

QUÍMICA ANALÍTICA III

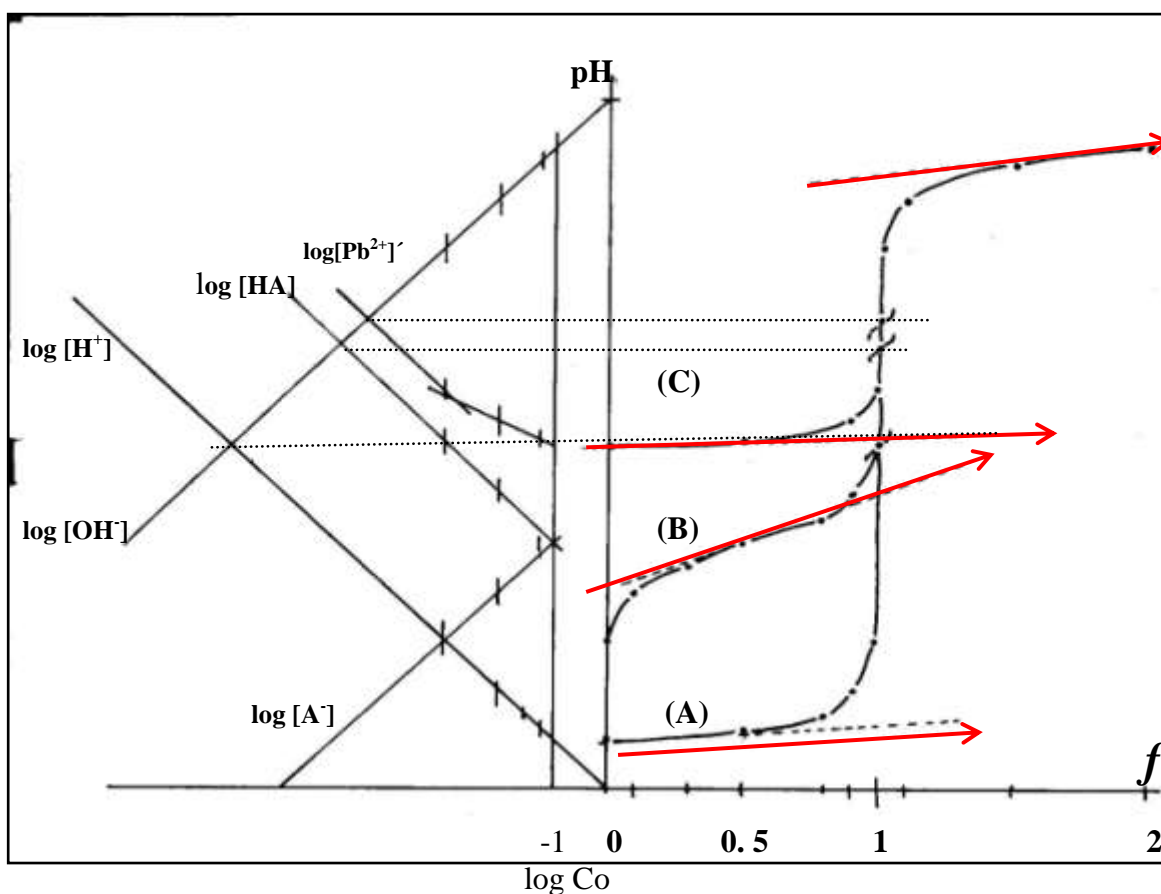
2012-II

Ejercicio de clase: Capacidad amortiguadora de $\text{Pb(OH)}_2\downarrow$.

Dr. Alejandro Baeza

La siguiente figura muestra las curvas de monitoreo $\text{pH} = f(f)$, para tres tipos de ácidos, a $\text{pCo} = 1$, por adiciones $f\text{Co}$ de NaOH:

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



Sobre la figura se muestran las líneas rectas tangentes a las curvas de monitoreo de pH en las zonas amortiguadas, $(dpH/df) \rightarrow 0$.

Para demostrar la capacidad amortiguadora de la solución en interfase con la fase condensada, $\text{Pb(OH)}_2\downarrow$, se presentan sendas ecuaciones de capacidad amortiguadora de Van Slyke para los tres tipos de pares conjugados ácido-base: (A) $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$; (B) HA/A^- y (C) $\text{Pb(OH)}_2/(\text{Pb}^{2+})'$.

(A) Capacidad buffer sistema nivelado, $H^+/H_2O/OH^-$:

Antes del punto de equivalencia el par H^+/H_2O amortigua el pH de acuerdo a:

$$\begin{aligned} [H^+] &= C_A \\ \frac{d[H^+]}{C_A} &= 1 \end{aligned}$$

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

$$-\frac{dC_A}{dpH} = \left[\frac{dC_A}{d[H^+]} \right] \left[\frac{d[H^+]}{dpH} \right] = -2.3[H^+]$$

$$\frac{dC_A}{dpH} = \beta = 2.3[H^+]$$

Después del punto de equivalencia el par H_2O/OH^- amortigua el pH:

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

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{C_B}$$

$$\log[H^+] = -14 - \log C_B$$

$$-\log[H^+] = pH = 14 + \log C_B$$

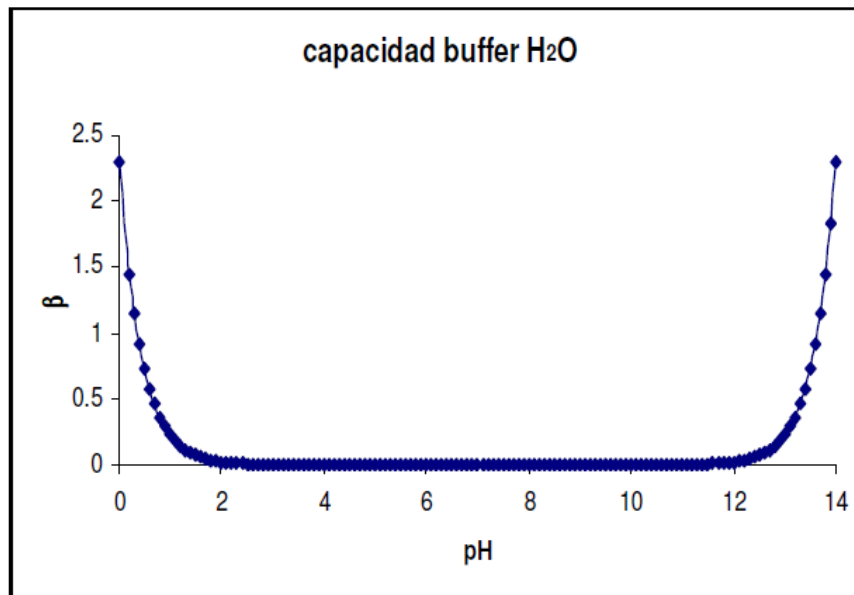
$$\frac{dpH}{dC_B} = \frac{0.43}{C_B}$$

$$\frac{dC_B}{dpH} = \beta = 2.3C_B = 2.3[OH^-]$$

$$\beta = 2.3([H^+] + [OH^-])$$

$$\beta = 2.3(10^{-pH} + 10^{-14+pH})$$

La variación de la capacidad amortiguadora en estas zonas de pH se muestra en la siguiente figura:



Se corrobora la capacidad amortiguadora nula del agua *pura*.

(B) Capacidad buffer de un sistema no-nivelado, HA/A⁻ :

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

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

$$K_a(C_0 - C_B) = [H^+]C_B$$

$$K_a C_0 - K_a C_B = [H^+]C_B$$

$$[H^+]C_B + K_a C_B = C_B(K_a + [H^+]) = K_a C_0$$

$$C_B = \frac{K_a C_0}{(K_a + [H^+])}$$

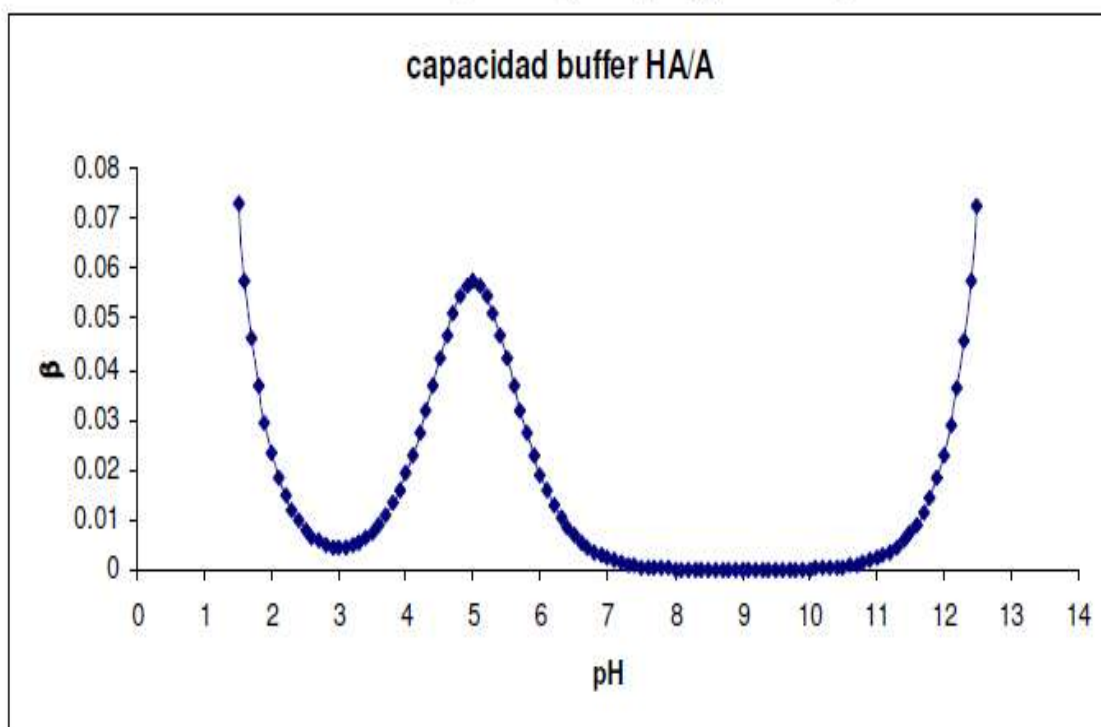
$$\frac{dC_B}{d[H^+]} = -\frac{K_a C_0}{(K_a + [H^+])^2}$$

$$\frac{dC_B}{dpH} = \beta = \left(\frac{dC_B}{d[H^+]} \right) \left(\frac{d[H^+]}{dpH} \right) = \left(\frac{-K_a C_0}{(K_a + [H^+])^2} \right) (-2.3[H^+])$$

$$\frac{dC_B}{dpH} = \beta = \frac{2.3KaCo[H^+]}{(Ka + [H^+])^2}$$

$$\frac{dC_B}{dpH} = \beta = 2.3 \left[[H^+] + \frac{KaCo[H^+]}{(Ka + [H^+])^2} + [OH^-] \right]$$

La variación de la capacidad amortiguadora en la zona de predominio del par conjugado se muestra en la siguiente figura:

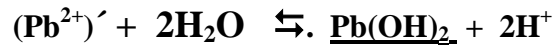


La expresión de Van Slyke anterior es aditiva para sistemas polipróticos, $H_iA/H_jA^{i-j}/\dots/A^{n-i}$:

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

(C) Capacidad buffer de un sistema no-nivelado e interfase solución/fase condensada, $\text{Pb(OH)}_2/(\text{Pb}^{2+})'$.

Antes del punto de equivalencia el par ácido-base interfacial que impone el pH es:



Por lo que la ecuación de Van Slyke se deriva de su K_a :

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

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_o - \frac{1}{2}C_B} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_o - 0.5C_B}$$

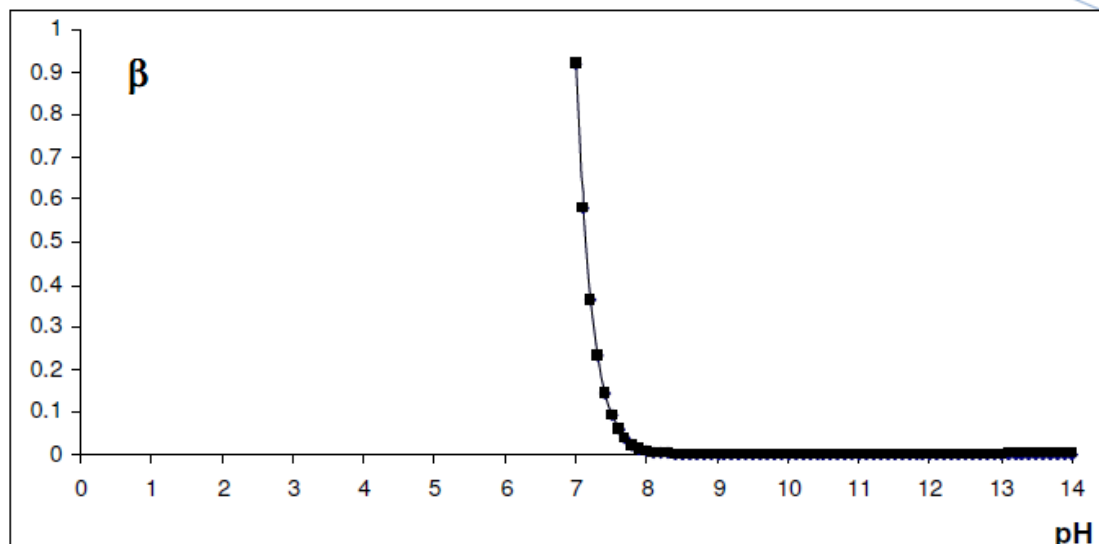
$$K_a C_o - 0.5K_a C_B = [\text{H}^+]^2$$

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

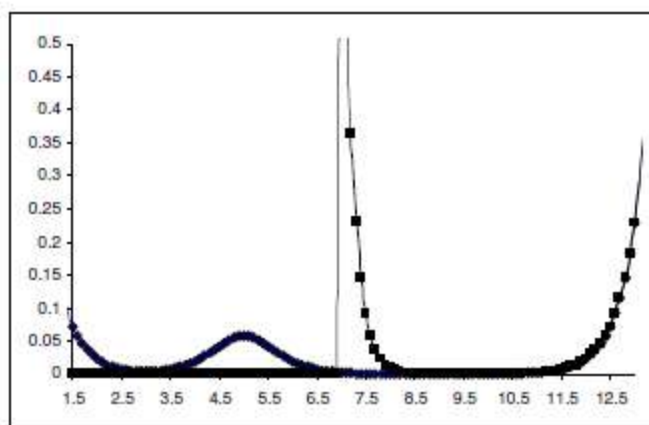
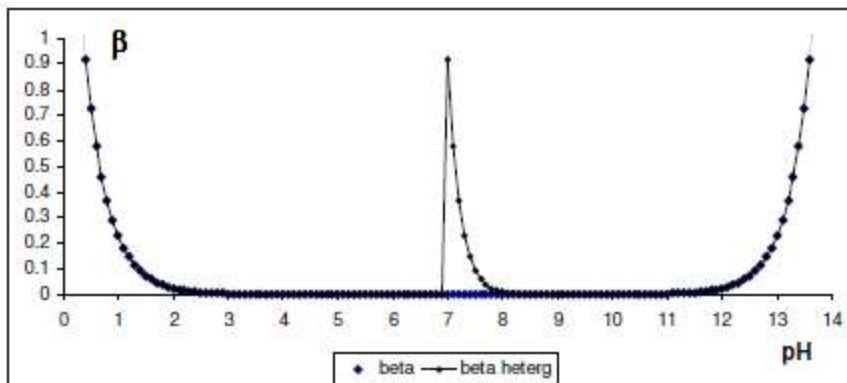
$$C_B = \frac{K_a C_o - [\text{H}^+]^2}{0.5K_a}$$

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

La variación de la capacidad amortiguadora en la zona de predominio del par conjugado se muestra en la siguiente figura:



La figura siguiente muestra la capacidad amortiguadora de los tres sistemas estudiados:



Se concluye que la presencia de la interfase *solución/fase condensada* amortigua el pH de la fase líquida a niveles de eficiencia de los sistemas nivelados.

Bibliografía de apoyo

- (1) J. N. Butler
“Solubility and pH Calculations. Principles of Chemistry Series”.
Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
1964
- (2) Alan G. Marshall
“Biophysical Chemistry. Principles, Techniques and Applications”
John Woley & Sons.
1978.