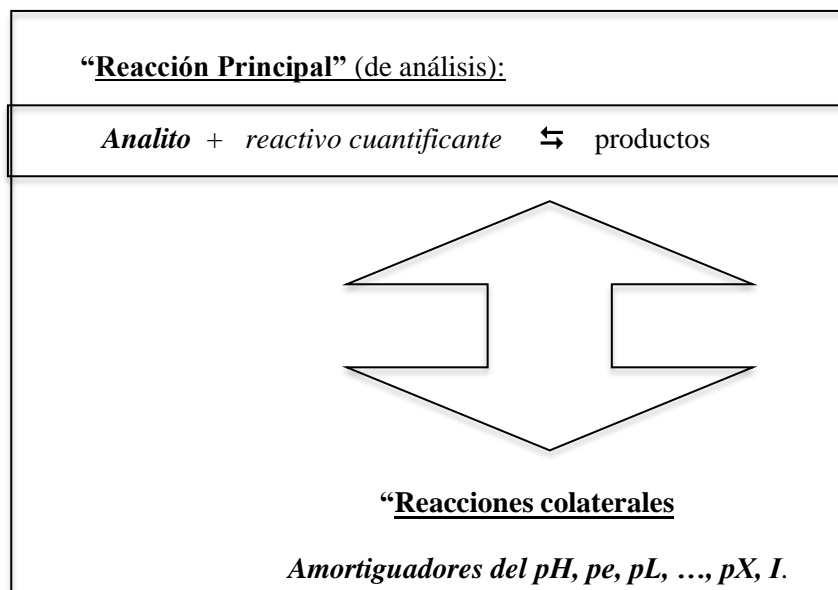


Química Analítica III.
Documento de Apoyo *Capacidad Amortiguadora.*
Prof. Alejandro BAEZA

Planteamiento del sistema en estudio.

La cuantitatividad, $q\%$, de una reacción química reversible para el análisis de un analito, depende del medio de reacción utilizado. Como ya se explicó en el capítulo de introducción, *Int. 2*, el medio de reacción de análisis esta constituido por el disolvente y los solutos *amortiguadores* de los niveles de reactividad que controlan la cuantitatividad de la reacción analítica: los niveles de acidez, redox, complejación, salinidad, etc.

Una disolución amortiguadora garantiza que la concentración de una especie química seleccionada para describir el estado del nivel de reactividad permanece prácticamente constante prporcionada por una concentración en exceso directa o dosificada por uno o varios *equilibrios químicos acoplados*. La concentración seleccionada se expresa **en términos de un parámetro adimensional por la aplicación del co-logaritmo de la** concentración reducida de dicha especie, $pX = -\log ([X]/1M)$, para $X = H^+, e^-, L, \dots, X$:



En muestras reales los componentes desconocidos de la matriz en la cual se encuentra el analito puede influir con reacciones colaterales y ejercer un efecto amortiguador, se le denomina *reacciones parásitas*.

Para caracterizar eficientemente el nivel de reactividad de un medio se elige la concentración molar efectiva de una especie solvatada reactiva con respecto a una concentración de referencia definiendo así la *actividad* de esa partícula solvatada en ese medio y esta actividad se representa con un **parámetro adimensional** por medio del operados cologaritmo, $pX = -\log X$.

Por ejemplo, en Copenhage, Peter L. Sorensen propuso para el nivel de acidez en 1909 el concepto de $pH = -\log a_H$, y H. Jorgensen propuso para el nivel redox en 1945 el concepto de $pe = -\log a_e$.

El concepto es generalizable otras partículas solvatadas iónicas o moleculares e inclusive a parámetros condicionantes de la cuantitatividad química en medios interfaciales como la relación de fases $p(f_2/f_1)$, por ejemplo $p(V_o/V_a)$ en equilibrios de distribución líquido-líquido o $p(m/V_o)$ en intercambio iónico.

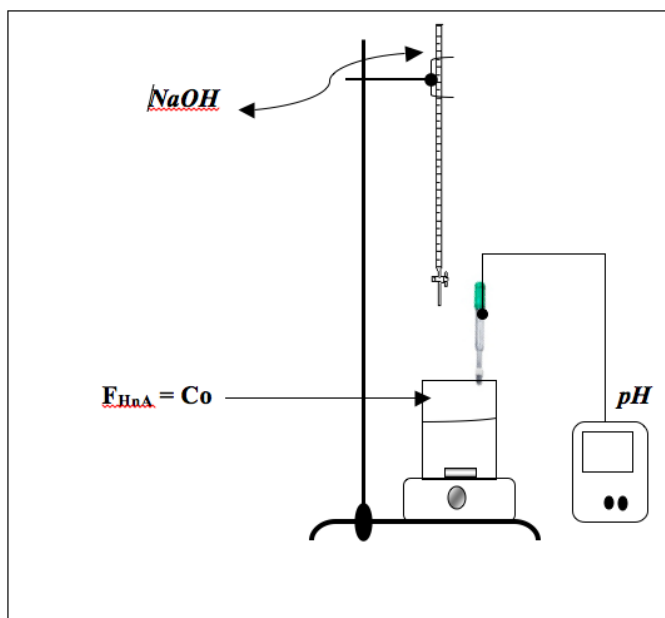
En todos los casos un sistema amortiguado es aquel se comporta de acuerdo al siguiente esquema:



Amortiguamiento del nivel de acidez: Soluciones amortiguadoras del pH.

El estudio del amortiguamiento del nivel de acidez de un medio de reacción ha sido el más estudiado. Ya desde 1920 un bioquímico holandés, Donald D. Van Slyke, reportó sus conclusiones sobre el amortiguamiento del nivel de acidez en agua.

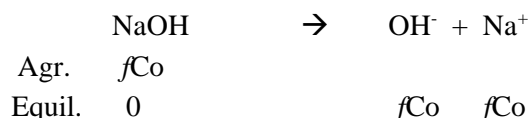
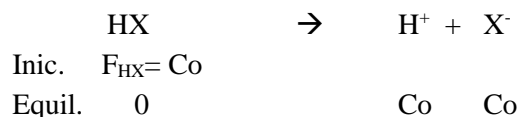
Para determinar la capacidad amortiguadora de un sistema, por ejemplo una disolución acuosa, se realizan experimentos de monitoreo del nivel de acidez cuando se añade un ácido o una base fuertes, totalmente disociadas. De las curvas de monitoreo de los cambios de pH en función de la cantidad de ácido o base fuertes adicionadas se deduce la razón de cambio del nivel de acidez frente a la perturbación química en *condiciones de equilibrio forzado* de acuerdo al siguiente montaje experimental:



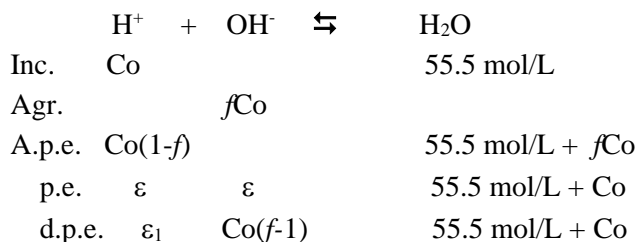
a) **Capacidad amortiguadora de los ácidos nivelados (totalmente disociados):**

A una disolución de un ácido nivelado, HX se adicionan progresiva y dosificadamente alícuotas de una solución de NaOH de concentración $F_{\text{NaOH}} = C_o = 0.1 \text{ mol/L}$ y se registran los cambios de pH determinados por algún método, comúnmente de manera potenciométrica con un electrodo selectivo de vidrio dopado.

Las soluciones formadas involucradas son:



La reacción operativa y la tabla de variación de especies queda como ya se ha descrito en capítulos anteriores:



La evolución del pH en función del NaOH muestra las zonas amortiguadas del nivel de acidez de las diferentes mezclas formadas en cada adición de base nivelada. La función $\text{pH} = f(f)$ puede obtenerse a partir del balance de electroneutralidad del sistema:

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

$$fC_o + [H^+] = [OH^-] + [X^-]$$

$$f = \frac{K_w}{C_o[H^+]} + 1 - \frac{[H^+]}{C_o}$$

Si se pone el balance anterior en función del ión hidronio $[\text{H}^+]$, K_w y C_o y se expresa como $f = f(\text{pH})$, para $pC_o = 1$:

$$f = 10^{-14+pCo+pH} + 1 - 10^{pCo-pH}$$

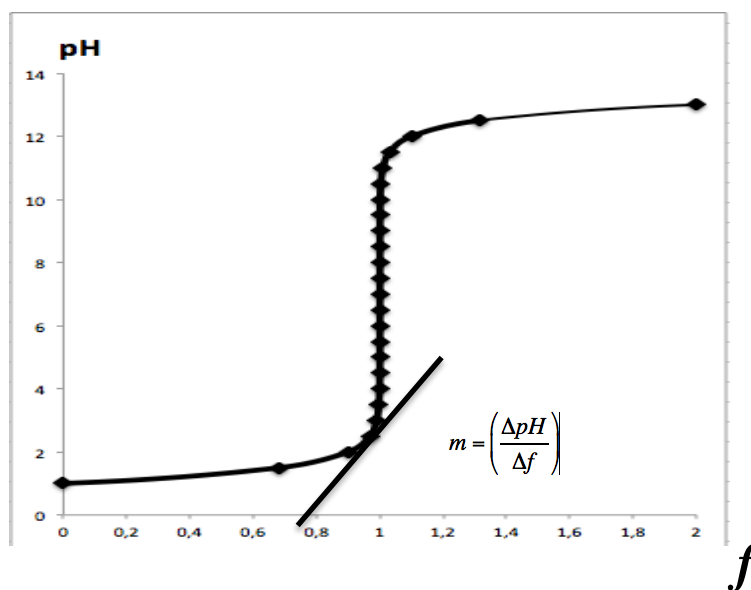
En una hoja de cálculo se obtiene la curva de monitoreo del pH en función de la fracción, $pH = f(f)$ de NaOH, $F_{NaOH} = fCo$, adicionada al ácido nivelado de formalidad $F_{HX} = Co = 0.1 \text{ mol/L}$ mostrada abajo:

De la gráfica obtenida se observan dos zonas amortiguadas. La pendiente de la línea tangente a la curva de monitoreo de pH, tiende a cero:

$$m = \left(\frac{\Delta pH}{\Delta f} \right) \rightarrow 0$$

Van Slyke definió la *capacidad amortiguadora*, β , como “ la cantidad de base fuerte o ácido fuerte, fCo , que hay que adicionar a un litro de solución amortiguadora, *BS*, que provoca el cambio en una unidad de pH:

$$\beta = \left(\frac{dfCo}{dpH} \right)$$



Puede evaluarse la capacidad amortiguadora por derivación de la función $f = f([H^+])$ a partir de:

$$f = 10^{-14+pCo+pH} + 1 - 10^{pCo-pH}$$

y de $[H^+] = f(pH) = -\log 10^{-pH}$.

La derivada de la primera ecuación en expresada en función de $[H^+]$ es:

$$f = \frac{K_w}{C_o[H^+]} + 1 - \frac{[H^+]}{C_o}$$

$$\left| \frac{df}{d[H^+]} = \frac{df}{d\left(\frac{K_w}{C_o[H^+]} + 1 - \frac{[H^+]}{C_o}\right)} = -\frac{[OH^-]}{C_o[H^+]} - \frac{1}{C_o} \right.$$

La derivada de la segunda función es:

$$\frac{d[H^+]}{dpH} = \frac{d}{dpH}(10^{-pH}) = -2.3[H^+]$$

Por tanto en cadena se tiene:

$$\left(\frac{df}{d[H^+]} \right) \left(\frac{d[H^+]}{dpH} \right) = \left(-\frac{[OH^-]}{C_o[H^+]} - \frac{1}{C_o} \right) (-2.3[H^+])$$

De tal manera que la ecuación de Van Slyke para la capacidad amortiguadora de ácidos y bases niveladas queda de la siguiente forma:

$$\left| \beta = \frac{dfC_o}{dpH} = 2.3[[H^+] + [OH^-]] \right.$$

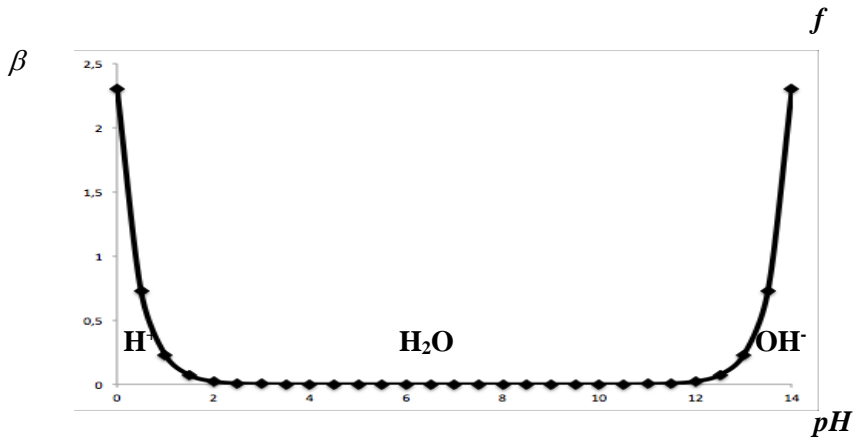
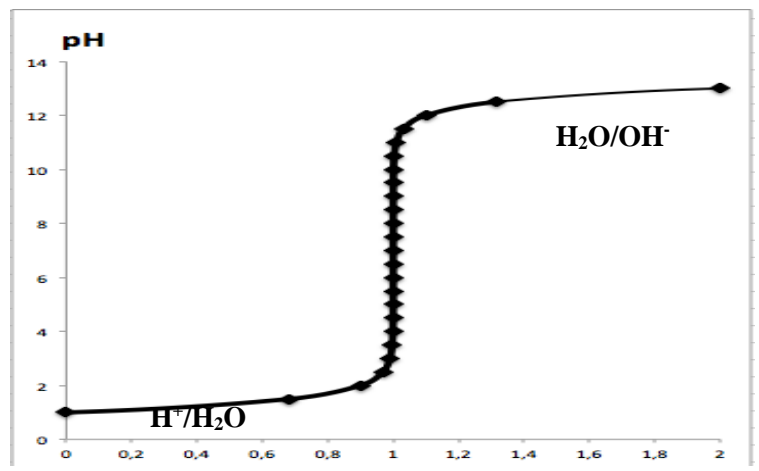
La gráfica de $\beta = f(pH)$, mostrada abajo, coincide con la curva de monitoreo de pH en el sentido de que las zonas amortiguadas en el pH coinciden con el aumento de la capacidad amortiguadora toda vez que en estas zonas el nivel de acidez esta impuesto por sendos pares ácido-base H^+/H_2O y H_2O/OH^-

De estas gráficas se puede concluir con fines prácticos lo siguiente:

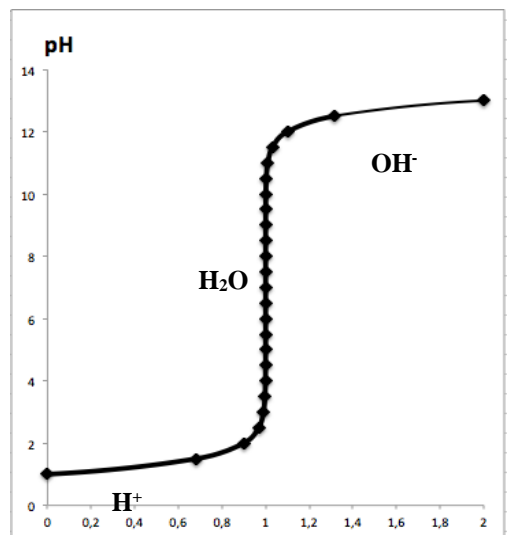
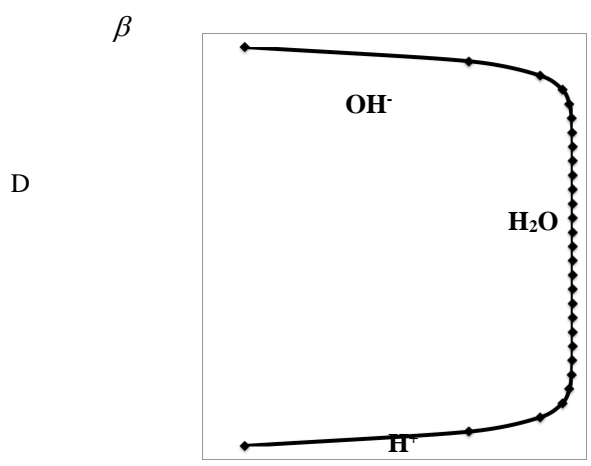
1) Disoluciones de ácidos nivelados en agua, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, CH₃SO₃H, etc., y de bases niveladas NaOH, KOH, LiOH, etc, a concentraciones $F > C_o = 0.01$ mol/L, forman disoluciones amortiguadoras en el intervalo de 0-2 y 12-14.

2) En el intervalo de $2 < pH < 12$ el agua y sus disoluciones de sales neutras tienen nula capacidad amortiguadora.

3) El pH del agua con grado de pureza de reactivo analítico tiene $\text{pH} = 7$ en condiciones extremadamente controladas y caras: purificada por multidestilaciones, intercambio iónico, ultrafiltración y electrólisis todo en , atmósfera inerte en recipientes sellados en cámara de guantes, etc.



Comparativamente:

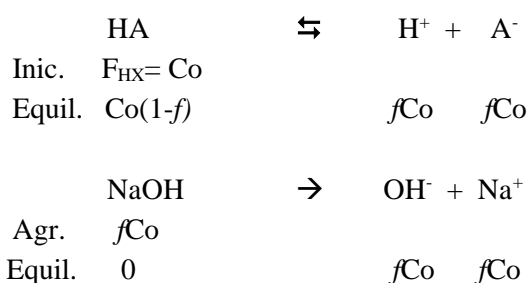


b) Capacidad amortiguadora de los ácidos no-nivelados (parcialmente disociados).

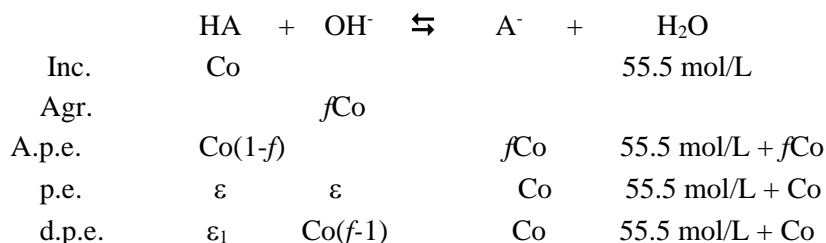
Para amortiguar el nivel de acidez en el intervalo de $2 < \text{pH} < 12$, se aprovechan los pares ácido-base conjugados no nivelados, es decir aquellos cuya disociación no es total y establecen un equilibrio ácido-base caracterizado por una constante de acidez o de basicidad.

Nuevamente de las curvas de monitoreo de los cambios de pH en función de la cantidad de ácido o base fuertes adicionadas a disoluciones $F_{\text{HA}} = C_0$, se deduce la razón de cambio del nivel de acidez frente a la perturbación química en **condiciones de equilibrio forzado** de acuerdo al mismo montaje experimental arriba ya mostrado.

Las soluciones formadas involucradas son:



La reacción operativa y la tabla de variación de especies queda como ya se ha descrito en capítulos anteriores:



La evolución del pH en función del NaOH muestra las zonas amortiguadas del nivel de acidez de las diferentes mezclas formadas en cada adición de base nivelada. La función $\text{pH} = f(f)$ puede obtenerse a partir del balance de electroneutralidad del sistema:

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

La concentración de la base conjugada, $[\text{A}^-]$, depende del pKa del par de acuerdo a la relación entre la concentración molar efectiva y la fracción molar relativa:

$$[\text{A}^-] = \Phi_A fC_0 = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)^{-1} fC_0$$

$$f_{Co+}[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \Phi_A f_{Co}$$

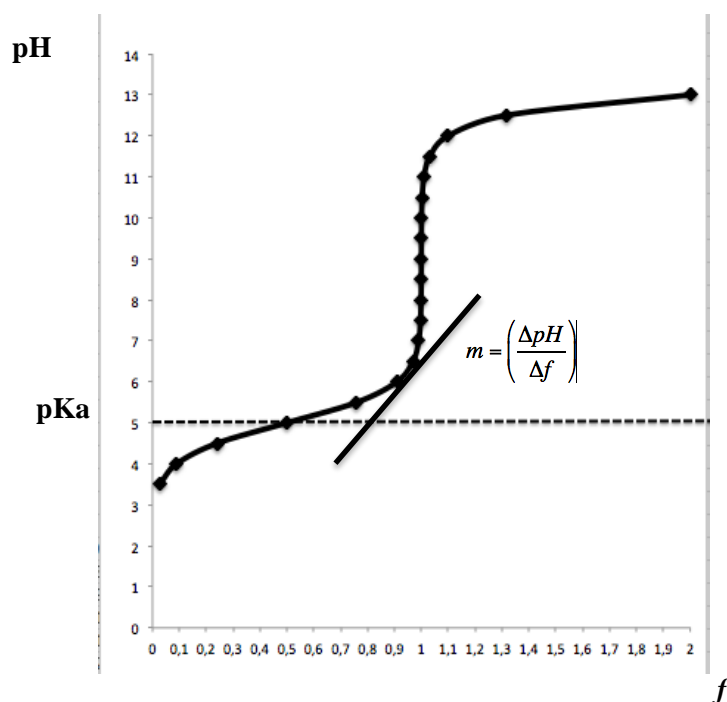
$$f_{Co+}[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \left(\frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} \right) f_{Co}$$

$$f = \frac{K_w}{Co[H^+]} + \left(\frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} \right) - \frac{[H^+]}{Co}$$

Si se pone el balance anterior en función del ión hidronio $[H^+]$, K_w y Co y se expresa como $f = f([pH])$, para $pCo = 1$:

$$f = 10^{-13+pH} + \left(1 + 10^{pKa-pH} \right)^{-1} - 10^{-pH+1}$$

En una hoja de cálculo se obtiene la curva de monitoreo del pH en función de la fracción, $pH = f(f)$ de NaOH agregada, $F_{NaOH} = fCo$, adicionada al ácido no nivelado de $pKa = 5$ y $F_{HA} = Co = 0.1 \text{ mol/L}$, mostrada abajo:



De la gráfica obtenida se observan también dos zonas amortiguadas. La pendiente de la línea tangente a la curva de monitoreo de pH, tiende a cero, una zona con un punto de inflexión alrededor de $\text{pH} = \text{pK}_a$ y la zona amortiguada por el exceso de NaOH.

Puede evaluarse la capacidad amortiguadora por derivación de la función $f = f([\text{H}^+])$ a partir de la función:

$$f = 10^{-13 + \text{pH}} + \left(1 + 10^{\text{pK}_a - \text{pH}}\right)^{-1} - 10^{-\text{pH} + 1}$$

y de $[\text{H}^+] = f(\text{pH}) = -\log 10^{\text{pH}}$.

La derivada de la primera ecuación en expresada en función de $[\text{H}^+]$ es:

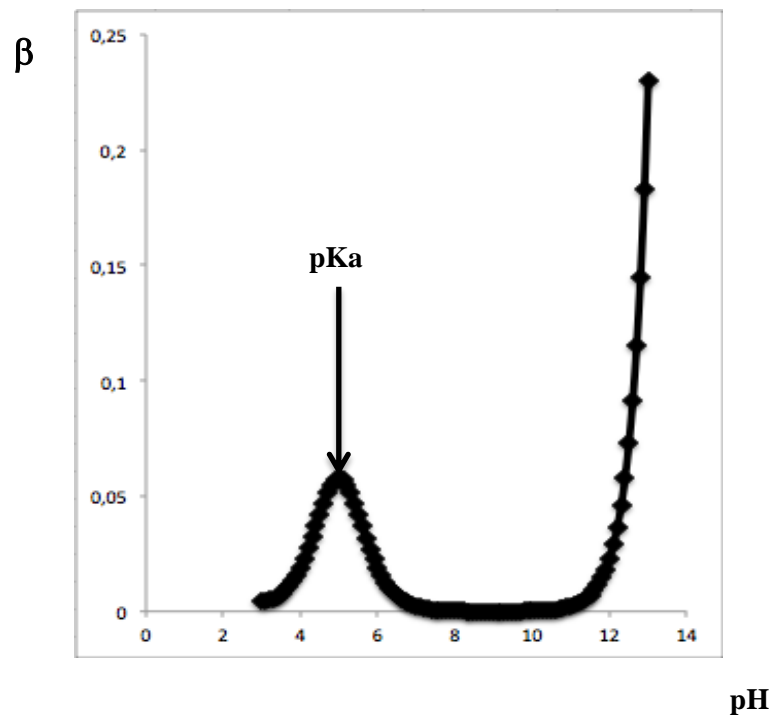
$$\begin{aligned} \frac{df}{d[\text{H}^+]} &= \frac{df}{d[\text{H}^+]} \left[\frac{K_w}{Co[\text{H}^+]} + \Phi_A - \frac{[\text{H}^+]}{Co} \right] \\ \frac{df}{d[\text{H}^+]} &= - \left(\frac{K_w}{Co[\text{H}^+]^2} + \frac{1}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right) K_a^{-1}} + \frac{1}{Co} \right) \\ \frac{df}{d[\text{H}^+]} &= - \left(\frac{[\text{OH}^-]}{Co[\text{H}^+]} - \frac{1}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right) K_a^{-1}} - \frac{1}{Co} \right) \\ \left(\frac{df}{d[\text{H}^+]} \right) \left(\frac{d[\text{H}^+]}{d\text{pH}} \right) &= \left(\frac{[\text{OH}^-]}{Co[\text{H}^+]} - \frac{1}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right) K_a^{-1}} - \frac{1}{Co} \right) (-2.3[\text{H}^+]) \end{aligned}$$

De tal manera que la capacidad amortiguadora de un ácido no-nivelado de pK y Co determinados queda

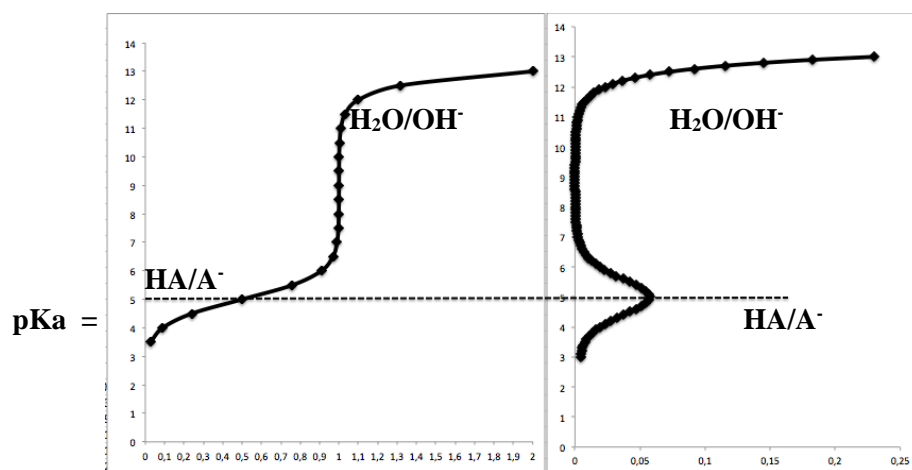
$$\frac{dfCo}{d[\text{H}^+]} = \beta = 2.3 \left([\text{H}^+] + \frac{K_a Co [\text{H}^+]}{[K_a + [\text{H}^+]]^2} + [\text{OH}^-] \right)$$

conocida como la ecuación de *Van Slyke*.

Con la ecuación de Van Slyke se obtiene la gráfica de la capacidad amortiguadora del nivel de acidez del ácido no nivelado de $pK_a = 5$ y $C_o = 0.1 \text{ mol/L}$ al adicionarle una base nivelada, NaOH:



Comparativamente:



De estas gráficas se puede concluir con lo siguiente:

- 1) Disoluciones de pares conjugados ácido-base, HA/A⁻, en proporciones 1:10 o 10:1, amortiguan el nivel de acidez en el intervalo $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$.

- 2) Si el $pH = pK_a$ se tiene la máxima capacidad amortiguadora, es decir para concentraciones equimolares de ácido y base conjugadas. En este punto:

$$\frac{d\beta}{dpH} = \frac{d^2 fCo}{dpH} = [0]_{pH = pKa}$$

- 3) Para $pH = pK_a$ la capacidad amortiguadora varía linealmente con la concentración total del par conjugado, Co , y $[HA] = [A^-]$, de acuerdo a:

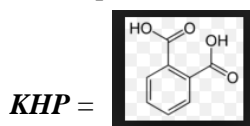
c) **Capacidad amortiguadora de los polisistemas de disociación sucesiva.**

La capacidad amortiguadora es aditiva de tal manera que para una mezcla de ácidos nivelados, ácidos no nivelados polipróticos o mezcla de monoácidos no nivelados la capacidad amortiguadora de Van Slyke puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$\frac{dC_B}{dpH} = \beta = 2.3 \left([H^+] + \sum_{i=1}^n \frac{K_{a_i} Co [H^+]}{(K_{a_i} + [H^+])^2} + [OH^-] \right)$$

donde $C_B = fCo = n_{agr}$, la fracción de ácido o base nivelada agregada a un volumen de solución amortiguadora.

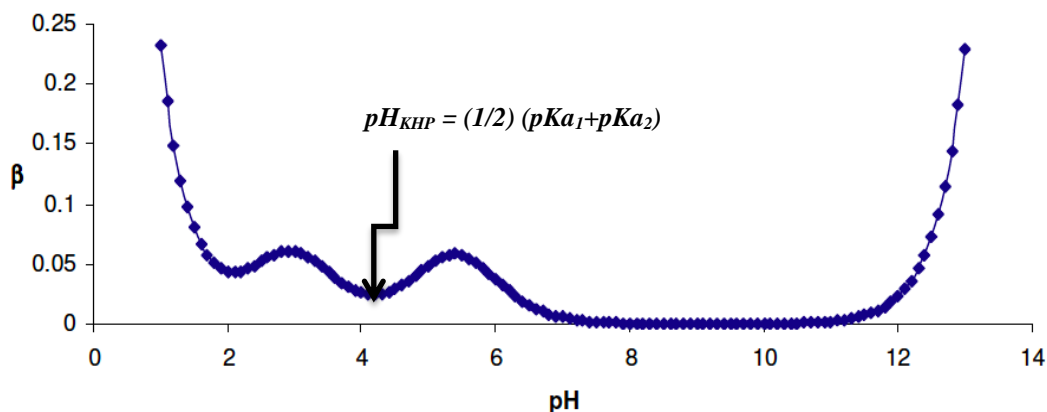
Por ejemplo para una mezcla de un ácido nivelado como el ácido clorhídrico y un ácido no nivelado diprótico como el biftalato de potasio, KHP:



Para una mezcla constituida por $F_{HCl} = F_{KHP} = Co = 0.2 \text{ mol/L}$, la capacidad amortiguadora al adicionar n_{agr} de NaOH a un volumen V_0 de amortiguador varía de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\beta = 2.3(0.2M) \left[\left[\frac{10^{-6.4-pH}}{[10^{-6.4} + 10^{-pH}]^2} + \frac{10^{-10.3-pH}}{[10^{-10.3} + 10^{-pH}]^2} \right] + [10^{-pH}] + [10^{-14+pH}] \right]$$

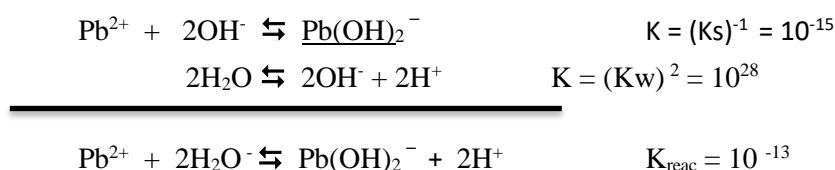
Las zonas de amortiguamiento del nivel de acidez se muestran en la gráfica de la función anterior :



Se indica el pH de una disolución de biftalato de potasio usada como amortiguador de referencia ya que su capacidad amortiguadora cae en una meseta entre dos valores de pKa y no en un máximo de $\text{pH} = \text{pKa}_i$.

d) Capacidad amortiguadora de interfaces fase condensada-solución.

La presencia de una interfase precipitado-solución le confiere propiedades amortiguadoras del nivel de acidez de la solución sobrenadante. Para ejemplificar este fenómeno se ilustrará con el cambio del nivel de acidez durante la reacción ácido-base del no-solvoácido no nivelado, Pb^{2+} , por adición de la base nivelada $F_{\text{NaOH}} = f\text{Co}$.



Por tanto el par $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{OH})_2^-$ tiene un $\text{pKa} = 13$:



Comparativamente se presentan las curvas de monitoreo $\text{pH} = f(f)$ los tres tipos de ácidos a $\text{pCo} = 1$ por adiciones de $f\text{Co}$ de NaOH:

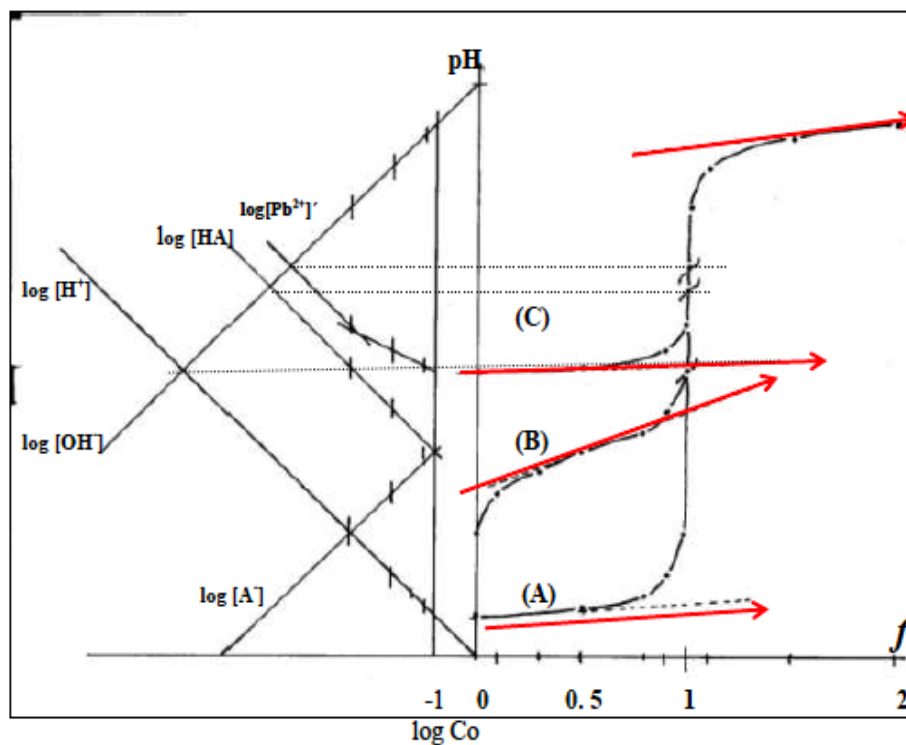
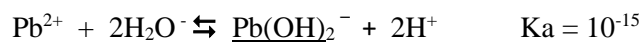
- (A) un ácido nivelado, HX.
- (B) un ácido no-nivelado, HA, de $\text{pKa} = 5$
- (C) Pb^{2+} , con $\text{pKs} = 15$ para $\text{Pb}(\text{OH})_2^-$.

Las curvas de titulación se obtienen por sendos diagramas logarítmicos, DLC, con la curva de monitoreo de pH, $\log [i] = \text{pH} = f\text{Co}$ para los tres ácidos como se muestra en la siguiente abajo mostrada:

Sobre la figura se muestran las líneas rectas tangentes a las curvas de monitoreo de pH en las zonas amortiguadas, $d\text{pH}/df \rightarrow 0$.

Para demostrar la capacidad amortiguadora de la solución en interfase con la fase condensada formada por $\text{Pb}(\text{OH})_2$, se obtiene la ecuación de Van Slyke del par ácido base $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{OH})_2^-$, para $0 < f < f_{\text{equiv.}}$, y se comparan con los solvo-ácidos (A) y (B).

La reacción operativa de titulación es: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_2^-$, y antes del punto de equivalencia entre cada adición de titulante la reacción al equilibrio que impone el nivel de acidez es:



Para $C_B = fC_0$, donde f es la fracción de base fuerte adicionada, la ecuación de *capacidad amortiguadora de Van Slyke* queda:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}]} = 10^{-13}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_0 - 0.5C_B}$$

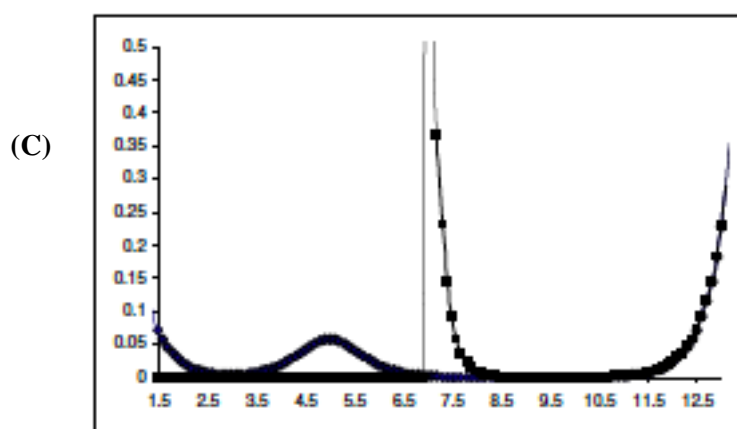
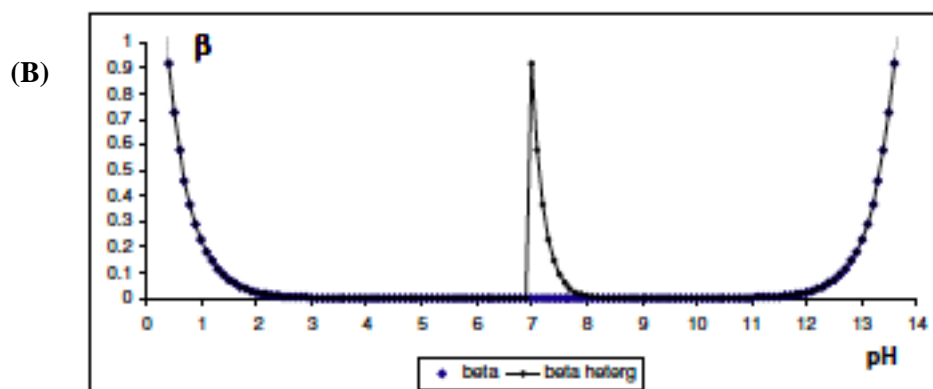
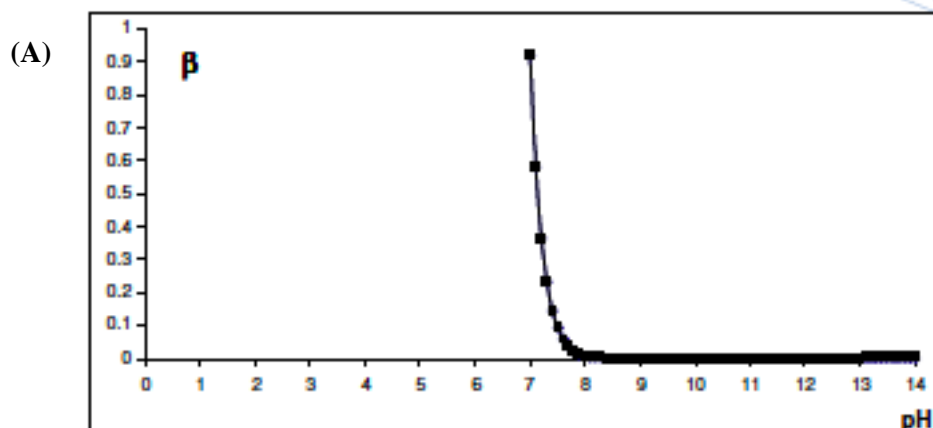
$$K_a C_0 - 0.5K_a C_B = [\text{H}^+]^2$$

$$K_a C_0 - [\text{H}^+]^2 = 0.5K_a C_B$$

$$C_B = \frac{K_a C_0 - [\text{H}^+]^2}{0.5K_a}$$

$$\left(\frac{dC_B}{dpH}\right) = \beta = \frac{9.2[\text{H}^+]^2}{K_a}$$

Las gráficas siguientes muestran la capacidad amortiguadora de (A) $Pb^{2+} \cdot Co = 0.1 \text{ mol/L}$; (B) $F_{HX} = C_{Pb} = Co$ y (C) $F_{HA} = C_{Pb} = Co$ para $pK_{aHA} = 5$.



Se concluye que la presencia del precipitado amortigua el nivel de acidez del sobrenadante como si se tratara de un ácido nivelado a la misma concentración y dicho amortiguamiento es mayor que un par ácido/base conjugado de igual concentración en su máximo valor de amortiguamiento, $pH = pK_a$.