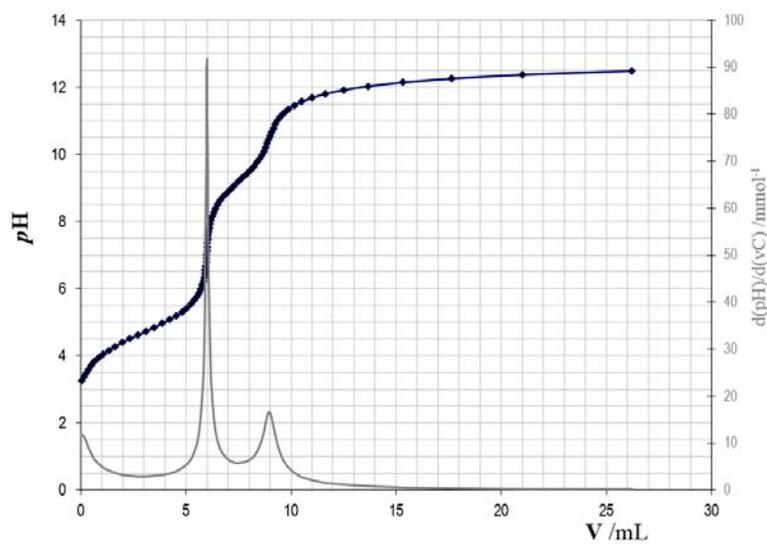
#### 5.2.6.4. Valoraciones ácido-base con varias reacciones de valoración

En estos casos existe más de una reacción de valoración, o sea hay varios puntos de equivalencia. Por lo tanto en las curvas correspondientes veremos más de un salto de  $pH$ , cada uno correspondiente a un punto de equivalencia.

El orden en que aparecen depende de los valores de las constantes de acidez involucradas en cada equilibrio. Cuando tenemos al inicio (en el vaso) un ácido poliprótico o una mezcla de ácidos y valoramos con una base fuerte, aparecerán primero (a menores volúmenes añadidos) los ácidos más fuertes (o sea con mayores valores de  $K_a$ , que es lo mismo que decir con menor  $pK_a$ ).

Veamos un ejemplo concreto:

Al valorar una mezcla de 30ml formada por ácido acético y cloruro de amonio, con hidróxido de sodio 0.10 M, se obtuvo la siguiente curva de valoración:

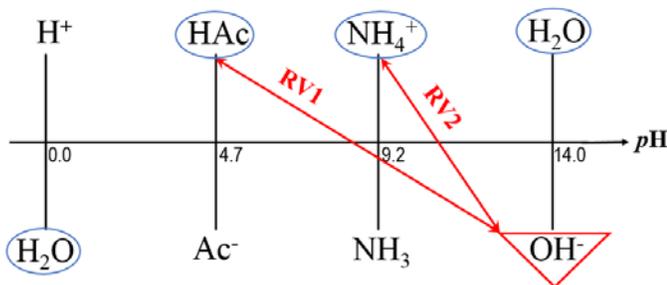


Y sabemos que:

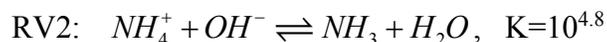
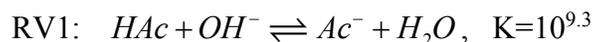
$$pK_A (\text{HAc}) = 4.7$$

$$pK_A (\text{NH}_4^+) = 9.2$$

Para entender la forma de la curva de valoración nos auxiliamos de la escala de predicción de reacciones. El sistema puede representarse esquemáticamente como:

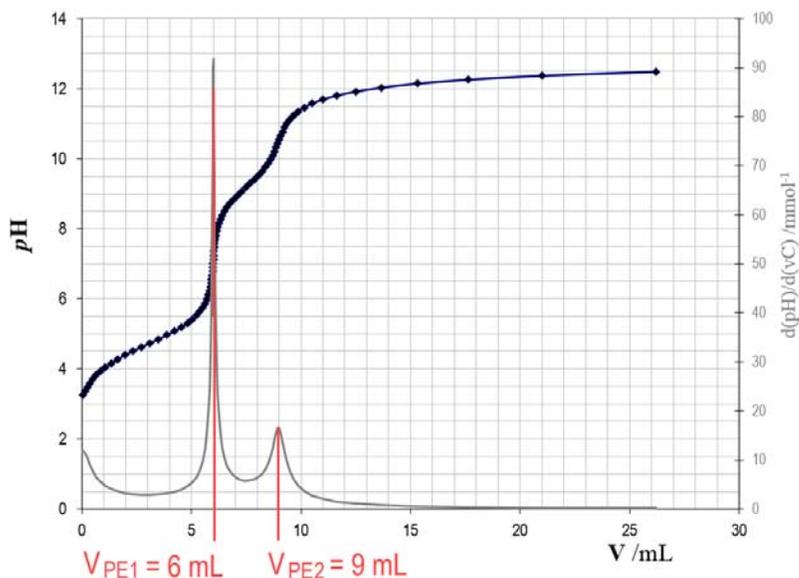


Lo que nos indica que tenemos una mezcla de reacción con dos posibles reacciones de valoración:



De esta información podemos concluir que la reacción RV1 ocurre primero, hasta que se agota todo el HAc presente en la solución problema y luego ocurre RV2. Esto es porque la constante de equilibrio de RV1 es mayor que la de RV2. O sea el punto de equivalencia que aparece más a la izquierda corresponde a RV1 y el que aparece más a la derecha corresponde a RV2.

De la curva de valoración también podemos saber las concentraciones de HAc y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en la mezcla. Esta es una información muy importante ya que en general las valoraciones se realizan justamente para estimar concentraciones de analitos en soluciones problema. Para ello necesitamos conocer los volúmenes de punto de equivalencia ( $V_{PE}$ ).



O sea que se necesitaron 6 ml de NaOH, 0.10 M, para hacer reaccionar todo el HAc. Esto, lógicamente es asumiendo que la reacción tiene una cuantitatividad del 100%.

En total se consumieron 9 ml lo que quiere decir que para hacer reaccionar todo el  $\text{NH}_4^+$  se necesitaron  $(9-6) \text{ ml} = 3 \text{ ml}$ .

Para conocer las concentraciones iniciales, reduzcamos el problema a las siguientes situaciones separadas. Para la primera parte ignoramos la presencia del  $\text{NH}_4^+$ , ya que estamos asumiendo que este no comenzará a reaccionar hasta que se agote el HAc. O sea, hasta que esto suceda el  $\text{NH}_4^+$  será solamente una especie espectador. Esto quiere decir que lo relevante de esta etapa es que se necesitan 6 ml de NaOH, 0.10 M, para hacer reaccionar todo el HAc.

Con esta información podemos calcular entonces la concentración de HAc en la mezcla problema:

$$n^0(\text{HAc}) = n^{\text{PE1}}(\text{OH}^-)$$

$$C_0(\text{HAc}) \cdot V_0 = C(\text{OH}^-) V_{\text{PE1}}$$

$$C_0(\text{HAc}) = \frac{C(\text{OH}^-) V_{\text{PE1}}}{V_0}$$

$$C_0(HAc) = \frac{0.10M \cdot 6m\ell}{30m\ell} = 0.02M$$

Para estimar la concentración de  $NH_4^+$  en la mezcla inicial entonces:

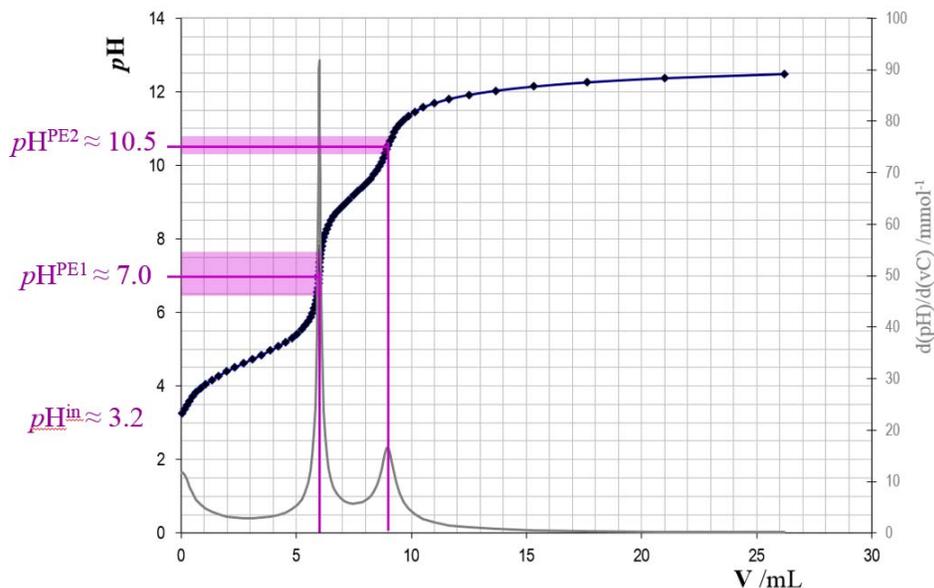
$$n^0(NH_4^+) = n^{PE2}(OH^-) - n^{PE1}(OH^-)$$

$$C_0(NH_4^+) \cdot V_0 = C(OH^-)(V_{PE2} - V_{PE1})$$

$$C_0(NH_4^+) = \frac{C(OH^-)(V_{PE2} - V_{PE1})}{V_0}$$

$$C_0(NH_4^+) = \frac{0.10M (9 - 6)m\ell}{30m\ell} = 0.01M$$

De la curva podemos conocer además los  $pH$  aproximados del punto inicial y de los puntos de equivalencia:



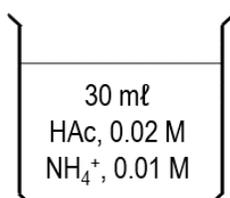
Sin embargo si no tuviéramos la curva también podríamos calcularlos. De hecho como vimos anteriormente es necesario saber hacer esto para poder construir curvas de valoración. Además como se ve en la figura anterior (zonas sombreadas), como hacemos la

interpolación hacia una región que es casi una línea vertical, la lectura directa de la gráfica introduce una incertidumbre apreciable.

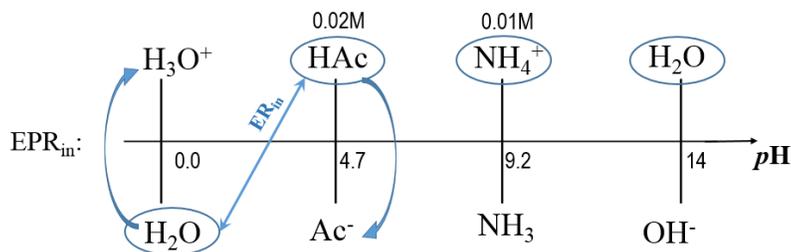
Para calcular los valores de  $pH$  en estos puntos consideramos a cada uno de ellos como mezclas independientes.

Mezcla inicial:

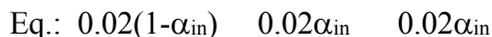
Al inicio, cuando todavía no se ha añadido nada del valorante



La escala de predicción de reacciones en este punto entonces será:



Es una mezcla de interacción y el equilibrio representativo es:



Utilizando la constante de equilibrio como ley de acción de masas:

$$K = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = \frac{(0.02\alpha_{in})(0.02\alpha_{in})}{0.02(1-\alpha_{in})} = 10^{-4.7}$$

Y de la solución de la ecuación cuadrática correspondiente:

$$\alpha_{in} = 10^{-1.5}$$

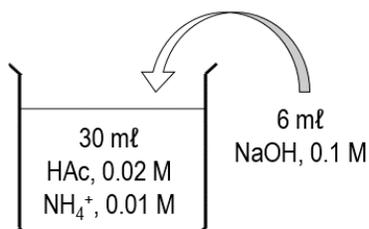
Con este valor podemos calcular  $[H^+]$  según:

$$[H^+] = 0.02\alpha_{in} = 10^{-3.21}$$

$$pH^{in} = 3.21$$

En el PEI:

Tenemos la mezcla resultante de añadir 6 ml de NaOH a la mezcla inicial:



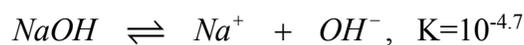
Primeramente necesitamos conocer las concentraciones de la mezcla formada teniendo en cuenta la dilución causada por añadir la solución de NaOH:

$$[HAc] = \frac{30ml \cdot 0.02M}{36ml} = 0.017M$$

$$[NH_4^+] = \frac{30ml \cdot 0.01M}{36ml} = 0.008M$$

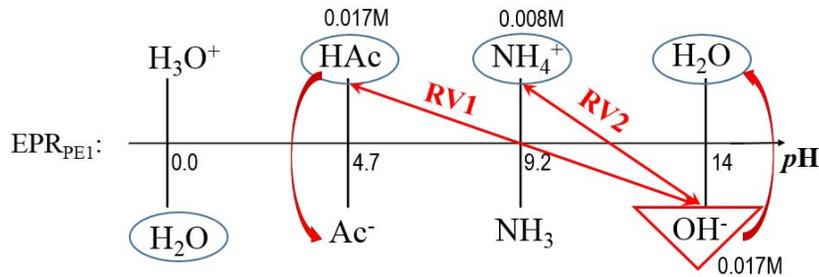
$$[NaOH] = \frac{6ml \cdot 0.1M}{36ml} = 0.017M$$

Luego disociamos completamente el NaOH:



In:	0.017	—	—
DD:	—	0.017	0.017

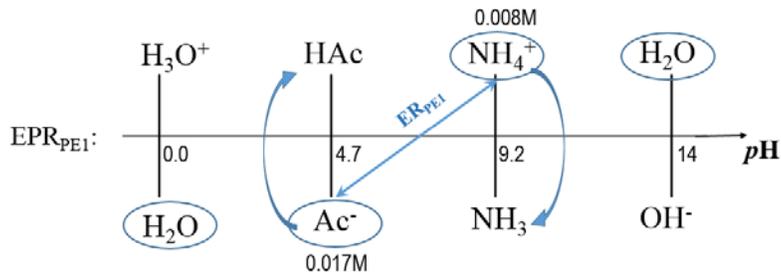
Ahora ya podemos construir la escala de predicción de reacciones en este punto:



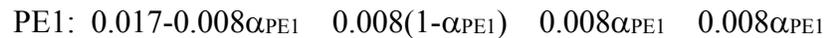
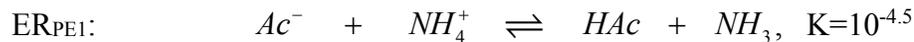
Es una mezcla de reacción con dos reacciones posibles (RV1 con  $K_{RV1} = 10^{9.3}$  y RV2 con  $K^{RV2} = 10^{4.8}$ ). Entonces avanzamos al 100% la reacción con mayor constante:



Construimos una nueva escala con las nuevas condiciones:



Ahora tenemos una mezcla de interacción, y el equilibrio representativo es:



Utilizando la constante de equilibrio como ley de acción de masas:

$$K = \frac{[HAc][NH_3]}{[Ac^-][NH_4^+]} = \frac{(0.008\alpha_{PE1})(0.008\alpha_{PE1})}{(0.017 - 0.008\alpha_{PE1})(0.008 - 0.008\alpha_{PE1})} = 10^{-4.5}$$

Y de la solución de la ecuación cuadrática correspondiente:

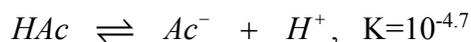
$$\alpha_{PE1} = 10^{-2.05}$$

Con este valor podemos calcular [HAc] y [Ac<sup>-</sup>], por ejemplo, para con un equilibrio auxiliar obtener [H<sup>+</sup>].

$$[HAc] = 0.008\alpha_{PE1} = 10^{-4.19}$$

$$[Ac^-] = 0.017 - 0.008\alpha_{PE1} = 10^{-1.77}$$

Utilizando el siguiente equilibrio auxiliar:



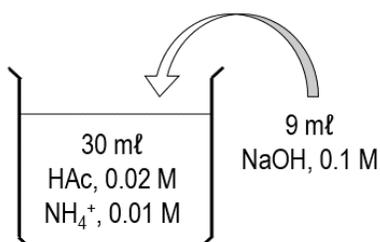
$$K = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]}$$

$$[H^+] = \frac{K[HAc]}{[Ac^-]} = \frac{10^{-4.7} 10^{-4.19}}{10^{-1.77}} = 10^{-7.11}$$

$$pH_{PE1} = 7.11$$

En el PE2:

Tenemos la mezcla resultante de añadir 9 ml de NaOH a la mezcla inicial, que es idéntica a considerar añadir 3 ml de NaOH a la mezcla resultante del PE1:



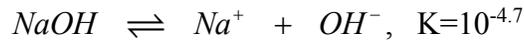
Primeramente necesitamos conocer las concentraciones de la mezcla formada teniendo en cuenta la dilución causada por añadir la solución de NaOH:

$$[HAc] = \frac{30ml \cdot 0.02M}{39ml} = 0.015M$$

$$[NH_4^+] = \frac{30\text{ml } 0.01M}{39\text{ml}} = 0.008M$$

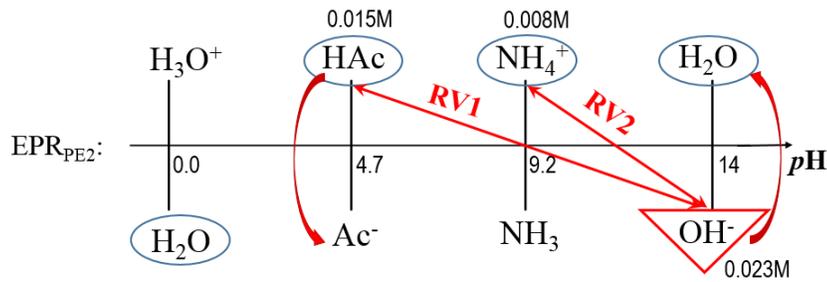
$$[NaOH] = \frac{9\text{ml } 0.1M}{39\text{ml}} = 0.023M$$

Luego disociamos completamente el NaOH:



In:	0.023	—	—
DD:	—	0.023	0.023

Ahora ya podemos construir la escala de predicción de reacciones en este punto:



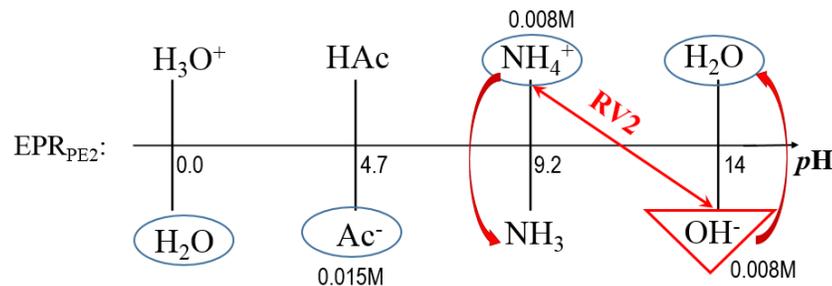
Es una mezcla de reacción con dos reacciones posibles (RV1 con  $K_{RV1} = 10^{9.3}$  y RV2 con  $K^{RV2} = 10^{4.8}$ ). Entonces avanzamos al 100% la reacción con mayor constante:



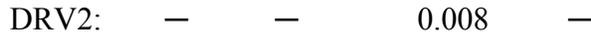
DD:	0.015	0.023	—	—
-----	-------	-------	---	---

DRV1:	—	0.008	0.015	—
-------	---	-------	-------	---

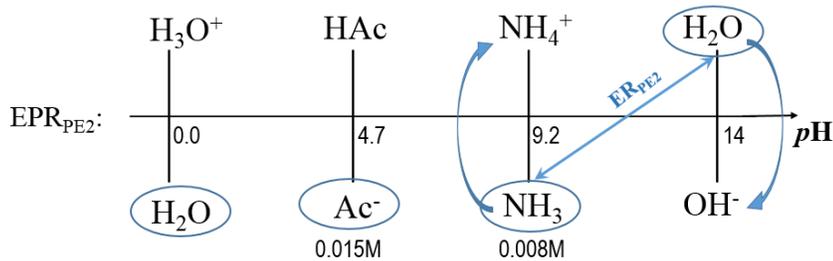
Construimos una nueva escala con las nuevas condiciones:



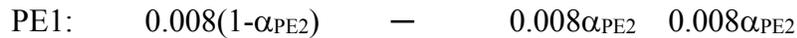
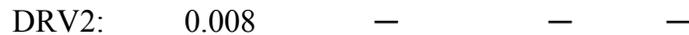
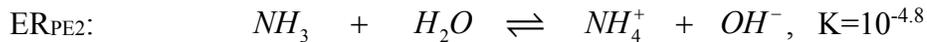
Sigue siendo una mezcla de reacción, avanzamos al 100% la única reacción posible:



Y actualizamos la escala de predicción de reacciones:



Ahora tenemos una mezcla de interacción y escogemos el equilibrio representativo, que será aquel con mayor constante de equilibrio. En este caso:



Utilizando la constante de equilibrio como ley de acción de masas:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(0.008\alpha_{\text{PE2}})(0.008\alpha_{\text{PE2}})}{0.008(1-\alpha_{\text{PE1}})} = 10^{-4.8}$$

Y de la solución de la ecuación cuadrática correspondiente:

$$\alpha_{\text{PE2}} = 10^{-1.85}$$

Con este valor podemos calcular  $[\text{OH}^-]$  como:

$$[\text{OH}^-] = 0.008\alpha_{\text{PE2}} = 10^{-3.97}$$

Y usando el equilibrio de autoprotólisis del agua:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3.97}} = 10^{-10.03}$$

$$pH_{PE1} = 10.03$$

### 5.3. Selección de indicadores para detectar puntos de equivalencia

Existen muchos de estos indicadores, de modo que hay que elegir el que se va a usar en cada valoración. Para ello el criterio es que el *pH* al cual ocurre el cambio de coloración (o punto de viraje) del indicador debe coincidir tanto como sea posible con el *pH* del punto de equivalencia.

Lo más común es que los indicadores sean ácidos o bases orgánicos débiles y su zona de viraje se encuentra aproximadamente entre una unidad de *pH* por debajo y una unidad por encima del valor de su *pKa*:

$$\text{Zona de viraje} = (pKa-1, pKa+1)$$

Algunos de los indicadores ácido base más comunes:

Nombre	Zona de viraje	Color (ácido)	Color (básico)
Violeta de metilo	0.0-1.6	Amarillo	Violeta
Rojo de cresol	0.2-1.8	Rojo	Amarillo
Azul de timol 1	1.2-2.8	Rojo	Amarillo
Púrpura de cresol	1.2-2.8	Rojo	Amarillo
Eritrosina disódica	2.2-3.6	Naranja	Rojo
Naranja de metilo	3.1-4.4	Rojo	Amarillo
Rojo congo	3.0-5.0	Violeta	Rojo
Naranja de etilo	3.4-4.8	Rojo	Amarillo
Verde de bromocresol	3.8-5.4	Amarillo	Azul
Rojo de metilo	4.8-6.0	Rojo	Amarillo

Rojo de clorofenol	4.8-6.4	Amarillo	Rojo
Púrpura de bromocresol	5.2-6.8	Amarillo	Púrpura
p-nitrofenol	5.6-7.6	Incoloro	Amarillo
Tornasol	5.0-8.0	Rojo	Azul
Azul de bromotimol	6.0-7.6	Amarillo	Azul
Rojo de fenol	6.4-8.0	Amarillo	Rojo
Rojo neutro	6.8-8.0	Rojo	Amarillo
Rojo de cresol	7.2-8.8	Amarillo	Rojo
$\alpha$ -naftolftaleína	7.3-8.7	Rosa	Verde
Púrpura de cresol	7.6-9.2	Amarillo	Púrpura
Azul de timol 2	8.0-9.6	Amarillo	Azul
Fenolftaleína	8.0-9.6	Incoloro	Rojo
Timolftaleína	8.3-10.5	Incoloro	Azul
Amarillo de alizarina	10.1-12.0	Amarillo	Rojo-naranja
Nitramina	10.8-13.0	Incoloro	Marrón-naranja
Tropeolina O	11.1-12.7	Amarillo	Naranja

Según los valores de esta tabla los indicadores adecuados para usar en las valoraciones de los ejemplos anteriores sería:

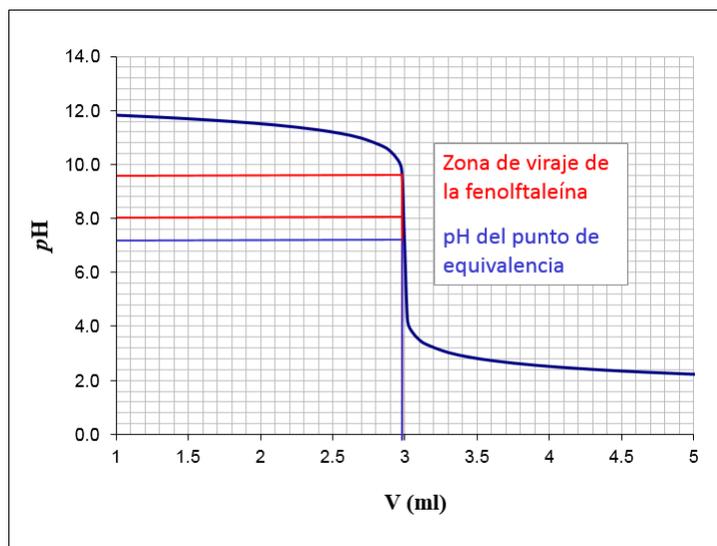
Caso tipo I:  $pH(PE) = 7.0$

Indicadores adecuados: *p*-nitrofenol, tornasol, azul de bromotimol, rojo de fenol, y rojo neutro.

Para escoger entre todos los indicadores adecuados se consideran entonces aspectos prácticos como disponibilidad y precios.

Es importante tener en cuenta que para este caso en la práctica suele utilizarse fenolftaleína a pesar de que el pH del punto de equivalencia (7) está fuera de su zona de viraje (8.0-9.6).

Esto puede hacerse porque en los alrededores del punto de equivalencia la pendiente de la curva de valoración es tan empinada (el cambio de  $pH$  es tan dramático) que el volumen correspondiente al cambio de color del indicador es el mismo que el del punto de equivalencia:

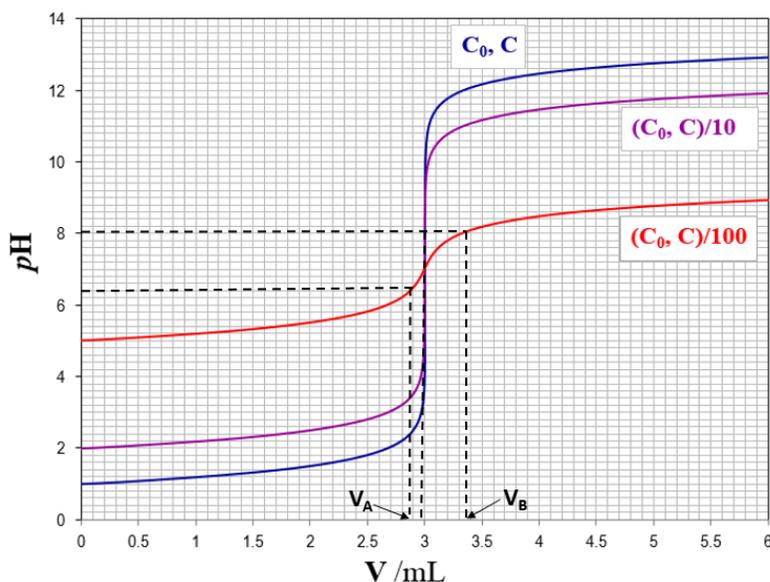


De modo que la estimación de la concentración de la solución problema no se vería afectada, ya que el  $V_{PE}$  obtenido sería 3.0 ml.

Sin embargo es importante prestar atención al hecho de que en la medida en que se disminuyen las concentraciones de las soluciones ácida y básica, el salto de  $pH$  en el entorno del punto de equivalencia se hace menor. Esto hace que sea necesario ser muy cuidados en la selección del indicador. Y aun así pueden cometerse errores significativos debido al “aplanamiento” de la curva.

En la siguiente figura se muestran tres casos diferentes, el que ya vimos anteriormente (pero valorando el ácido con la base) y dos más en las que las concentraciones tanto de base como de ácido se reducen 10 y 100 veces, respectivamente. Las líneas discontinuas representan los límites inferior y superior de la zona de viraje del rojo de fenol ( $pH=6.4-8.0$ ).

En los dos primeros casos el punto final de la valoración obtenido según el cambio de color de este indicador nos permite obtener un volumen de punto de equivalencia idéntico al teórico (3 mL). Sin embargo para la solución más diluida los valores extremos de  $V_{PE}$  que obtendríamos dependiendo de si lo que se agrega es el ácido o la base serían  $V_A=2.85$  mL y  $V_B=3.35$  mL.



Estos valores implican un error con respecto al valor teórico de:

$$\%error_A = \frac{3 - 2.85}{3} \times 100 = 5.0\%$$

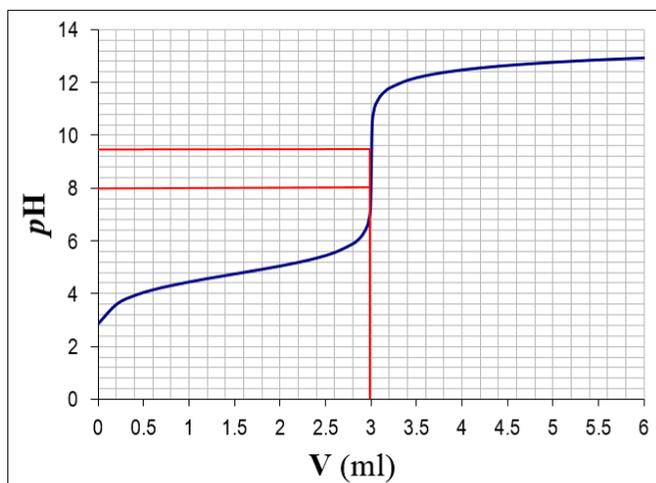
$$\%error_B = \frac{3.35 - 3}{3} \times 100 = 11.7\%$$

En ambos casos el error es superior al 3%, o sea por encima de lo deseado para titulaciones.

Caso tipo II:  $pH(PE) = 8.855$

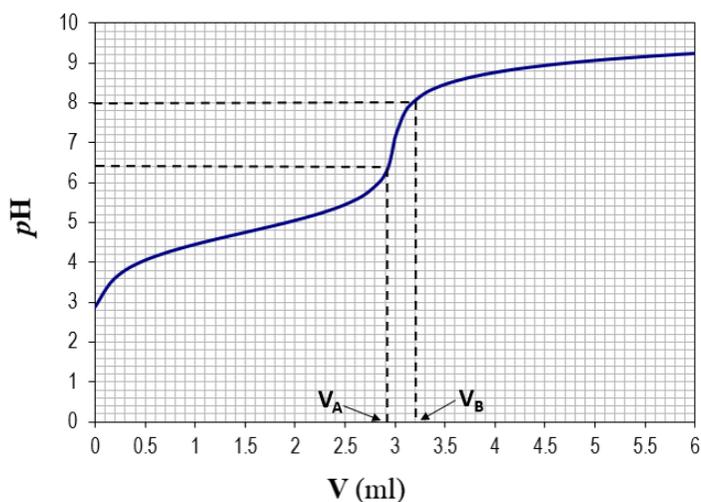
Indicadores adecuados: púrpura de cresol, azul de timol 2, fenolftaleína y timolftaleína.

Analizando los errores que se cometen al usar por ejemplo fenolftaleína (zona de viraje: 8.0-9.6), vemos que estos son despreciables.



Caso tipo III:  $pH(PE) = 7.125$

Indicadores adecuados: p-nitrofenol, tornasol, azul de bromotimol, rojo de fenol y rojo neutro. Si tomamos por ejemplo el azul de bromotimol podemos apreciar el error que aparece a causa del uso de este indicador, a pesar tener su zona de viraje en la región adecuada de  $pH$ :



Mientras más débiles sean la base y el ácido utilizados, menor será el salto de  $pH$  en los alrededores del punto de equivalencia y mayor será el error cometido al determinar el punto final de la valoración.

De acuerdo con la figura anterior, donde las líneas discontinuas representan los límites inferior y superior de la zona de viraje del rojo de fenol ( $pH=6.4-8.0$ ), los valores extremos de  $V_{PE}$  que obtendríamos dependiendo de si lo que se agrega es el ácido o la base serían  $V_A=2.9 \text{ mL}$  y  $V_A=3.2 \text{ mL}$ .

Estos valores implican un error con respecto al valor teórico de:

$$\%error_A = \frac{3 - 2.9}{3} \times 100 = 3.3\%$$

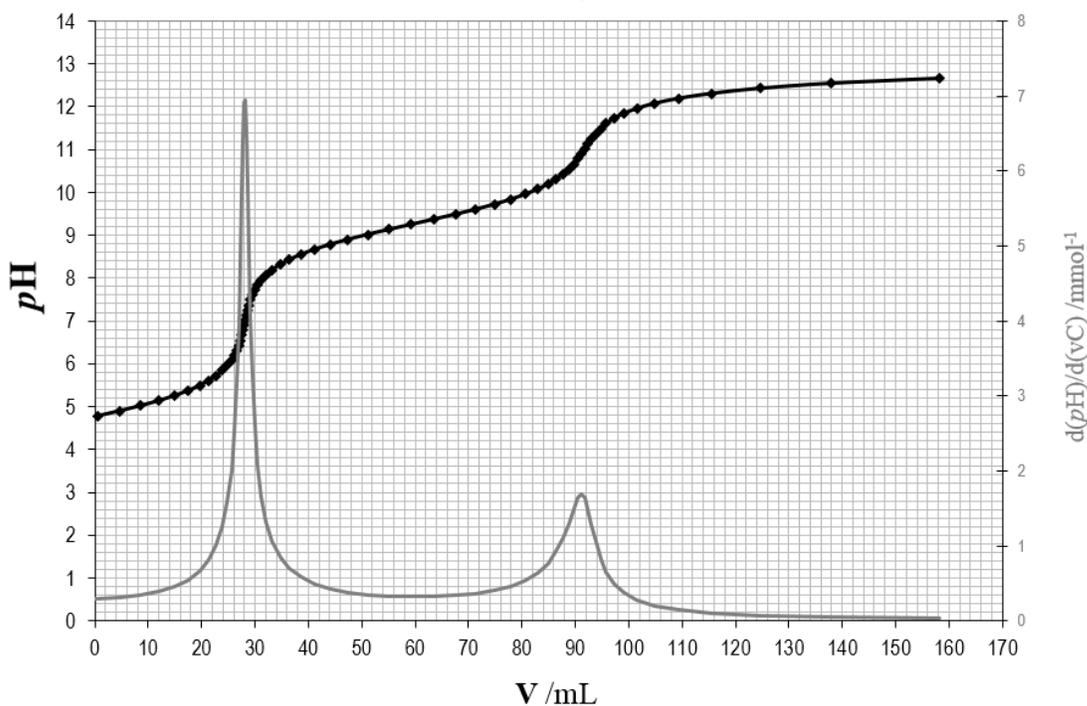
$$\%error_B = \frac{3.2 - 3}{3} \times 100 = 6.7\%$$

En ambos casos el error es superior al 3%, o sea por encima de lo deseado para titulaciones.

Es por ello que para las valoraciones ácido base se recomienda que al menos uno de ellos sea fuerte.

## Ejercicios

1. Al valorar una mezcla de 60ml formada por ácido acético y cloruro de amonio, con hidróxido de sodio 0.15M, se obtuvo la siguiente curva de valoración:



- Determine las concentraciones de HAc y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en la mezcla inicial
- Explique la forma de la curva, utilizando la escala de predicción de reacciones
- Calcule el pH en la mezcla inicial y en los puntos de equivalencia
- ¿Se puede usar azul de bromotimol para detectar el primer punto de equivalencia dentro de un 3% de error?
- ¿Se puede usar amarillo de alizarina para detectar el segundo punto de equivalencia dentro de un 3% de error?
- Escriba la tabla del esquema reaccional.
- Escriba la tabla de variación de cantidades
- Obtenga las expresiones de  $\text{pH} = f(V)$  para cada etapa de la valoración.
- Calcule la cuantitatividad en cada punto de equivalencia.

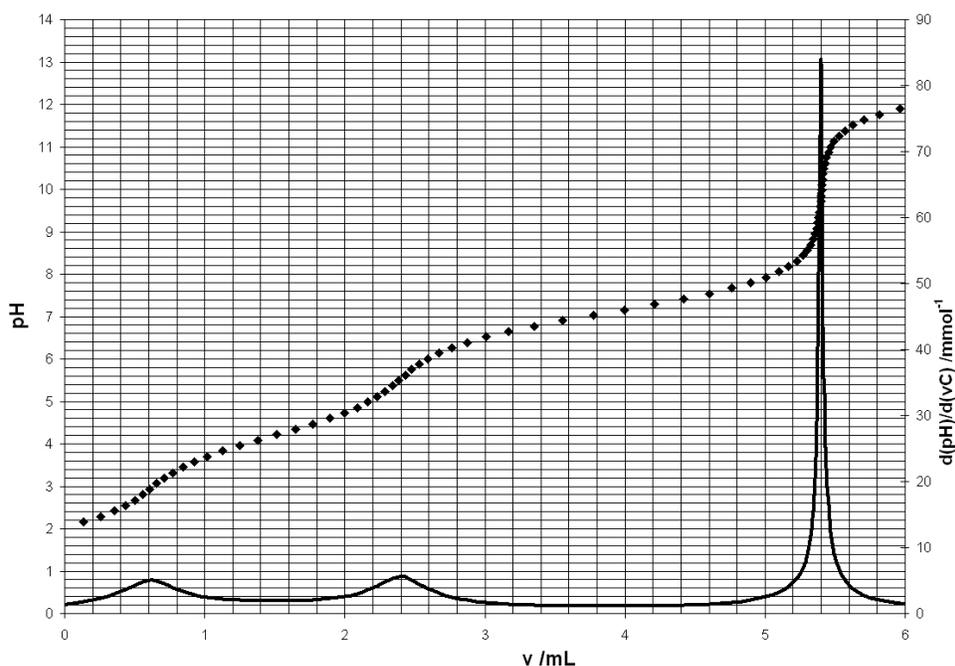
Datos:

$$\text{p}K_A (\text{HAc}) = 4.7$$

$$\text{p}K_A (\text{NH}_4^+) = 9.2$$

Indicador	Intervalo de viraje
Azul de bromotimol	$6.0 \leq \text{pH} \leq 7.7$
Amarillo de alizarina	$10.1 \leq \text{pH} \leq 12.1$

2. Al valorar una mezcla de 30ml formada por los ácidos hipocloroso, benzoico y dicloroacético, con hidróxido de potasio 0.5M, se obtuvo la siguiente curva de valoración:



- Determine las concentraciones de los ácidos en la mezcla inicial
- Explique la forma de la curva, utilizando la escala de predicción de reacciones
- Calcule el pH en la mezcla inicial y en los puntos de equivalencia
- Estime cual es el error máximo que se cometería si utilizáramos eritrosina disódica como indicador para detectar el primer punto de equivalencia
- Estime cual es el error máximo que se cometería si utilizáramos púrpura de bromocresol como indicador para detectar el primer punto de equivalencia
- ¿Se puede usar fenolftaleína para detectar el tercer punto de equivalencia dentro de un 3% de error?
- Escriba la tabla del esquema reaccional.
- Escriba la tabla de variación de cantidades
- Obtenga las expresiones de  $\text{pH} = f(V)$  para cada etapa de la valoración.
- Calcule la cuantitatividad en cada punto de equivalencia.

Datos:

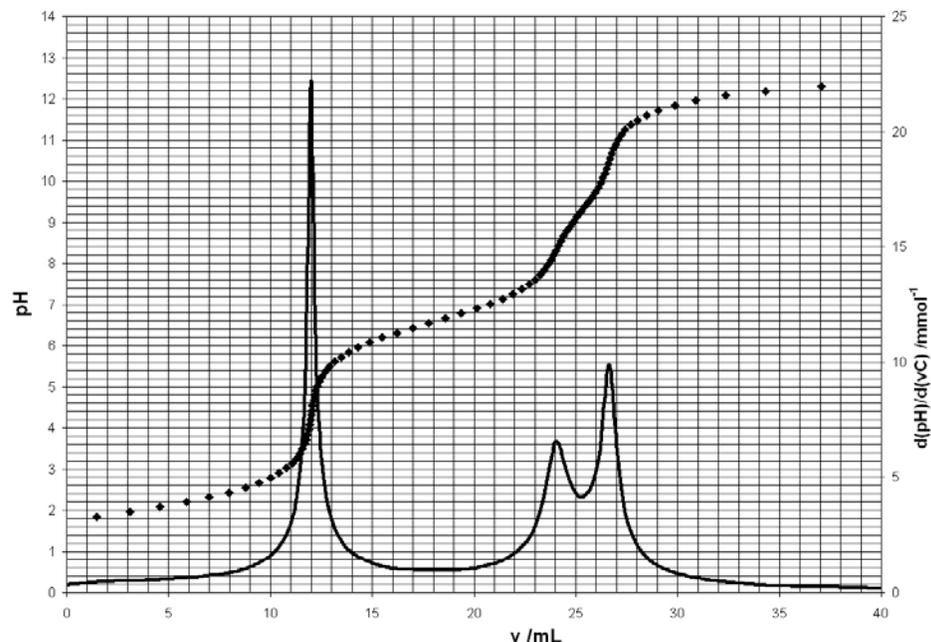
Ácido hipocloroso:  $\text{pK}_A = 7.1$

Ácido benzoico:  $\text{pK}_A = 4.2$

Ácido dicloroacético:  $\text{pK}_A = 1.3$

Indicador	Intervalo de viraje
Eritrosina disódica	$2.2 \leq \text{pH} \leq 3.6$
Púrpura de bromocresol	$5.2 \leq \text{pH} \leq 6.8$
Fenolftaleína	$8.0 \leq \text{pH} \leq 9.6$

3. Al valorar 40 ml de una mezcla de ácido maléico y HCN, con hidróxido de potasio 0.15M, se obtuvo la siguiente curva de valoración:



- Determine las concentraciones de ácido maléico y HCN en la mezcla inicial
- Explique la forma de la curva, utilizando la escala de predicción de reacciones
- Calcule el pH en la mezcla inicial y en los puntos de equivalencia
- ¿Se puede usar naranja de etilo para detectar el primer punto de equivalencia dentro de un 3% de error?
- Estime cual es el error máximo que se cometería si utilizáramos fenolftaleína como indicador para detectar el segundo punto de equivalencia
- Estime cual es el error máximo que se cometería si utilizáramos amarillo de alizarina como indicador para detectar el tercer punto de equivalencia.
- Escriba la tabla del esquema reaccional.
- Escriba la tabla de variación de cantidades
- Obtenga las expresiones de  $\text{pH} = f(V)$  para cada etapa de la valoración.
- Calcule la cuantitatividad en cada punto de equivalencia.

Datos:

Ácido Maleico:  $\text{pK}_{A1} = 1.93$ ,  $\text{pK}_{A2} = 6.58$

HCN:  $\text{pK}_A = 9.3$

Indicador	Intervalo de viraje
Naranja de etilo	$3.4 \leq \text{pH} \leq 4.8$
Fenolftaleína	$8.0 \leq \text{pH} \leq 9.6$
Amarillo de alizarina	$10.1 \leq \text{pH} \leq 12.1$

## 6. Soluciones Amortiguadoras.

En química es frecuente que necesitemos mantener la concentración de una determinada especie en los alrededores de un valor específico. Para lograr este propósito se utilizan las soluciones conocidas como búfer, amortiguadoras, reguladoras o tampones.

Un sistema amortiguado en L será entonces aquel en el que se cumple que:

$$pL = p\bar{L} \pm \Delta pL$$

Lo que realmente queremos es que el término  $\Delta pL$  sea tan cercano a cero como sea posible. Sin embargo este ideal no siempre es alcanzable. De hecho la calidad de una solución amortiguadora se juzga justamente por la variación de los valores de  $pL$  (o sea de la concentración de la especie que se quiere amortiguar). Así:

- Si  $|\Delta pL| \leq 0.1$ , el amortiguador es bueno
- Si  $0.1 < |\Delta pL| < 0.5$ , el amortiguador es aceptable
- Si  $|\Delta pL| > 0.5$ , el sistema no se encuentra amortiguado en L

En general para que un sistema sea considerado como amortiguador es necesario que su concentración sea al menos 50 veces mayor que la de las otras especies presentes (de ser posible 100). Además es necesario que el amortiguador no reaccione con ninguna de las especies presentes en el sistema, o sea que no interfiera con el proceso químico de interés.

Los sistemas amortiguadores pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- Para un valor específico de  $pL$
- De amplio espectro

### 6.1. Sistemas amortiguadores de pH

Probablemente los sistemas amortiguadores más conocidos sean los de  $pH$ , o sea aquellos que garantizan una concentración deseada de  $H^+$ .

En el caso de los amortiguadores de  $pH$  para un valor específico, las estrategias más comunes son:

- Para amortiguar a  $pH \leq 2$  se suele utilizar simplemente un ácido fuerte de concentración adecuada.
- Para amortiguar a  $pH \geq 12$  se suele utilizar simplemente una base fuerte de concentración adecuada.
- Para amortiguar a  $2 \leq pH \leq 12$  se suele utilizar un par ácido/base conjugada, HA/A<sup>-</sup>. Para ello se escoge un ácido cuyo pKa cumpla con  $(pKa-1) \leq pH \leq (pKa+1)$ .

En el caso de amortiguadores de  $pH$  de amplio espectro, estos consisten en una mezcla de polidoadores de partícula con varios valores de  $pKa$ , distribuidos en la escala de  $pH$ , procurando que las diferentes especies del amortiguador sean lo más inertes posible hacia las especies en estudio.

## 6.2. Capacidad amortiguadora

La capacidad amortiguadora, o capacidad buffer, se define como:

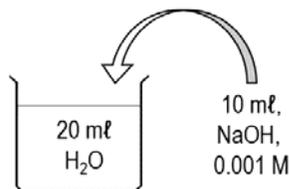
$$\left( \frac{dV}{dpH} \right) \times C$$

O sea el inverso de la variación de  $pH$  con el volumen añadido por la concentración. Esto quiere decir que cuando la variación de  $pH$  con el volumen añadido es mínima, la capacidad buffer es máxima.

Veamos algunos ejemplos prácticos para demostrar el efecto de las soluciones amortiguadoras sobre el  $pH$ .

### Ejemplo 1:

Primeramente analizaremos el efecto de añadir 10 ml de NaOH, 0.001 M, a un sistema sin amortiguar, digamos 20 ml de agua:



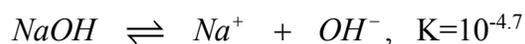
Antes de añadir el NaOH tenemos agua pura, por lo tanto al inicio:

$$pH_{in} = 7$$

Luego de añadir los 10 ml de NaOH, considerando el efecto de la dilución:

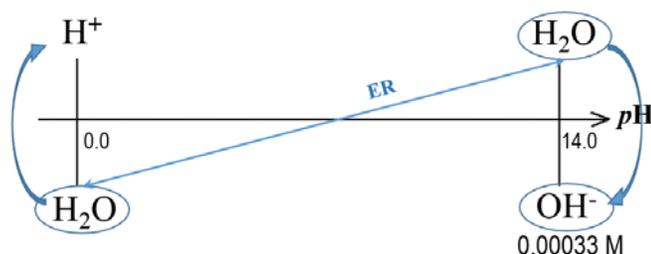
$$[NaOH] = \frac{10ml \cdot 0.001M}{30ml} = 0.00033M$$

Y como podemos considerar que el NaOH disocia completamente:

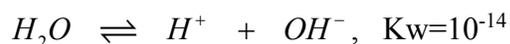


In:	0.00033	—	—
DD:	—	0.00033	0.00033

De modo que después de la disociación:



Es una mezcla de interacción y el equilibrio representativo es:



Y como:

$$\frac{K_w}{C_0} = \frac{10^{-14}}{0.00033} = 10^{-10.52} < 10^{-3.03}$$

Podemos considerar que el agua no disocia para un 97 % de confianza y por lo tanto:

$$[OH^-] = 0.00033M$$

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

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0.00033} = 10^{-10.52}$$

O sea que:

$$pH_{eq} = 10.52$$

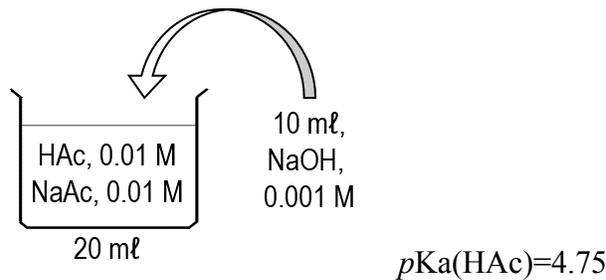
De manera que

$$|\Delta pH| = |pH_{eq} - pH_{in}| = |10.52 - 7| = 3.52 \gg 0.5$$

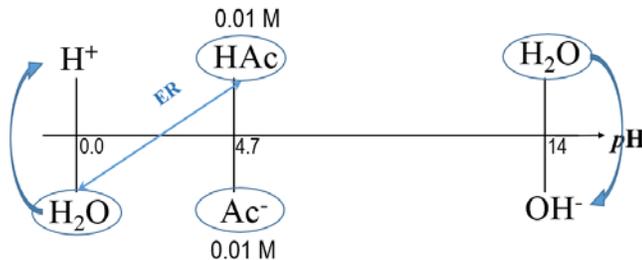
Lo que demuestra que el sistema no está amortiguado en  $H^+$ .

Ejemplo 2:

Ahora analizaremos el efecto de añadir 10 ml de NaOH, 0.001 M, a un sistema que contiene 20 ml de solución con  $[HAc]=0.01$  M y  $[NaAc]=0.01$  M:



Antes de añadir el NaOH, y después de disociar completamente al NaAc, tenemos:



Que es una mezcla de interacción, con equilibrio representativo:



Como:

$$\frac{Ka}{C_0} = \frac{10^{-4.75}}{0.01} = 10^{-2.75}$$

Y este valor es intermedio entre  $10^{-3.03}$  y  $10^{1.50}$ , el ácido se comporta como de fuerza media, para un 97% de confianza, y es necesario resolver la ecuación cuadrática que sale de:



$$DD: \quad 0.01 \quad 0.01 \quad -$$

$$Eq: \quad 0.01(1-\alpha) \quad 0.01(1+\alpha) \quad 0.01\alpha$$

$$Ka = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = \frac{0.01(1+\alpha)0.01\alpha}{0.01(1-\alpha)} = 10^{-4.75} \quad \longrightarrow \quad \alpha = 10^{-2.75}$$

Y por lo tanto

$$[H^+] = 0.01\alpha = 10^{-4.75} M$$

$$pH_{in} = 4.75$$

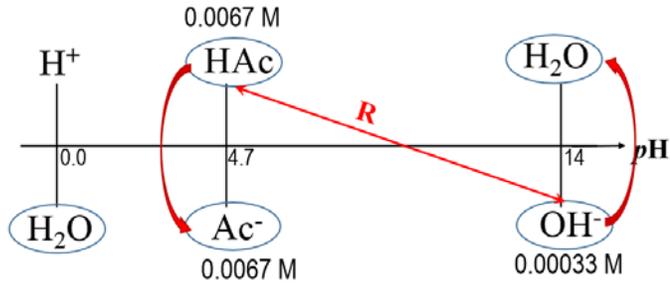
Antes de añadir el NaOH, tomando en cuenta la dilución y la disociación completa del NaAc:

$$[NaOH] = \frac{10ml \ 0.001M}{30ml} = 0.00033M$$

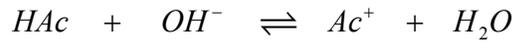
$$[HAc] = \frac{20ml \ 0.01M}{30ml} = 0.0067M$$

$$[Ac^-] = \frac{20ml \ 0.01M}{30ml} = 0.0067M$$

Por lo tanto:



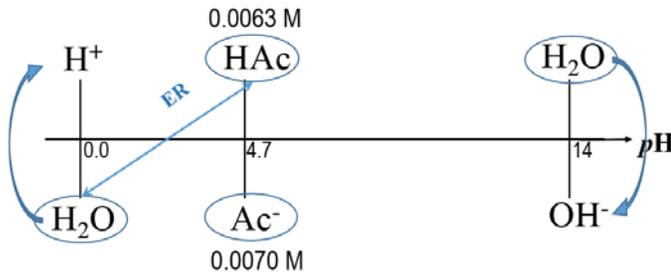
Tenemos una mezcla de reacción. Avanzando R al 100%:



DD: 0.0067 0.00033 0.0067 -

DR: 0.0063 - 0.0070 -

Que se corresponde a:



Que es una mezcla de interacción, con equilibrio representativo:



Como:

$$\frac{K_a}{C_0} = \frac{10^{-4.75}}{0.0063} = 10^{-2.55}$$

Y este valor es intermedio entre  $10^{-3.03}$  y  $10^{1.50}$ , el ácido se comporta como de fuerza media, para un 97% de confianza, y es necesario resolver la ecuación cuadrática que sale de:



DR: 0.0063 0.0070 -

Eq:  $0.0063(1-\alpha)$   $0.0070+0.0063\alpha$   $0.0063\alpha$

$$K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = \frac{(0.0070 + 0.0063\alpha)0.0063\alpha}{0.0063(1-\alpha)} = 10^{-4.75} \quad \longrightarrow \quad \alpha = 10^{-2.60}$$

Y por lo tanto

$$[H^+] = 0.0063\alpha = 10^{-4.80} M$$

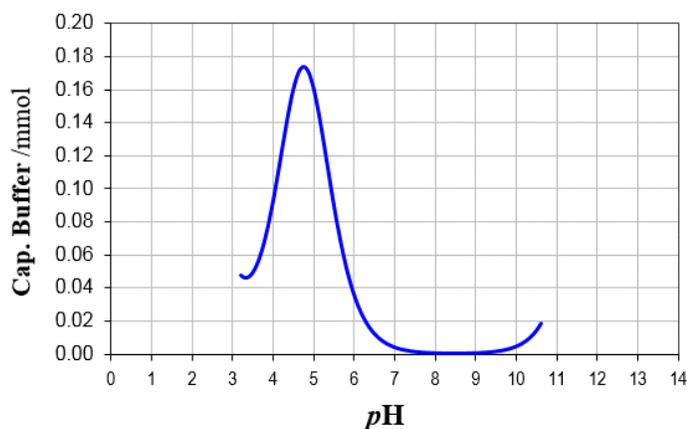
$$pH_{eq} = 4.80$$

De manera que

$$|\Delta pH| = |pH_{eq} - pH_{in}| = |4.80 - 4.75| = 0.05 < 0.1$$

Lo que demuestra que para el caso estudiado la mezcla de HAc/Ac<sup>-</sup> amortigua adecuadamente en H<sup>+</sup>.

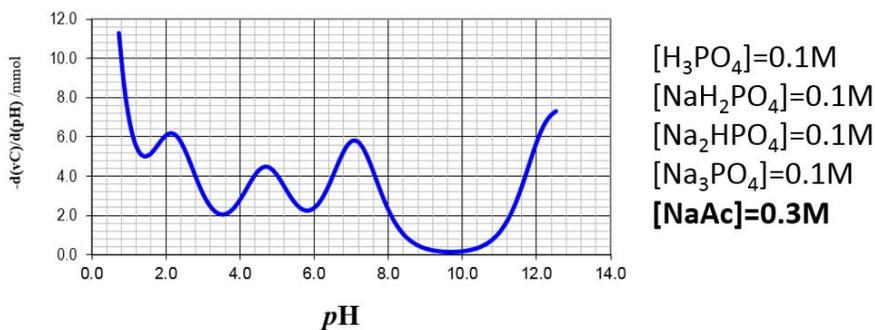
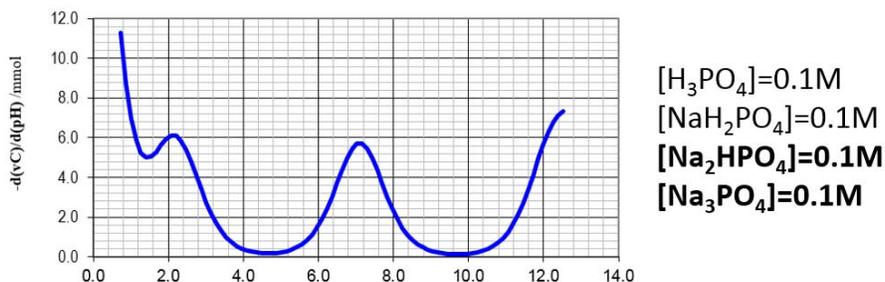
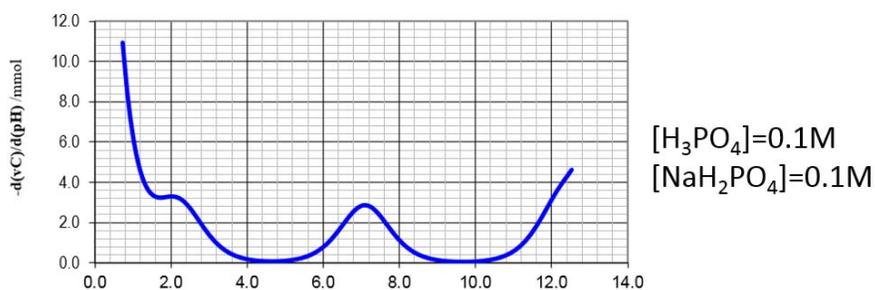
Si hiciéramos cálculos sistemáticos de variaciones de pH con el volumen añadido (o sea dando valores crecientes a este último y calculando el pH en cada caso) podríamos construir curvas de capacidad amortiguadora:



Esta curva se corresponde al último ejemplo visto, con la mezcla de HAc/Ac<sup>-</sup> actuando como solución amortiguadora de pH, y en ella se ve claramente que el máximo amortiguamiento ocurre en los alrededores del pKa del ácido acético. Lo mismo sucede para las otras mezclas de ácidos con sus bases conjugadas. Por eso es que para amortiguar a

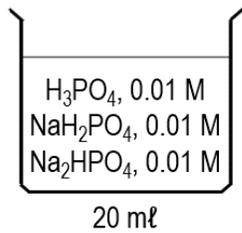
un pH específico, la mejor opción sería hacerlo usando un ácido con  $pK_a$  tan cercano como sea posible al pH de amortiguamiento. Lo mismo se cumple para amortiguar cualquier otro L y el pL del buffer.

La siguiente figura muestra como se puede ir incrementando la capacidad buffer en diferentes regiones de pH, modificando la composición de la solución.



### Ejercicios:

- 1) Investigue la composición del amortiguador de Britton Robinson.
- 2) Diga si la siguiente solución actúa adecuadamente como amortiguador ante la adición de 10 ml de NaOH, 0.001 M:



H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $pK_{a1}=2.2$ ,  $pK_{a2}=7.2$ ,  $pK_{a3}=12.3$ )

## 7. Apéndices

### Apéndice I

Ecuación de balance del componente A:

$$[HA] + [A^-] = C_0 \quad \text{Ecuación 1}$$

Condición de electroneutralidad:

$$[A^-] + [OH^-] = [H^+] \quad \text{Ecuación 2}$$

Leyes de acción de masas para ambos equilibrios:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{y} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \text{Ecuación 4}$$

Reescribiendo la ecuación 1 como

$$[A^-] = C_0 - [HA] \quad \text{Ecuación 5}$$

Y la ecuación 2 como:

$$[A^-] = [H^+] - [OH^-] \quad \text{Ecuación 6}$$

Podemos establecer la igualdad:

$$C_0 - [HA] = [H^+] - [OH^-] \quad \text{Ecuación 7}$$

Despejando  $[HA]$  de la ecuación 3 y  $[OH^-]$  de la ecuación 4 y sustituyendo en la ecuación 7:

$$C_0 - \frac{[H^+][A^-]}{K_a} = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \quad \text{Ecuación 8}$$

Despejando  $[A^-]$  de la ecuación 2 y sustituyendo en la ecuación 8:

$$C_0 - \frac{[H^+]}{Ka} ([H^+] - [OH^-]) = [H^+] - \frac{Kw}{[H^+]}$$

$$C_0 - \frac{[H^+]}{Ka} \left( [H^+] - \frac{Kw}{[H^+]} \right) = [H^+] - \frac{Kw}{[H^+]}$$

$$C_0 - \frac{1}{Ka} \left( [H^+]^2 - Kw \right) = [H^+] - \frac{Kw}{[H^+]}$$

$$C_0 [H^+] - \frac{[H^+]}{Ka} \left( [H^+]^2 - Kw \right) = [H^+]^2 - Kw$$

$$C_0 [H^+] - \frac{[H^+]^3}{Ka} + \frac{Kw [H^+]}{Ka} = [H^+]^2 - Kw$$

$$C_0 Ka [H^+] - [H^+]^3 + Kw [H^+] = Ka [H^+]^2 - Ka Kw$$

$$\boxed{[H^+]^3 + Ka [H^+]^2 - (Ka C_0 + Kw) [H^+] - Ka Kw = 0}$$