

INTRODUCCIÓN

ACTIVIDAD Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

En Química Analítica corrientemente se utilizan concentraciones analíticas de sustancias diversas en solución, ya que así sabemos qué cantidad de soluto está disuelto en un cierto volumen de la solución. Para un estudio completo y detallado puede interesar saber cuán eficazmente una especie dada participa en una reacción química dada.

Si tenemos una solución de HCl advertimos que: un protón y un ion cloruro tienen mutua atracción uno por el otro; que dos iones cloruros se repelen como así también dos iones protón y que el ion cloruro y el protón experimentan, ambos, interacciones de ion-dipolo con el agua en la cual están disueltos (consideraremos en todos los casos al agua como disolvente). Si hay otros aniones y cationes, estas especies a su vez entrarán en interacción con los protones y cloruros.

Si la concentración analítica del HCl es 0,1 M, podríamos preguntarnos si realmente la $[H^+] = 0,1 \text{ M}$ y $[Cl^-] = 0,1 \text{ M}$; la respuesta es:

“Según la importancia relativa de factores como atracciones y repulsiones ion-ion o ion-dipolo, el H^+ y el Cl^- pueden comportarse en las reacciones químicas como si sus concentraciones fueran menores o mayores, en este caso, a 0,1 M. No obstante que una valoración con solución patrón de base fuerte como NaOH revelaría la presencia de iones H^+ exactamente 0,1 M, ya que en esta reacción interviene una base fuerte produciendo con el ácido fuerte una reacción que anula los efectos de las interacciones antes mencionadas”

Para distinguir entre la concentración analítica de una sustancia que puede determinarse por valoración o gravimétricamente y la concentración efectiva de una sustancia que explicaría un comportamiento no ideal, se introduce el concepto de **actividad de la especie**.

La actividad se relaciona con la concentración analítica por la simple expresión:

$$a_i = f_i \cdot c_i$$

donde :

a_i = actividad de la especie i

c_i = concentración analítica de la especie i

f_i = coeficiente de actividad de la especie i (parámetro sin dimensiones)

Puede predominar una de las tres siguientes situaciones:

1- Si $a_i = c_i$ resulta que $f_i = 1$

Se dice que la sustancia se comporta de manera **ideal**, que corresponderá a **dilución infinita**, ya que así se atenúan los efectos de las interacciones iónicas.

2- Si $a_i > c_i$ resulta que $f_i > 1$

Se dice que las sustancias despliegan **desviaciones positivas** del comportamiento ideal. Esto se da cuando predomina la **interacción ion-dipolo**.

3- Si $a_i < c_i$ resulta que $f_i < 1$

Se dice que las sustancias despliegan **desviaciones negativas** del comportamiento ideal. Esto se da cuando predomina la **interacción ion-ion**.

Así, para el HCl resulta:

| | Concentración Analítica, c | Actividad a | |
|--------------|----------------------------|-------------|----------------------|
| <i>MAYOR</i> | 0,005 | 0,00464 | <i>MENOR</i> |
| | 0,01 | 0,0090 | |
| | 0,05 | 0,041 | |
| | 0,1 | 0,08 | |
| | 1 | 0,81 | |
| <i>IGUAL</i> | 2 | 2 | <i>IGUAL (aprox)</i> |
| <i>MENOR</i> | 3 | 3,95 | <i>MAYOR</i> |
| | 5 | 12 | |
| | 6 | 19,3 | |
| | 7 | 30,6 | |
| | 8 | 47,2 | |
| | 9 | 71,5 | |
| | 12 | 207 | |

Se acostumbra a trabajar con el llamado coeficiente de actividad medio f_{\pm}

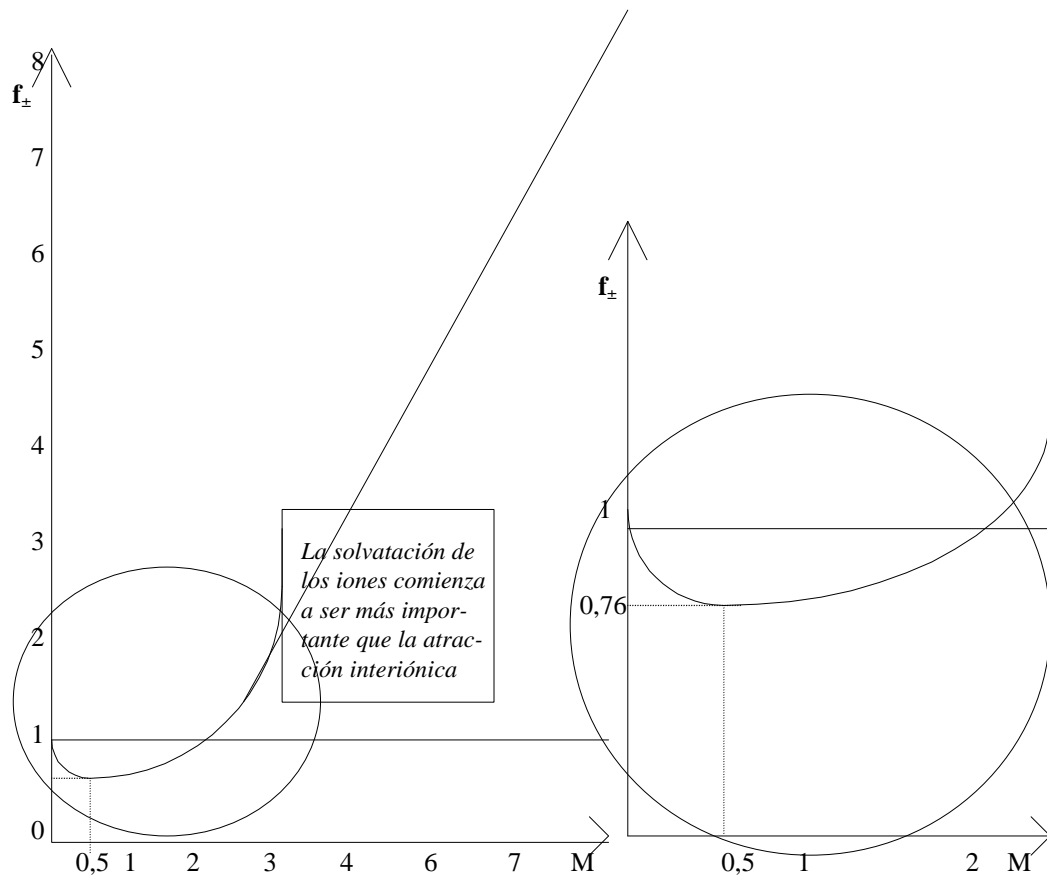
Para el HCl es:

$$f_{\pm} = \frac{a_{\text{HCl}}}{c_{\text{HCl}}} = \frac{a_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{Cl}^-}}$$

Se emplea este coeficiente de actividad medio porque no es posible separar el comportamiento del H^+ del comportamiento del Cl^- en una solución de HCl, pues cada ion influye en la actividad de la otra especie.

Si graficamos el f_{\pm} en función de la concentración analítica para el HCl, resultará, de acuerdo a los valores dados, la siguiente gráfica:

FIGURA 1: VARIACIÓN DEL FACTOR DE ACTIVIDAD FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN



Como se aprecia en la figura, el coeficiente de actividad medio para el HCl es la unidad a dilución infinita. Sin embargo a medida que se aumenta la concentración de HCl, el factor de actividad medio llega a un valor mínimo, 0,76, aproximadamente a una concentración de HCl 0,5 M, el valor del factor de actividad medio sube hasta alcanzar el valor 1 a una concentración aproximada de 2 M. A concentraciones mayores de 2 M el factor de actividad medio sube muy bruscamente, lo que indica que estas soluciones exhiben grandes desviaciones positivas de la idealidad.

Como vemos, para el HCl el factor de actividad medio es igual a 1 a la concentración aproximada de 2 M, esto **no** significa que la solución se comporte idealmente a esa concentración, lo que sucede es que se contrarrestan perfectamente los dos fenómenos opuestos:

↳ el primer factor son las *atracciones interiónicas entre protones y cloruros* que hacen que la *actividad sea menor que la concentración* de HCl, resultando $f_{\pm} < 1$;

↳ el segundo factor es la *solvatación de protones y cloruros por moléculas de agua*, que hace disminuir la cantidad disponible de disolvente libre o no enlazado y con ella la *actividad tiende a ser mayor que la concentración*, resultando $f_{\pm} > 1$.

En soluciones de HCl de menor concentración que 2 M el primer factor es de mayor importancia mientras que el segundo factor predomina en medios HCl de concentraciones mayores a 2 M.

En la figura podemos ver que el aumento de f_{\pm} en soluciones del ácido de concentración mayor a 0,5 M indica que el segundo factor ha comenzado a vencer al primer factor.

Obsérvese también que el HCl 12 M (reactivo concentrado que se dispone comercialmente) se comporta como si la concentración de HCl fuera realmente 207 M.

En el caso del HClO_4 12 M, la actividad, (H^+) es nada menos que 6000 M.

En el LiBr en agua, a una concentración de 20 M; las concentraciones de Litio y Bromuro (actividades) se comportan como si realmente fuesen 10000 M cada uno.

El comportamiento mostrado por el HCl es representativo del de todos los solutos iónicos, correspondiendo curvas cualitativamente similares para los demás solutos iónicos.

Se puede apreciar la gran diferencia entre actividad y concentración analítica de un soluto iónico, como es el HCl, por tanto se utilizarán actividades o coeficientes de actividad cuando se han de efectuar cálculos con corrección rigurosa. Sin embargo es muy usual en Química Analítica (en cálculos aproximados), utilizar directamente concentraciones en lugar de actividades.

Para calcular la actividad de un soluto iónico, se puede proceder de dos maneras:

↳ *Por medición directa experimental* de la FEM de una pila galvánica, cuando todas las especies tienen $a = 1$ y seguidamente se mide la FEM real cuando se varía la concentración del soluto que interesa. Aplicando luego la ecuación de Nernst.

↳ *Por cálculo teórico*, determinándose la actividad por la simple expresión $a = f * c$. Aquí habrá que determinar el factor de actividad pudiéndose calcular con seguridad para soluciones de electrolitos de hasta 0,1 M aprox. En soluciones concentradas de electrolitos, no tienen validez las relaciones teóricas por las cuales pueden predecirse los factores de actividad y será preciso recurrir al método experimental. Sin embargo para soluciones diluídas hasta valores, como dijimos, hasta 0,1 M podemos recurrir al cálculo teórico, teniendo en cuenta la Ley Límite de Debye Hückel.

LEY LIMITE DE DEBYE-HÜCKEL

Esta ley constituye una de las contribuciones más importantes a nuestra comprensión de soluciones de electrolitos, cuya derivación fue publicada en 1923.

No vamos a desarrollar la derivación de la Ley Límite de Debye Hückel por involucrar conceptos termodinámicos aún no vistos.

Un supuesto clave en la derivación de la *Ley Límite de Debye Hückel (L.L.D.H.)* es que las interacciones entre especies del soluto provistas de carga son de carácter puramente electrostático siendo válida la Ley de Coulomb.

Otro supuesto es la aplicabilidad de la Ley de Distribución de Boltzmann que se refiere al hecho de que el movimiento térmico de los iones disueltos tiene por efecto alterar la orientación de especies provistas de cargas de signo opuesto, causada por atracciones interiónicas; significando esto que los iones en solución se mueven al azar aún cuando sigan siendo operantes las fuerzas electrostáticas.

Debye y Hückel también propusieron que las especies iónicas no pueden polarizarse ni deformarse y por consiguiente tienen distribución de carga esférica y que los iones pueden considerarse como cargas puntiformes.

Asimismo la L.L.D.H. presupone que la constante dieléctrica (D) y la viscosidad de una solución de un electrolito son uniformes e independientes de la concentración real de soluto disuelto y que se puede utilizar en todos los cálculos para soluciones acuosas la constante dieléctrica y viscosidad del agua pura. Finalmente asume la disociación completa de todos los electrolitos en la solución.

La derivación de L.L.D.H. conduce a la siguiente expresión:

$$-\log f_i = A * Z_i^2 * (m)^{1/2}$$

Siendo:

f_i = coeficiente de actividad

Z_i = carga del ion que interesa

A = Conjunto de constantes

$$A = \frac{1}{2,3} * \frac{e^2}{2 D k T} * \sqrt{\frac{8 \pi e^2 N}{1000 D k T}} = f_{(D,T)}$$

Siendo

N = número de Avogadro

k = constante de Boltzmann

e = carga del electrón

D = constante dieléctrica del disolvente

T = temperatura absoluta

\mathbf{m} es la fuerza iónica de la solución, definida como

la semisuma de la concentración analítica C_i multiplicada por el cuadrado de la carga Z_i para cada especie química en la solución

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \sum_i (C_i Z_i^2)$$

Es decir, la fuerza iónica medirá la población total de iones en la solución.

Si el *disolvente es agua*, cuya D = 80, a T = 25°C, el valor de A da aproximadamente 0,512 ; por lo que para soluciones acuosas, la L.L.D.H. será, a esta temperatura.

$$-\log f_i = 0,512 * Z_i^2 * (\mathbf{m})^{1/2}$$

Aquí también deberá tenerse en cuenta, como anteriormente, el coeficiente de actividad medio, f_{\pm} , o sea:

$$-\log f_{\pm} = 0,512 * Z_M^2 * Z_N^2 * (\mathbf{m})^{1/2}$$

Si consideramos una sal binaria, cuyo catión M tiene carga Z_M y cuyo anión N tiene carga Z_N tendremos:

$$-\log f_{\pm} = 0,512 * Z_M * Z_N * (\mathbf{m})^{1/2}$$

EJEMPLOS:

1) Calcular el coeficiente de actividad medio para el ácido clorhídrico 0,1 N:

$$\begin{aligned} \mathbf{m} &= \frac{1}{2} \sum_i (C_i Z_i^2) = \frac{1}{2} (C_{H^+} Z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} Z_{Cl^-}^2) \\ &= \frac{1}{2} (0,1 * 1^2 + 0,1 * 1^2) = \underline{\underline{0,10}} \end{aligned}$$

De aquí podríamos decir que la fuerza iónica debería expresarse en unidades de concentración (moles por litro por ejemplo) pero ésta se da como un número sin dimensiones. Luego aplicando la L.L.D.H. tendremos:

$$-\log f_{\pm} = 0,512 * 1 * 1 * (0,1)^{1/2} = 0,162$$

$$\log f_{\pm} = -0,162 \implies \underline{f_{\pm} = 0,689} \text{ VALOR TEÓRICO a } T = 25^{\circ}\text{C y } D = 80 \text{ (agua disolv.)}$$

El valor experimental hallado para este caso, es: $f_{\pm} = 0,76$

2) Calcular el coeficiente de actividad medio de una solución 0,1 N de AlCl_3

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{Al}^{+++}} Z_{\text{Al}^{+++}}^2 + C_{\text{Cl}^{-}} Z_{\text{Cl}^{-}}^2) = \frac{1}{2} (0,1 * 3^2 + 0,3 * 1^2) = 0,60$$

Observemos que aquí la fuerza iónica es seis veces mayor que en el caso anterior.

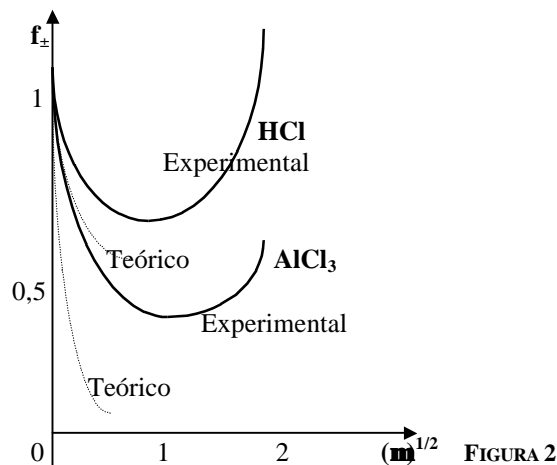
$$-\log f_{\pm} = 0,512 * 1 * 3 * (0,60)^{1/2} = 1,189$$

$$\log f_{\pm} = -1,189 \implies \underline{f_{\pm} = 0,0647} \text{ VALOR TEÓRICO a } T = 25^{\circ}\text{C y } D = 80 \text{ (agua disolv.)}$$

El valor hallado experimentalmente para este caso es: $f_{\pm} = 0,337$

Al efectuar cálculos con otras concentraciones de HCl y AlCl_3 se obtiene la figura 2. Las dos curvas superiores muestran la variación del factor de actividad del HCl en función de la $(\mu)^{1/2}$ para los f_{\pm} calculados en forma experimental y teórica.

Para el AlCl_3 se representan las dos curvas inferiores. Como se habrá apreciado los valores de los *factores de actividad medios*, calculados por la *L.L.D.H* se vuelven *significativamente menores* que los valores experimentales *a medida que aumenta la fuerza iónica*. Se observa también por tanto, que las curvas teóricas y experimentales convergen a fuerzas iónicas bajas, o sea, la L.L.D.H. describe con exactitud el comportamiento de soluciones de electrolitos relativamente débiles.



En general, los factores de actividad medios de sales formadas por especies con *una sola carga*, pueden ser evaluadas por la L.L.D.H. hasta fuerzas iónicas de 0,05

Así que, en soluciones diluídas, los f_{\pm} dependen sólo de la carga del ion y de la fuerza iónica.

En sales formadas por iones de *doble carga* la L.L.D.H. da resultados de confianza hasta fuerzas iónicas de 0,01 aproximadamente, mientras que para especies de *carga triple*, la L.L.D.H. falla por encima de fuerzas iónicas de 0,005 aproximadamente.

Estos límites son sólo aproximados, porque la naturaleza específica de los iones de que se trate tiene fuerte influencia en el comportamiento de un electrolito.

Hasta aquí podemos ver la limitada utilidad de la L.L.D.H., al preguntarnos por qué, debemos recordar los supuestos de Debye y Hückel para la derivación de la ley límite.

La ley de distribución de Boltzmann, que asegura que los iones se comportan con independencia unos de otros, se vuelve menos válida a medida que aumenta la fuerza iónica de la solución.

Además, Debye y Hückel asumieron que la constante dieléctrica (D) de una solución acuosa de electrolitos, es igual a la del agua pura y que (D) así, es uniforme para toda la solución. Sin embargo la (D) varía notablemente en la vecindad de un ion, ya que en presencia de un ion ocurren fuertes interacciones ion-dipolo y se destruye la estructura de enlace de H del agua, modificándose así la (D), es difícil asegurar el efecto global de este fenómeno. En este caso, al variar la (D) (en un mismo disolvente) variará el parámetro A en la L.L.D.H.

Es difícil incorporar en el cálculo teórico todos los fenómenos que suceden. Pero algunos de éstos tienen una incidencia lo suficientemente grande como para tenerse en cuenta y así poder derivar una ecuación más exacta que la L.L.D.H. para ello consideremos otro de los supuestos de Debye-Hückel, el de que los iones son cargas puntiformes. Pero sin embargo, si advertimos que los iones tienen tamaños finitos y que cada ion tiene su radio característico, resulta evidente que los campos electrostáticos en un ion de tamaño y carga puntiforme han de ser diferentes, variando así también las fuerzas coulómbicas entre ellos.

Surge de esto último, la *Ecuación de Debye-Hückel Ampliada (E.D.H.A)*, ésta implica el tamaño finito del ion que influye sobre el valor de f_{\pm} , así Debye y Hückel obtuvieron:

$$-\log f_{\pm} = 0,512 * Z_M * Z_N * \frac{(\mu)^{1/2}}{1 + B * a * (\mu)^{1/2}}$$

E.D.H.A.

Siendo:

$$B = 50,3 / (D \cdot T)^{1/2}$$

$B = 0,328$ a $T = 298 \text{ K}$ y $D = 80$ (agua disolvente)

a = radio efectivo de un ion solvatado (en Å)

EJEMPLO:

3) Con esta nueva ecuación volvamos a calcular el f_{\pm} del HCl 0,1 N ya que como vimos al aplicar la L.L.D.H. obteníamos valores diferentes con respecto al valor experimental.

Entonces:

$$a_{\text{H}^+} = 9 \text{ Å}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 3 \text{ Å}$$

Para el cálculo se utiliza el promedio de la especie, o sea, en este caso, 6 Å

$$-\log f_{\pm} = 0,512 * 1 * 1 * (0,1^{1/2} / \{ 1 + 0,328 * 6 * 0,1^{1/2} \}) = 0,0998$$

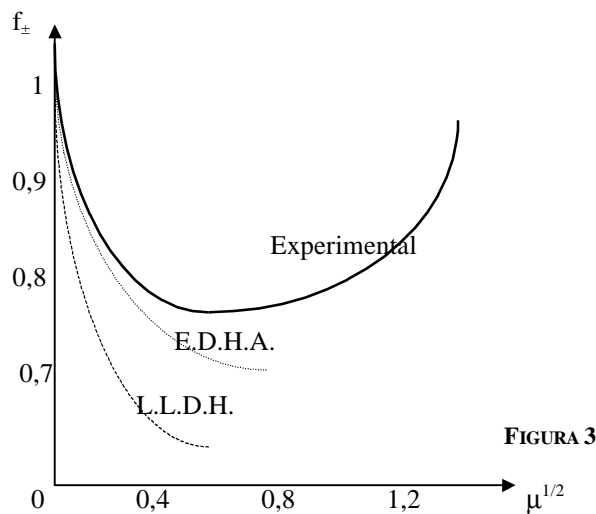
$$\log f_{\pm} = - 0,0998$$

$f_{\pm} = 0,794$ VALOR TEÓRICO

$f_{\pm} = 0,796$ VALOR EXPERIMENTAL

Vemos que se obtiene así una concordancia excelente.

Es evidente por tanto, que la E.D.H.A. da una concordancia mucho mayor entre la teoría y el experimento que la L.L.D.H. Gráficamente vemos la comparación de los f_{\pm} para HCl calculados por la L.L.D.H. y la E.D.H.A. con los valores obtenidos experimentalmente, todos en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica.



Mediante esta gráfica podemos advertir que, si bien la E.D.H.A. da mejores resultados que la L.L.D.H. falla a altas fuerzas iónicas.

Con la L.L.D.H. podemos calcular por ejemplo la solubilidad del AgCl en una sustancia iónica como el HNO₃.

En el medio que contiene HNO₃ habrá interacción entre Ag⁺ y NO₃⁻, mientras que los Cl⁻ se atraerán con los H⁺, como también se atraerán Cl⁻ y Ag⁺; pero las concentraciones de Ag⁺ y Cl⁻ son pequeñas comparadas con las de H⁺ y NO₃⁻ (si la concentración del ácido es suficiente)

Así la atmósfera iónica de la Ag⁺ tendrá NO₃⁻ y agua, y la atmósfera iónica del Cl⁻ consistirá predominantemente de H⁺ y agua. El efecto de las atmósferas iónicas es neutralizar parcialmente la carga de un ion Ag⁺ y un Cl⁻ y disminuir así la fuerza de atracción del uno por el otro.

Si comparamos entonces la fuerza de atracción entre Ag⁺ y Cl⁻ en HNO₃ y agua pura, advertimos que en HNO₃ será menor que en agua pura.

EJEMPLO:

4) Cálculo de la solubilidad del AgCl en agua pura y en HNO₃ 0,05 N

$$f_{\text{Ag}^+} * [\text{Ag}^+] * f_{\text{Cl}^-} * [\text{Cl}^-] = K_{\text{ps}} \quad (\text{producto de actividad termodinámico})$$

Si utilizamos el concepto de coeficiente de actividad termodinámico tendremos:

$$f_{\pm}^2 [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = K_{\text{ps}}$$

$$\text{Si } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$$

$$\text{luego: } K_{\text{ps}} = f_{\pm}^2 S^2$$

$$S = \frac{K_{\text{ps}}^{1/2}}{f_{\pm}}$$

o sea, la solubilidad (S) ha de aumentar a medida que disminuye el f_{\pm} .

PARA AGUA PURA:

μ es casi cero, por ser muy pequeñas las concentraciones de Ag^+ y Cl^- , entonces se asume que prácticamente $f_{\pm} = 1$, resultando:

$$\underline{S} = K_{ps}^{1/2} = (2 \cdot 10^{-10})^{1/2} = \underline{1,41 \cdot 10^{-5}}$$

PARA HNO_3 0,05 M:

Aquí tendremos que calcular μ y f_{\pm} , μ depende de todas las concentraciones iónicas presentes, pero como la contribución de Ag^+ y Cl^- es despreciable, tenemos:

$$\underline{\mu} = \frac{1}{2}(C_{\text{H}^+} \cdot Z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot Z_{\text{NO}_3^-}^2) = \frac{1}{2}(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = \underline{0,05}$$

Recordemos que los f_{\pm} de especies de una sola carga pueden ser evaluados por la L.L.D.H. hasta fuerzas iónicas del orden de 0,05, o sea que:

$$-\log f_{\pm} = 0,512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,05^{1/2} = 0,114$$

$$f_{\pm} = 0,768$$

$$\text{Entonces: } \underline{S} = K_{ps}^{1/2} / f_{\pm} = (2 \cdot 10^{-10})^{1/2} / 0,768 = \underline{1,84 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$$

Vemos así que el AgCl es alrededor del 23 % más soluble en HNO_3 0,05 N que en agua pura.

VOLUMETRÍA ÁCIDO BASE

FUNDAMENTOS : INTERPRETACIÓN Y CÁLCULOS

Sabemos que una *valoración ácido-base* es un método analítico volumétrico de neutralización, basado en la reacción química entre un ácido y una base. Se tratará la valoración en medio acuoso.

Trabajaremos con concentraciones analíticas directamente.

Comenzaremos estudiando los iones en solución, tratando de considerar los conocimientos teóricos que permitan una interpretación de las diversas reacciones y operaciones que se emplean en los métodos analíticos.

El objeto de la discusión del equilibrio ácido-base en solución acuosa, es desarrollar un método lógico y simple para resolver equilibrios que requieren un mínimo de experiencia. Este método se basa en el uso de la *condición protónica* (o *condición de protón*) que considera todas las reacciones protolíticas que ocurren entre el disolvente o sus iones, entre los ácidos y bases disueltos, de las cuales surgen directamente las expresiones generales exactas de la concentración de protones o del pH. Y como en esta volumetría todas las experiencias se basan en variaciones de concentración de protones, debemos pues tener un cierto dominio en el cálculo de las mismas.

Se trabaja elaborando en cada situación un balance de masas y un balance de cargas, o también llamado este último *regla de electroneutralidad*.

Para el cálculo de la concentración de protón (en solución acuosa) existen dos métodos principales, que han sido designados como *algebraicos y gráfico* (este último introducido por los químicos escandinavos). Ambos métodos tienen entusiastas sostenedores, proclamando algunos uno, otros el otro. Los dos métodos utilizan la condición de protón como punto de partida y divergen en que uno trata las relaciones de los balances en forma algebraica, mientras el otro lo hace con métodos gráficos.

En un problema especialmente complicado los métodos gráficos pueden ser de una utilidad considerable, mientras que si se requieren cálculos especialmente exactos, deben utilizarse métodos algebraicos.

Nosotros trabajaremos con el método algebraico, sólo daremos un ejemplo del método gráfico para el pH del agua pura, a título informativo. Previamente trataremos la regla de electroneutralidad.

REGLA DE ELECTRONEUTRALIDAD:

También llamado balance de cargas eléctricas, se refiere a que todos los compuestos son neutros, es decir, que las cargas positivas y negativas son iguales.

Por ejemplo, cuando expresamos $[Ba^{++}]$ en un balance másico, estamos indicando las moles de Ba^{++} que tenemos, pero nada tiene esto que ver con la regla de electroneutralidad, que significa (en este caso) que una mol de Bario posee dos moles positivas, escribiendo entonces:

$2 [Ba^{++}]$ es decir, se balancean las moles de las cargas y en general para una solución de una única sal $A_m B_n$ es:

$$n [A^{n+}] = m [B^{m-}]$$

$$\text{ó } \boxed{\mathbf{S n_i [A^{ni+}] = S m_i [B^{mi-}]}}$$

Si tenemos $Ba(NO_3)_2$ será:

$$2 [Ba^{++}] = [NO_3^-]$$

Podemos fundamentar esta regla teniendo en cuenta la segunda ley de Faraday, que como sabemos, establece, que la misma cantidad de electricidad reduce el mismo número de equivalentes de los distintos elementos.

Como la carga del electrón es $1,6 \cdot 10^{-19}$ coul., la carga de una mol de electrones será

$$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ coul} / e^- * 6,023 \cdot 10^{23} e^- / \text{mol} = 96500 \text{ coul} / \text{mol} = 1 \text{ Faraday}$$

La carga de **una mol de electrones (1 F)** reducirá a: **1 mol de Ag^+** (1 equivalente de Ag^+)
0,5 mol de Cu^{++} (1 equivalente de Cu^{++})
0,25 mol de X^{++++} (1 equivalente de X^{4+})
 $1/n+$ mol de X^{n+} (1 equivalente de X^{n+})

Luego, si 1 F, o carga de 1 mol de e^- reduce a 0,5 moles de Cu^{++} ; para 1 mol de Cu^{++} será:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ F ó } 1 \text{ mol de } e^- \text{ ————— } 0,5 \text{ mol } Cu^{++} \\ 2 \text{ moles de } e^- = x \text{ ————— } 1 \text{ mol } Cu^{++} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{En general: } 1 \text{ mol de } e^- \text{ ————— } 1/n^+ \text{ mol } X^{n+} \\ n \text{ moles de } e^- = x \text{ ————— } 1 \text{ mol de } X^{n+} \end{array}$$

Es decir, se necesitará la carga de dos moles de electrones para reducir una mol de cobre y así con los demás elementos, escribiéndose entonces para el caso del Cu directamente $2 [Cu^{++}]$ ya que dos moles de electrones equivalen a 1 mol de cobre.

EXPRESIÓN GENERAL DE LA CONDICIÓN PROTÓNICA

↪ Si consideramos un **ácido fuerte** como el HCl de concentración analítica **a** tendremos:

BALANCE DE MASAS:

$$[H^+] = [Cl^-] = a$$

$$[H^+] = [OH^-] \quad (\text{agua disolvente})$$

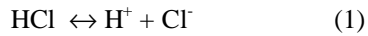
BALANCE DE CARGAS:

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

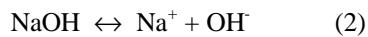
$$[H^+] = [OH^-] + a$$

Así obtenemos la condición de protón para este caso. (Combinando ambos balances)

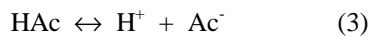
↪ Si consideramos el **sistema formado por:**



Sean: a = concentración de HCl



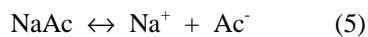
b = concentración de NaOH



HAc = Ácido acético de conc. Ca



Ac⁻ = Acetato



NH₄OH = Amoníaco de conc. Cb

BALANCES DE MASAS:

$$[H^+] = [Cl^-] = a \quad (1)$$

$$[Na^+] = [OH^-] = b \quad (2)$$

$$[H^+] = [Ac^-] \quad (3) \quad \therefore [HAc] = Ca - [Ac^-] = Ca - [H^+]$$

$$[NH_4^+] = [OH^-] \quad (4) \quad \therefore [NH_4OH] = Cb - [OH^-] = Cb - [NH_4^+]$$

BALANCES DE CARGAS:

$$[H^+] + [Na^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Ac^-] + [Cl^-]$$

$$\therefore [H^+] = [Cl^-] + [OH^-] + [Ac^-] - [Na^+] - [NH_4^+]$$

ac. (ác. fuerte)
basesceptoras de protones
b (base fuerte)
Ac. de Brøsted (dador de protones)

Resultando entonces:

$$[H^+] = a + \sum m_i [BASE]_i - b - \sum n_j [ACIDO]_j$$

Expresión general de la CONDICIÓN DE PROTÓN

CÁLCULOS DE $[H^+]$:

5) Cuando procedemos a la evaluación de la $[H^+]$ de un ácido fuerte podemos escribir, por ejemplo: de considerar 1000 ml de solución con un contenido de 0,1 g de HCl será:

Nº de moles de HCl:

$$\begin{array}{l} 36,46 \text{ g} \quad \text{-----} \quad 1 \text{ mol HCl} \\ 0,1 \text{ g} \quad \text{-----} \quad x = 0,00274 \text{ moles HCl} \end{array}$$

$$[H^+] = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 2,74 \cdot 10^{-3} = \underline{\underline{2,56}}$$

Pero si queremos evaluar la $[H^+]$ que corresponde cuando ésta es muy pequeña, nos encontramos que la ionización del disolvente, en este caso, agua, es considerable, por medio de la condición protónica entonces, que considera todos los iones presentes, estaremos en condiciones de evaluar el pH que corresponda exactamente.

6) Calcular el pH de una solución 10^{-7} M de HCl

Balance de masas:

$$[H^+] = [Cl^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

$$[H^+] = [OH^-] \text{ (agua disolvente)}$$

$$[H^+] * [OH^-] = 10^{-14} \quad (1)$$

Balance de cargas:

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

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

Condición de Protón

$$\text{Entonces: } [OH^-] = [H^+] - 10^{-7}$$

$$\text{Remplazando en (1): } [H^+] * ([H^+] - 10^{-7}) = 10^{-14}$$

$$[H^+]^2 - ([H^+] * 10^{-7}) - 10^{-14} = 0$$

Resolvemos la ecuación de segundo grado, quedando:

$$[H^+] = \frac{10^{-7} + \{ (10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14} \}^{1/2}}{2} = \frac{3,24}{2} \cdot 10^{-7} = \underline{\underline{1,62 \cdot 10^{-7} \text{ M}}}$$

$$\text{pH} = -\log 1,62 \cdot 10^{-7} = \underline{\underline{6,8}}$$

Este tipo de cálculo lo realizamos cuando la $[H^+]$ es menor que 10^{-6} M , para concentraciones mayores, aplicamos directamente $\text{pH} = -\log [H^+]$, ya que sería $[H^+] \gg [OH^-]$ del agua.

7) Y así, para $[H^+] = 10^{-8}$ M de HCl será:

$$[H^+] = \frac{10^{-8} + \{(10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14}\}^{1/2}}{2} = \frac{21,02}{2} \cdot 10^{-8} = \underline{\underline{1,051 \cdot 10^{-7} \text{ M}}}$$

pH = 6,98

8) Para $[H^+] = 10^{-9}$ M de HCl sería:

$$[H^+] = \frac{10^{-9} + \{(10^{-9})^2 + 4 \cdot 10^{-14}\}^{1/2}}{2} = \frac{201}{2} \cdot 10^{-9} = \underline{\underline{1,005 \cdot 10^{-7} \text{ M}}}$$

pH = 6,9978

9) Calcular el pH y pOH de una solución 10^{-7} M de $Ba(OH)_2$

Balance de masas:

$$[Ba^{++}] = 10^{-7} \text{ M}$$

$$[H^+] = [OH^-] \text{ (agua disolvente)}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (1)$$

Balance de cargas:

$$[H^+] + 2[Ba^{++}] = [OH^-]$$

$$[H^+] + 2 \cdot 10^{-7} = [OH^-]$$

Condición de protón

Entonces: $[H^+] = [OH^-] - 2 \cdot 10^{-7}$

Reemplazando en (1): $([OH^-] - 2 \cdot 10^{-7}) \cdot [OH^-] - 10^{-14} = 0$

$$[OH^-]^2 - 2 \cdot 10^{-7} \cdot [OH^-] - 10^{-14} = 0$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado queda:

$$[OH^-] = \frac{2 \cdot 10^{-7} + \{(2 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14}\}^{1/2}}{2} = \frac{4,83}{2} \cdot 10^{-7} = \underline{\underline{2,415 \cdot 10^{-7} \text{ M}}}$$

pOH = 6,62

pH = 14 - 6,62 = 7,38

Si la $[OH^-]$ hubiera sido mucho mayor que la $[H^+]$ se procede a calcular directamente, es decir, se puede considerar que si $[OH^-]$ es mayor de 10^{-6} M, puede proceder directamente

10) Calcular el pH de una solución 10^{-3} M de $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Balance de masas:

$$[\text{Ba}^{++}] = 10^{-3} \text{ M}$$

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

Balance de cargas:

$$[\text{H}^+] + 2 [\text{Ba}^{++}] = [\text{OH}^-]$$

Si $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$ queda: $2 [\text{Ba}^{++}] = [\text{OH}^-]$

esto se cumple ya que : $[\text{OH}^-] = 2 [\text{Ba}^{++}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

De modo que: **pOH = 2,7** y **pH = 11,3**

Si hubiéramos aplicado el mecanismo anterior, la ecuación de segundo grado hubiera sido:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{2 \cdot 10^{-3} + \{(2 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 10^{-14}\}^{1/2}}{2} = \frac{2 \cdot 10^{-3} + (4 \cdot 10^{-6} + \underbrace{4 \cdot 10^{-14}}_{\text{despreciable frente a } 10^{-6}})^{1/2}}{2} = \\ &= (2 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-3}) / 2 = \underline{\underline{2 \cdot 10^{-3} \text{ M}}} \end{aligned}$$

11) Calcular el pH de una solución que contiene 0,020 moles de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ por litro

Balance de masas:

$$[\text{Ba}^{++}] = 0,020$$

$$[\text{NO}_3^-] = 0,040$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \text{ (agua disolvente)}$$

Balance de cargas:

$$[\text{H}^+] + 2 [\text{Ba}^{++}] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

| |
|--|
| $[\text{H}^+] + 0,040 = [\text{OH}^-] + 0,040$ |
|--|

Condición de protón

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

pH = 7

12) Cálculo del **pH del agua pura**, por el **método gráfico**:

Se parte considerando la condición de protón, que en este caso será:

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

o también:

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

Luego se procede a fijar con cada miembro de la condición protónica una ecuación, es decir, dos en total, de manera que:

$$z = [\text{H}^+] ; \quad z = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Pero éstas conviene escribirlas como funciones logarítmicas, así que:

$$z = \log [\text{H}^+] ; \quad z = \log (K_w / [\text{H}^+]) = \log K_w - \log [\text{H}^+]$$

Se representan como funciones de $-\log [\text{H}^+]$ ($= \text{pH}$) sobre un mismo gráfico. El resultado se observa en la figura 4, la respuesta al problema es $\text{pH} = 7$, que corresponde a la intersección de las dos líneas rectas que se obtienen, la primera de pendiente +1 que pasa a través de $z = -14$

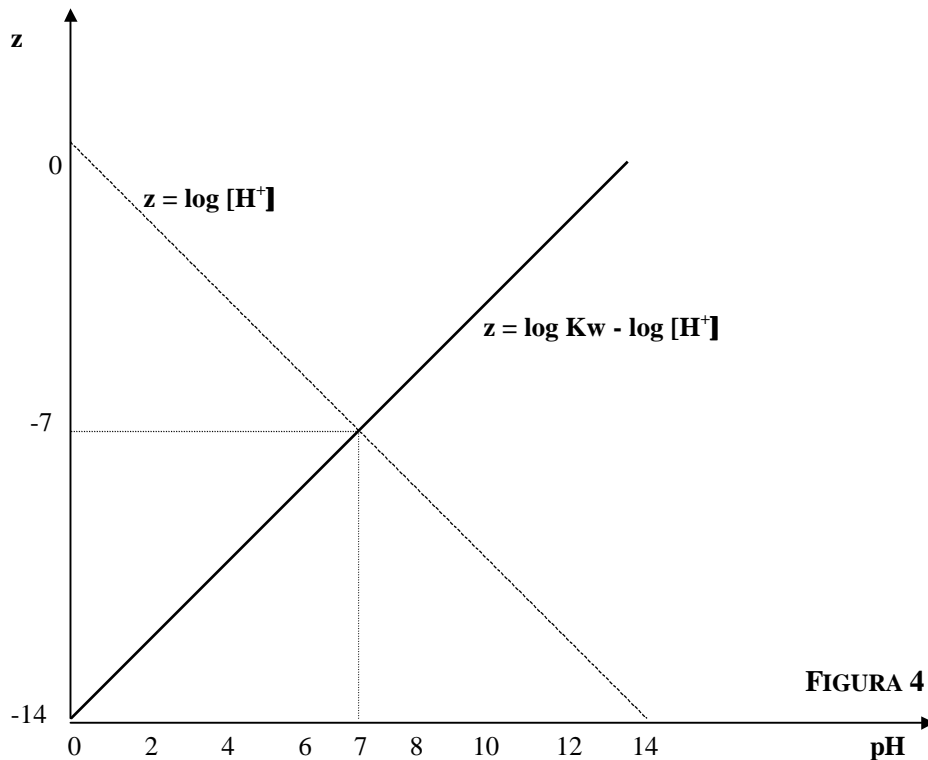


FIGURA 4

Así se graficará $z = \log [H^+]$ (en valores negativos desde -14 hasta 0) y en valores de pH (de 0 a 14).

En la figura 4 vemos la primera ecuación que pasa por $z = 0$ (pendiente -1) y la segunda que pasa por $z = -14$ (pendiente +1)

La construcción de este gráfico se va realizando con cada valor de pH de 0 a 14.

Por ejemplo:

En **pH = 10** tendremos:

$$z = \log [H^+] = \log 10^{-10} = \mathbf{-10}$$

$$\begin{aligned} z &= \log K_w - \log [H^+] \\ &= \log 10^{-14} - \log 10^{-10} \\ &= -14 - (-10) = \mathbf{-4} \end{aligned}$$

En **pH = 3** tendremos:

$$z = \log [H^+] = \log 10^{-3} = \mathbf{-3}$$

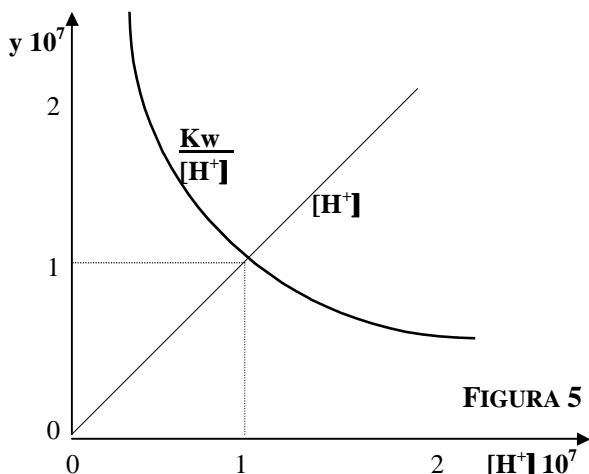
$$\begin{aligned} z &= \log K_w - \log [H^+] \\ &= \log 10^{-14} - \log 10^{-3} \\ &= -14 - (-3) = \mathbf{-11} \end{aligned}$$

Y así se va calculando hasta que ambas rectas se corten, correspondiendo así a la solución. Cabe destacar que ambas ecuaciones darán el mismo valor en la intersección.

Las ecuaciones se representan como funciones logarítmicas porque de lo contrario, o sea, **trabajando directamente**, por ejemplo, haciendo:

$$y = [H^+] ; \quad y = \frac{K_w}{[H^+]}$$

La segunda de estas ecuaciones resulta una hipérbola, dando una gráfica del tipo de la de la figura 5.



Resultando un método tedioso, ya que tendríamos que calcular valores para muchas concentraciones de protones, sobre un amplio ámbito de valores numéricos para poder asegurar la construcción exacta de la curva y encontrar la región de intersección. En cambio usando logaritmos, la curva da rectas, resultando más sencilla la construcción de la gráfica para obtener la intersección.

EQUILIBRIOS MONOPRÓTICOS

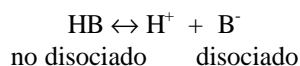
ÁCIDOS DEBILES Y BASES DÉBILES

Un ácido o una base débil, como se sabe, están ionizados incompletamente (en solución acuosa). Como resultado de esto, la concentración de protones o de oxhidrilos es, respectivamente, siempre menor que la concentración original del ácido débil o la base débil, esta concentración original es la concentración analítica C_a y C_b respectivamente.

La expresión matemática para el estado de equilibrio entre las formas ionizadas y no ionizadas del soluto sirve como base para el cálculo del pH en ambos casos, pero siempre aprovechando la condición de protón dentro del método algebraico.

Comenzamos tratando un **ÁCIDO MONOPRÓTICO DÉBIL HB**, de concentración analítica C_a , procediendo a calcular la $[H^+]$ exacta que le corresponde:

REACCIÓN:



$$\text{donde } K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$$

BALANCE DE MASAS:

$$C_a = [HB] + [B^-] = [HB] + [H^+]$$

$$\boxed{[HB] = C_a - [B^-]} \quad (1)$$

BALANCE DE CARGAS:

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

$$\text{de aquí surge: } \boxed{[B^-] = [H^+] - [OH^-]}$$

$$\text{Reemplazando en (1): } \boxed{[HB] = C_a - [H^+] + [OH^-]}$$

Reemplazando los valores obtenidos en la constante de equilibrio, o sea:

$$K_a = \frac{[H^+] ([H^+] - [OH^-])}{C_a - [H^+] + [OH^-]}$$

$$\text{Luego: } \boxed{[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] - [OH^-]}} \quad (2)$$

Ecuación exacta de la concentración de protón en un ácido débil monoprotico

La ecuación exacta obtenida se justificará aplicarla en los casos en que la $[H^+]$ sea menor de 10^{-6} M, donde comenzará a tener importancia la ionización del agua.

Cuando la $[H^+]$ es mayor que la $[OH^-]$, generalmente, lo suficiente como para ser $[H^+] > 10^{-6}$ M, ya que se considera sólo $[OH^-]$ del agua, podemos considerar despreciables los $[OH^-]$, ya que están sumando y restando en la ecuación (2), frente al $[H^+]$, quedando entonces:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{Ca - [H^+]}$$

$$[H^+]^2 = K_a (Ca - [H^+]) = K_a Ca - K_a [H^+]$$

$$[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a Ca = 0$$

Al resolver esta ecuación de segundo grado quedará:

$$[H^+] = \frac{-K_a + (K_a^2 + 4K_a Ca)^{1/2}}{2} \quad (3)$$

Esta ecuación se aplicará para concentraciones de protones mayores que 10^{-6} M.

Si al resolver la $[H^+]$ se halla que $[H^+] \ll Ca$; es decir que tendríamos que proceder en parte como en el método de las aproximaciones sucesivas, para evitar calcular la $[H^+]$ y luego verificar que es mucho menor que Ca (si así fuera el caso), podemos hacer directamente, si $K_a \ll Ca$, la ecuación (3) se puede simplificar bastante.

O sea, será:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si} \quad Ca \gg K_a \\ \text{resulta que} \quad Ca \gg [H^+] \end{array} \right\} K_a = \frac{[H^+]^2}{Ca - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{Ca}$$

$$\text{Entonces: } [H^+] = (K_a Ca)^{1/2}$$

Ecuación exacta para los casos, en general, de concentraciones de protones no muy bajas

NOTA:

Para que resulte mucho mayor, generalmente, se toman dos unidades de diferencia en los exponentes, o sea, 100 veces mayor, ya que las bases de los exponentes las consideramos siempre 10. Esto no debe tomarse rigurosamente, es meramente estimativo.

EJEMPLOS:

13) Calcular $[H^+]$ en una solución de ácido débil HB de $K_a = 4 \cdot 10^{-5}$ para:

- a) $C_a = 0,1 \text{ M}$
- b) $C_a = 10^{-3} \text{ M}$
- c) $C_a = 10^{-5} \text{ M}$

a) Aquí $C_a \gg K_a$, de manera que : $[H^+] = (K_a C_a)^{1/2} = (4 \cdot 10^{-5} * 0,1)^{1/2} = \underline{\underline{2 \cdot 10^{-3} \text{ M}}}$

b) Aquí $C_a \gg K_a$, de manera que empleamos la ecuación cuadrática:

$$[H^+] = \frac{-K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_a)^{1/2}}{2} =$$

$$= \frac{-4 \cdot 10^{-5} + [(4 \cdot 10^{-5})^2 + 4 (4 \cdot 10^{-5}) (10^{-3})]^{1/2}}{2} = \underline{\underline{1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}}}$$

c) Aquí $C_a \gg K_a$, de manera que empleamos la ecuación cuadrática:

$$[H^+] = \frac{-K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_a)^{1/2}}{2} =$$

$$= \frac{-4 \cdot 10^{-5} + [(4 \cdot 10^{-5})^2 + 4 (4 \cdot 10^{-5}) (10^{-5})]^{1/2}}{2} = \underline{\underline{8,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}}}$$

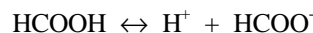
14) Calcular el pH de una solución 0,1 N de ácido acético ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$)

Como $C_a \gg K_a$, aplicamos directamente: $[H^+] = (K_a C_a)^{1/2}$

$$[H^+] = (1,75 \cdot 10^{-5} * 0,1)^{1/2} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\underline{\underline{pH}} = -\log (1,33 \cdot 10^{-3}) = \underline{\underline{2,88}}$$

15) Calcular el pH de una solución 0,0250 N de ácido fórmico cuya $K_a = 1,76 \cdot 10^{-4}$



Si establecemos que $C_a \gg K_a$ estamos muy cerca del límite que establecimos de 100 veces, calculemos por ambas ecuaciones y veamos qué diferencia da una y otra.

Ecuación simplificada:

$$\underline{\underline{[H^+]}} = (K_a C_a)^{1/2} = (1,76 \cdot 10^{-4} * 2,5 \cdot 10^{-2})^{1/2} = \underline{\underline{2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}}} \rightarrow \underline{\underline{pH}} = \underline{\underline{2,68}}$$

Utilizando la ecuación de segundo grado:

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_a)^{1/2}}{2} =$$

$$= \frac{-1,76 \cdot 10^{-4} + [(1,76 \cdot 10^{-4})^2 + 4 (1,76 \cdot 10^{-4}) (2,5 \cdot 10^{-2})]^{1/2}}{2} = \underline{\underline{2,011 \cdot 10^{-3} \text{ M}}}$$

pH = 2,70

Siendo el resultado obtenido con la ecuación de segundo grado más exacto. La diferencia entre los dos valores aumentaría a medida que disminuya la concentración analítica del ácido (para el mismo ácido). Se propone como ejercicio la comprobación de esto.

pH de BASES DÉBILES:

Se aplica el mismo criterio que para ácidos débiles.

Si tomamos al NH_4OH como la especie más común de bases débiles, donde C_b es la concentración analítica del NH_4OH tendremos:

REACCIÓN:



$$y \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$= 1,8 \cdot 10^{-5}$$

BALANCE DE MASAS:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = C_b - [\text{OH}^-]$$

BALANCE DE CARGAS:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Reemplazando estos valores en K_b , queda:

$$K_b = \frac{([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) * [\text{OH}^-]}{C_b - [\text{OH}^-]}$$

Despejando:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b (C_b - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}$$

Ecuación exacta cuya aplicación se justifica en casos en que la **$[\text{OH}^-] < 10^{-6} \text{ M}$**

Si al evaluar $[\text{OH}^-]$ se halla que $[\text{OH}^-] \ll C_b$; es decir que tendríamos que proceder en parte como el método de las aproximaciones sucesivas, para evitar esto, podemos hacer directamente, cuando $K_b \ll C_b$, la ecuación se simplificaría, ya que implicaría que $C_b \gg [\text{OH}^-]$, de manera que:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b - [\text{OH}^-]} \quad \wedge \quad K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b} \quad \text{y} \quad \boxed{[\text{OH}^-] = (K_b C_b)^{1/2}}$$

Ecuación exacta para los casos en que $[\text{OH}^-]$ no son muy bajas

EJEMPLO:

16) Calcular el pH de una solución 10^{-5} M de amoníaco. $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

En este caso $C_b \not\gg K_b$, por lo tanto:

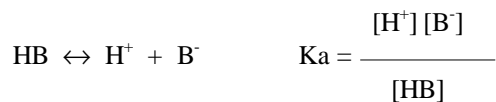
$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{-K_b + (K_b^2 + 4 K_b C_b)^{1/2}}{2} \\ &= \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + [(1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 (1,8 \cdot 10^{-5}) (10^{-5})]^{1/2}}{2} = \underline{\underline{7,16 \cdot 10^{-6} \text{ M}}} \end{aligned}$$

$$\text{pOH} = -\log(7,16 \cdot 10^{-6}) = 5,14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = \underline{\underline{8,85}}$$

pH DE MEZCLAS REGULADORAS (BUFFER)

Trataremos el caso de una mezcla de un **ÁCIDO DÉBIL MONOPRÓTICO HB**, de constante de equilibrio K_a , Y SU SAL, por ejemplo, NaB



Sean C_a = concentración analítica del ácido

C_s = concentración analítica de la sal

BALANCE DE MASAS:

$$[H^+] = [OH^-] \text{ (agua disolvente)}$$

$$Ca = [HB] + [B^-] ; Cs = [B^-] = [Na^+]$$

∴ $Ca + Cs = [HB] + [B^-]$ (aquí la $[B^-]$ se considera para el ácido y para la sal)

$$\therefore [HB] = Ca + Cs - [B^-]$$

BALANCE DE CARGAS:

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [B^-]$$

$$\therefore [B^-] = [H^+] + [Na^+] - [OH^-]$$

Reemplazamos $[B^-]$ obtenida del balance de cargas en $[HB]$ del balance de masas:

$$[HB] = Ca + Cs - [H^+] - [Na^+] + [OH^-] = Ca + \cancel{[Na^+]} - [H^+] - \cancel{[Na^+]} + [OH^-] =$$

$$[HB] = Ca - [H^+] + [OH^-]$$

Reemplazando los valores de $[B^-]$ del balance de cargas y el último valor de $[HB]$ obtenido recientemente, en K_a , obtenemos:

$$K_a = \frac{[H^+] ([H^+] + [Na^+] - [OH^-])}{Ca - [H^+] + [OH^-]}$$

$$\text{y } [H^+] = K_a \frac{Ca - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] + [Na^+] - [OH^-]}$$

Ecuación exacta que permitirá el cálculo de la $[H^+]$ en las **proximidades del pH neutro**
ECUACIÓN DE HENDERSON (1908)

Si Ca y $[Na^+]$ son grandes, como sucede corrientemente, se considera que Ca y $[Na^+] \gg [H^+]$ quedando además este $[H^+]$ reprimida por efecto de ion común por la especie B^-

También Ca y $[Na^+] \gg [OH^-]$, que este caso proviene del agua.

Así la ecuación exacta se reduce a:

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{[Na^+]} \quad \text{y} \quad \boxed{pH = pK_a + \log \frac{[Na^+]}{C_a}}$$

o también:

$$[H^+] = K_a \frac{[ACIDO]}{[SAL]} \quad \text{y} \quad \boxed{pH = pK_a + \log \frac{[SAL]}{[ACIDO]}}$$

Para un **BUFFER BÁSICO**, por un mecanismo similar se obtiene:

$$[OH^-] = K_b \frac{C_b}{C_s} \quad \text{y} \quad \boxed{pOH = pK_b + \log \frac{[SAL]}{[BASE]}}$$

CAPACIDAD REGULADORA:

Sabemos que la misión de estas mezclas de ácidos débiles y sus sales (buffer ácido) o bases débiles y sus sales (buffer básico) es mantener constante el pH en un rango característico de éstos, pero para ello deben mantener cierta relación entre las variables de éstos.

Se considera máxima la capacidad reguladora (C.R.) cuando:

$$[ACIDO] = [SAL] \quad \text{para un Buffer ácido} \quad [BASE] = [SAL] \quad \text{para un Buffer básico}$$

Es decir, cuando se ha neutralizado la mitad del ácido en uno, o la mitad de la base en otro.

En el caso de un **buffer ácido** será: $\boxed{pH = pK}$

Los **rangos útiles de regulación** se consideran para:

$$\frac{[SAL]}{[ACIDO]} \quad \text{ó} \quad \frac{[SAL]}{[BASE]} = 10 \quad \therefore \quad \boxed{pH = pK + 1} \quad \text{y} \quad \boxed{pOH = pK + 1}$$

$$\frac{[SAL]}{[ACIDO]} \quad \text{ó} \quad \frac{[SAL]}{[BASE]} = 0,1 \quad \therefore \quad \boxed{pH = pK - 1} \quad \text{y} \quad \boxed{pOH = pK - 1}$$

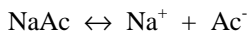
CÁLCULOS DE CONCENTRACIÓN DE PROTONES EN MEZCLAS REGULADORAS

CASO 1:

17) Calcular el pH de una solución 0,1 N de ácido acético (HAc) y 0,1 N de Acetato de sodio (NaAc)



y



BALANCE DE MASAS:

$$[\text{HAc}] = 0,1 - [\text{H}^+]$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,1 + [\text{H}^+] = C_s + [\text{Ac}^-]_{\text{ACIDO}}$$

BALANCE DE CARGAS:

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

Sabemos ya que de estas expresiones se llega a la ecuación exacta

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] ([\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-])}{C_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}$$

Si $[\text{OH}^-]$ es despreciable frente a $[\text{H}^+]$, $[\text{Na}^+]$ y C_a quedará:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] ([\text{H}^+] + [\text{Na}^+])}{C_a - [\text{H}^+]}$$

Pero en este caso al evaluar $[\text{HAc}]$ y $[\text{Ac}^-]$ resulta:

$$[\text{HAc}] = 0,1 - [\text{H}^+] \quad \text{ya que } 0,1 \gg [\text{H}^+] \quad \text{queda: } [\text{ACIDO}] = [\text{SAL}] = 0,1 \text{ M}$$

y

$$[\text{Ac}^-] = 0,1 + [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{0,1}{0,1} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH} = \text{pKa} = 4,75}$$

18) Calcular el pH que resulta al **diluir 100 veces la solución del CASO 1**, es decir que:

$$[\text{HAc}] = 0,001 \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{NaAc}] = 0,001 \text{ M}$$

Al aplicar las expresiones rigurosas (en parte) para las concentraciones de HAc y Ac^- quedará:

$$[\text{HAc}] = 0,001 - [\text{H}^+] \quad \text{pero teníamos una} \quad [\text{H}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{así que:}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,001 + [\text{H}^+]$$

$$[\text{HAc}] = 0,001 - 0,0000175 = 0,0009825 \text{ M}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,001 + 0,0000175 = 0,0010175 \text{ M}$$

$\text{Cs} \qquad \qquad \qquad [\text{Ac}^-]_{\text{ACIDO}}$

$$\text{luego: } \frac{[\text{H}^+] \cdot 0,0010175}{0,0009825} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{por cuanto: } [\text{H}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{98,25 \cdot 10^{-5}}{101,75 \cdot 10^{-5}} = 1,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{entonces: } \mathbf{pH} \equiv -\log(1,69 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{4,772}$$

Se observa que *prácticamente no ha habido variación importante en el pH al efectuar la dilución*, actuando el sistema como un buen regulador.

19) Calculemos ahora el pH que resulta de **agregar 10 ml de HCl 0,1 N a 100 ml de la solución del CASO 1**.

En 100 ml tenemos:

$$n^\circ \text{ mmoles} = V \cdot N = 100 \text{ ml} \cdot 0,1 \text{ mmoles/ml} = 10 \text{ mmoles de HAc y de NaAc}$$

$$\text{Si adicionamos 10 ml de HCl 0,1 N, será: } V \cdot N = 10 \cdot 0,1 = 1 \text{ mmol de HCl}$$

Esta milimol de HCl reaccionará con el acetato, formando HAc de acuerdo a la reacción:



Luego de esta reacción tendremos, entonces, 11 mmoles de HAc, quedando 9 mmoles de Ac⁻ en un volumen total de 110 ml, de manera que:

$$M \quad [HAc] = \frac{11 \text{ mmoles}}{110 \text{ ml}} = 0,1 \quad [Ac^-] = \frac{9 \text{ mmoles}}{110 \text{ ml}} = 0,082 \text{ M}$$

$$\text{luego: } \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H^+] 0,082}{0,1} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{y} \quad \mathbf{pH = 4,68}$$

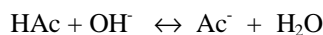
Obsérvese así que el sistema continúa actuando como un buen regulador, ya que *esta adición de HCl* (al buffer formado en la solución CASO 1) **NO ha hecho variar el pH en forma importante.**

20) Si ahora en lugar de agregar HCl, se adicionan 10 ml de NaOH 0,1 N a 100 ml de buffer del CASO 1 y calculamos su pH tendremos:

El NaOH consumirá parte del HAc con formación equivalente de NaAc.

10 ml NaOH 0,1 N \equiv 1 mmol de NaOH

quedando en el sistema, luego de reaccionar, de acuerdo con la siguiente reacción:



y $\left. \begin{array}{l} 9 \text{ mmoles de HAc} \\ 11 \text{ mmoles de Ac}^- \end{array} \right\}$ en un volumen total de 110 ml, de manera que:

$$[HAc] = \frac{9 \text{ mmoles}}{110 \text{ ml}} = 0,082 \text{ M} \quad [Ac^-] = \frac{11 \text{ mmoles}}{110 \text{ ml}} = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{luego: } \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad \text{y} \quad [H^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{0,082}{0,1} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

y $\mathbf{pH = 4,85}$

Vemos que *el sistema actúa como un buen regulador.*

SE PROPONE COMO EJERCICIO:

- a) Calcular el pH de una solución 0,1 M de NH_4OH y 0,1 M de NH_4Cl
- b) Calcular el pH si al sistema (a) se lo diluye 100 veces
- c) Calcular el pH que resulta al adicionar 10 ml de HCl 0,1 N a 100 ml del buffer
- d) Calcular el pH que resulta al adicionar 10 ml de NaOH 0,1 N a 100 ml del buffer

21) a) ¿Cuál es la concentración de protones de una solución de 500 ml de ácido acético 0,1 N a 25 °C si la solución contiene además 2 g de acetato, añadidos en forma de NaAc ?

b) ¿Cuál será la concentración de protones si se agregan al sistema anterior 4 mmoles de NaOH ?

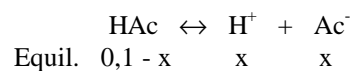
c) ¿Cuál será la concentración de protones si se agregan al sistema anterior 4 mmoles de HCl y cuál será el pH en cada uno de los tres casos?

a) $\text{PM } \text{CH}_3\text{COO}^- = 59 \text{ g/mol}$

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ ml} \text{ ————— } 59 \text{ g acetato} \\ 500 \text{ ml} \text{ ————— } x = 29,5 \text{ g acetato} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{luego: } 29,5 \text{ g} \text{ ————— } 500 \text{ ml} \text{ ——— } 1 \text{ mol} \\ 2 \text{ g} \text{ ————— } x = 0,0678 \text{ mol} \end{array}$$

Sabemos que en el HAc , $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = x$ (en esta caso le llamamos x)



Pero además estamos adicionando 0,0678 moles de acetato, de manera que tendremos:

$$[\text{Ac}^-] = x + 0,0678 \quad \text{y} \quad [\text{HAc}] = 0,1 - x$$

En virtud de la constante de equilibrio ácida será:

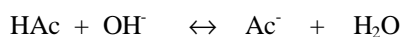
$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x (x + 0,0678)}{0,1 - x} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Pero x resulta muy chica respecto del valor de 0,1 y 0,0678 , por lo que:

$$\frac{0,0678 \cdot x}{0,1} = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad \text{entonces :} \quad x = 2,58 \cdot 10^{-5}$$

y como $x = \underline{\underline{[H^+] = 2,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}}}$ y $\underline{\underline{\text{pH} = 4,59}}$

b) Si agregamos 4 mmoles de NaOH a 500 ml serán: 8 mmoles en 1000 ml (0,008 moles), la reacción es:



luego: $[\text{HAc}] = 0,1 - 0,008 = 0,092 \text{ M}$

$$[\text{Ac}^-] = 0,0678 + 0,008 = 0,076 \text{ M}$$

De manera que: $1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+] \cdot 0,076}{0,092}$

$\underline{\underline{[H^+] = 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}}}$ y $\underline{\underline{\text{pH} = 4,67}}$

c) Si agregamos 8 mmoles de HCl por litro, será:

$$[\text{HAc}] = 0,1 + 0,008 = 0,108 \text{ M}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,0678 - 0,008 = 0,0598 \text{ M} \approx 0,06 \text{ M}$$

De manera que: $1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+] \cdot 0,6}{0,108}$

$\underline{\underline{[H^+] = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ M}}}$ y $\underline{\underline{\text{pH} = 4,5}}$

De acuerdo a lo visto en Capacidad Reguladora, podemos apreciar que *en los tres casos se manifiesta una buena acción reguladora.*

Hasta aquí hemos considerado en las mezclas reguladoras, por ejemplo, en buffer ácido, la cantidad de ácido y de sal presente. Veremos ahora otra forma de llegar a lo mismo, pero teniendo en cuenta el ácido presente y la base fuerte adicionada, en un buffer ácido, donde no se neutraliza todo el ácido por supuesto. Y viceversa en un buffer básico.

ÁCIDO DÉBIL , HB, DE CONCENTRACIÓN Ca + BASE FUERTE b

BALANCE DE MASAS:

$$[\text{HB}] = \text{Ca} - [\text{H}^+] = \text{Ca} - [\text{B}^-]$$

$$[\text{HB}] = \text{Ca} - [\text{B}^-]$$

BALANCE DE CARGAS:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{B}^-] - b$$

Condición de protón

$$[\text{B}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + b$$

Reemplazando $[\text{B}^-]$ del balance de cargas en el balance de masas:

$$\text{luego: } [\text{HB}] = \text{Ca} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] - b$$

$$\text{Si: } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \text{ resultará: } K_a = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + b)}{\text{Ca} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] - b}$$

$$\text{luego: } [\text{H}^+] = K_a \frac{\text{Ca} - b - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$

Ecuación exacta de Henderson

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si } \text{Ca} - b \gg [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \\ \text{y } b \gg [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \end{array} \right\} \text{ queda: } [\text{H}^+] = K_a \frac{\text{Ca} - b}{b}$$

EJEMPLO:

22) Se agregan 10 ml de NaOH 0,1 M a 40 ml de HAc 0,1 M. ¿Cuál es el pH?

Al considerar el volumen total : 50 ml ————— 100 %

Para NaOH : 10 ml ————— x = 20 %

y : 0,1 M ————— 100 %

0,02 M = x ————— 20 %

luego: **b = 0,02 M**

Para HAc : 50 ml 100 %

40 ml x = 80 %

y : 0,1 M 100 %

0,08 M = x 80 %

luego: **Ca = 0,08 M**

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{(\text{Ca} - b)}{b} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{(0,08 - 0,02)}{0,02} = \underline{\underline{5,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}}}$$

y **pH = 4,28**

$$\text{Podemos ver que : } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{5,25 \cdot 10^{-5}} = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Como vemos, se cumple que : $\text{Ca} - b \gg [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$

y $b \gg [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$

BASE DÉBIL , MOH , DE CONCENTRACIÓN Cb + ACIDO FUERTE a

BALANCE DE MASAS:

$$[\text{MOH}] = C_b - [\text{OH}^-] = C_b - [\text{M}^+]$$

$$[\text{MOH}] = C_b - \textcircled{[\text{M}^+]}$$

BALANCE DE CARGAS:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{M}^+] + a$$

Condición de protón

$$\textcircled{[\text{M}^+]} = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + a$$

Reemplazando $[\text{M}^+]$ del balance de cargas en el balance de masas:

$$\text{luego: } [\text{MOH}] = C_b - a + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

En virtud de la constante básica queda:

$$K_b = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]} = \frac{([\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + a)[\text{OH}^-]}{C_b - a + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$

$$\text{luego: } [\text{OH}^-] = K_b \frac{C_b - a + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{a + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}$$

Ecuación exacta de Henderson

$$\text{luego: si } \left. \begin{array}{l} C_b - a \gg [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \\ \text{y } a \gg [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \end{array} \right\} \text{ queda: } [\text{OH}^-] = K_b \frac{C_b - a}{a}$$

23) Se diluyen 100 ml de amoníaco 0,1 M y 90 ml de HCl 0,1 M a un volumen total de 200 ml. $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Calcular el pH.

$$\text{Para el amoníaco: } \begin{array}{l} 200 \text{ ml } \underline{\quad} 100 \% \\ 100 \text{ ml } \underline{\quad} x = 50 \% \end{array} \quad \text{y} \quad \begin{array}{l} 100 \% \underline{\quad} 0,1 \text{ M} \\ 50 \% \underline{\quad} x = 0,050 \text{ M} \end{array}$$

$$\boxed{C_b = 0,050 \text{ M}}$$

Para el HCl : 200 ml _____ 100 % y 100 % _____ 0,1 M
 90 ml _____ x = 45 % 45 % _____ x = 0,045 M

$$\mathbf{a = 0,045 \text{ M}}$$

$$\mathbf{[OH^-]} = K_b \frac{C_b - a}{a} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{(0,050 - 0,045)}{0,045} = \mathbf{2 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

$$\mathbf{pOH = 5,7} \quad \text{y} \quad \mathbf{pH = 14 - pOH = 8,3}$$

Podemos ver que: $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-6}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

Como vemos, se cumple: $C_b - a \gg [H^+] - [OH^-]$

y $a \gg [OH^-] - [H^+]$

Podemos apreciar que este sistema actúa bien como buffer, ya que la Capacidad Reguladora máxima sería:

$$pOH = pK_b = 4,75$$

Cuyos límites son: $4,75 \pm 1$ (esto es, entre 3,75 y 5,75)

Con un valor de $pOH = 5,7$ el sistema todavía actúa como regulador.

24) Calcular el pH que resulta de adicionar 40 ml de HAc $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ a 10 ml de NaOH 0,1 M

A simple vista se observa que los componentes del buffer son NaAc y NaOH, de modo que:

Para NaOH : 50 ml _____ 100 % 100 % _____ 0,1 M
 10 ml _____ x = 10 % 10 % _____ x = 0,02 M

$$\mathbf{[NaOH] = 0,02 \text{ M}}$$

Para HAc: 50 ml _____ 100 % 100 % _____ 0,1 M
 10 ml _____ x = 80 % 80 % _____ x = $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$\mathbf{[HAc] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

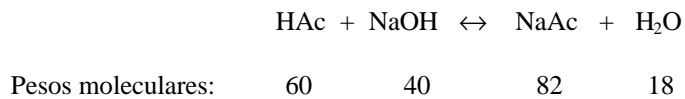
Sabemos que $4 \cdot 10^{-3}$ M de HAc reaccionarán con $4 \cdot 10^{-3}$ M de NaOH, ya que se equivalen, quedando entonces:

0,02 moles de NaOH - 0,004 moles de NaOH = 0,016 moles de NaOH sin reaccionar

así: **$[\text{OH}^-] = 1,6 \cdot 10^{-2}$ M** ; **pOH = 1,8** y **pH = 12,2**

La influencia del NaAc es despreciable, además la disociación del NaAc queda reprimida por efecto ion común.

En esta simple reacción química se manifiesta la equivalencia mencionada, pudiéndose establecer en pesos, o sea:



Para NaAc: 1 mol _____ 60 g/l
 $4 \cdot 10^{-3}$ mol _____ $x = 0,24$ g/l

60 g HAc _____ 82 g NaAc
 0,24 g _____ $x = \underline{\underline{0,328 \text{ g NaAc}}}$

Para NaOH : 1 mol _____ 40 g/l
 $4 \cdot 10^{-3}$ mol _____ $x = 0,160$ g/l

40 g NaOH _____ 82 g NaAc
 0,160 g _____ $x = \underline{\underline{0,328 \text{ g NaAc}}}$

25) Adicionamos 10 ml de NaOH 0,1 M a 40 ml de NaAc 0,0262 M. Calcular el pH que resulta y establecer si el sistema actúa como regulador.

Para NaOH: 50 ml _____ 100 % _____ 0,1 N
 10 ml _____ $x_1 = 20$ % _____ $x_2 = 0,02$ N

b = 0,02 N

Para HAc: 50 ml _____ 100 % _____ 0,0262 N
 40 ml _____ $x_1 = 80$ % _____ $x_2 = 0,021$ N

Ca = 0,021 N

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{Ca - b}{b} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{0,021 - 0,020}{0,020} = \underline{\underline{8,75 \cdot 10^{-7} \text{ M}}}$$

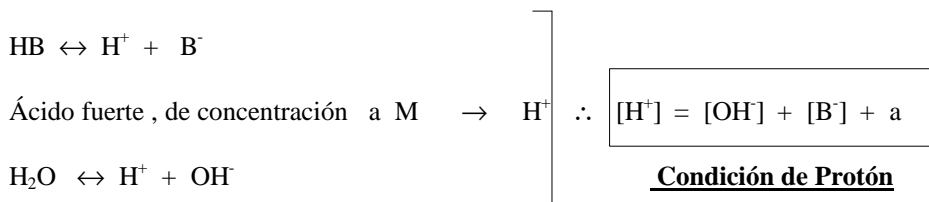
y $\text{pH} = \underline{\underline{6,058}}$

La Capacidad Reguladora máxima se encontraría en un $\text{pH} = 4,75$ teniendo como límites el rango de pH entre $3,75$ y $5,75$, por lo que vemos que este sistema no actúa como regulador de pH .

ÁCIDO DÉBIL + ÁCIDO FUERTE

Si una solución contiene una mezcla de un ácido débil HB, de concentración analítica Ca y un ácido fuerte de concentración analítica a, calcular la concentración de protones que corresponde

Para obtener la condición protónica se tendrá en cuenta que:



En los problemas prácticos generalmente:

$$[\text{B}^-] \text{ y } a \gg [\text{OH}^-]$$

por lo tanto:

$$\boxed{[\text{H}^+] = [\text{B}^-] + a}$$

El balance másico de un ácido débil HB de concentración analítica Ca es:

$$Ca = [\text{HB}] + [\text{B}^-] = [\text{HB}] + [\text{H}^+]$$

de donde:

$$\begin{array}{l} [\text{HB}] = Ca - [\text{H}^+] \\ \text{ó} \\ [\text{HB}] = Ca - [\text{B}^-] \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right. \quad [\text{H}^+] = [\text{B}^-]$$

Pero: $[\text{B}^-] = [\text{H}^+] - a$ y $[\text{HB}] = Ca - [\text{H}^+] + a$

Nuestro ácido débil tiene una constante de ionización, $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$

Reemplazando en la constante de ionización del ácido, HB, tendremos:

$$K_a = \frac{([H^+] - a) [H^+]}{Ca - [H^+] + a} \quad \therefore [H^+] = \frac{Ca - [H^+] + a}{[H^+] - a}$$

Reordenando términos:

$$\begin{aligned} [H^+]^2 - a [H^+] &= K_a * Ca - K_a [H^+] + K_a * a \\ \therefore [H^+]^2 - a [H^+] + K_a [H^+] - K_a * a - K_a * Ca &= 0 \\ \therefore [H^+]^2 - (a - K_a) [H^+] - K_a (a + Ca) &= 0 \end{aligned}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado se obtiene:

$$[H^+] = \frac{a - K_a + [(a - K_a)^2 + 4 K_a (a + Ca)]^{1/2}}{2}$$

Ecuación exacta cuando: $[B^-]$ y $a \gg [OH^-]$

Si $a \gg [OH^-] + [B^-]$ el problema se reduce a la simple expresión: $[H^+] = a$

EVALUACIÓN DE $[B^-]$:

De la disociación del ácido débil sabemos que $[H^+] = [B^-]$, si multiplicamos y dividimos por $[H^+] * Ca$, se obtiene:

$$\begin{aligned} [B^-] &= \frac{[H^+]^2 * Ca}{[H^+] * Ca} = \frac{[H^+]^2 Ca}{[H^+] ([HB] + [H^+])} = \frac{[H^+]^2 Ca}{[H^+] * [HB] + [H^+]^2} = \\ &= \frac{[H^+]^2 Ca}{[H^+] [HB] + [HB]^2 - [HB]^2 + [H^+]^2} = \frac{[H^+]^2 Ca}{[HB] ([H^+] + [HB]) - [HB]^2 + [H^+]^2} = \\ &= \frac{[H^+]^2 Ca}{[HB] Ca - [HB]^2 + [H^+]^2} \quad \begin{array}{l} \text{dividimos por } [HB] \\ \text{reemplazamos } Ca = [H^+] + [HB] \end{array} \\ &= \frac{[H^+]^2 ([H^+] + [HB])}{[HB] Ca - [HB]^2 + [H^+]^2} = \frac{[H^+]^2 ([HB] + [H^+])}{[HB] Ca - [HB]^2 + [H^+]^2} = \frac{K_a * Ca}{[H^+] + K_a} \end{aligned}$$

Como : $[H^+] = [B^-] + a \therefore [H^+] = \frac{K_a * Ca}{[H^+] + K_a} + a$

Resolviendo esta ecuación, se obtiene la misma ecuación exacta que la anterior

El objetivo de la evaluación de $[B^-]$ es determinar su concentración en un caso práctico, ya que si $[B^-]$ resulta despreciable frente a **a**, como vimos, resulta directamente $[H^+] = a$

EJEMPLO:

26) Una solución de AcH 0,1 M de $K_a = 1,75 * 10^{-5}$ se hace:

- 1) 0,01 M en ácido fuerte
- 2) 0,001 M en ácido fuerte

Calcular las $[H^+]$ correspondientes a cada caso.

1) $[B^-] = \frac{K_a * Ca}{[H^+] + K_a} = \frac{1,75 * 10^{-5} * 0,1}{0,01 + 1,75 * 10^{-5}} = 1,75 * 10^{-4} M$

La $[H^+]$ se toma de la ecuación aproximada : $[H^+] = a \approx 0,01 M$

Como vemos, $a = 0,01 M$ y $[B^-] = 1,75 * 10^{-4} M$, por tanto, la ecuación simple dará el resultado, de manera que:

$[H^+] = 0,01 M$

El H^+ proveniente del ácido fuerte ha reprimido completamente la disociación del ácido débil HB

2) $[B^-] = \frac{1,75 * 10^{-5} * 0,1}{0,001 + 1,75 * 10^{-5}} = 1,75 * 10^{-3} M$

En este caso, vemos que $[B^-]$ no es despreciable frente a **a**, por tanto, se aplicará la ecuación más exacta:

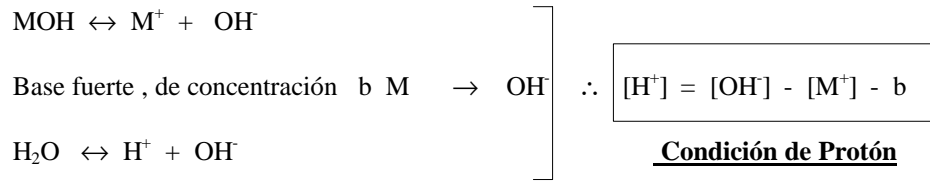
$[H^+] = \frac{a - K_a + [(a - K_a)^2 + 4 K_a (Ca + a)]^{1/2}}{2} = \frac{10^{-3} - 1,75 * 10^{-5} + [(10^{-3} - 1,75 * 10^{-5})^2 + 4 * 1,75 * 10^{-5} (10^{-3} + 0,1)]^{1/2}}{2} = 1,9 * 10^{-3} M$

BASE DÉBIL + BASE FUERTE

Si una solución contiene una mezcla de una base débil MOH, de concentración analítica C_b y una base fuerte de concentración analítica b , calcular la concentración de protones correspondiente implica un criterio similar que para ácidos débiles en ácidos fuertes.

La base débil MOH se disocia en $M^+ + OH^-$

Su constante de disociación K_b es: $K_b = \frac{[M^+] [OH^-]}{[MOH]}$



En los problemas prácticos generalmente:

$$b \gg [\text{H}^+]$$

por lo tanto:

$$\boxed{[\text{OH}^-] = [\text{M}^+] + b} \quad \therefore [\text{M}^+] = [\text{OH}^-] - b$$

El balance másico de la base débil MOH de concentración analítica Cb es:

$$\begin{array}{l}
 \text{Cb} = [\text{MOH}] + [\text{M}^+] \\
 [\text{MOH}] = \text{Cb} - [\text{M}^+] \\
 [\text{MOH}] = \text{Cb} - [\text{OH}^-] + b
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Cb} \\ [\text{MOH}] \\ [\text{MOH}] \end{array}} \right\} \text{Reemplazando en Kb, tendremos:}$$

$$\text{Kb} = \frac{([\text{OH}^-] - b) [\text{OH}^-]}{\text{Cb} - [\text{OH}^-] + b} \quad \therefore \boxed{[\text{OH}^-] = \frac{\text{Cb} - [\text{OH}^-] + b}{[\text{OH}^-] - b}}$$

Reordenando términos:

$$[\text{OH}^-]^2 - (b - \text{Kb}) [\text{OH}^-] - \text{Kb} (b + \text{Cb}) = 0$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado se obtiene:

$$\boxed{[\text{OH}^-] = \frac{b - \text{Kb} + [(b - \text{Kb})^2 + 4 \text{Kb} (b + \text{Cb})]^{1/2}}{2}}$$

Ecuación exacta cuando: $[\text{M}^+]$ y $b \gg [\text{H}^+]$

Si $b \gg [\text{M}^+]$ el problema se resuelve directamente por: $\boxed{[\text{OH}^-] = a}$

VALORACIONES

Sabemos que en volumetría ácido - base hace falta preparar y estandarizar (con estándar primario) una solución ácida o básica para convertirla en un estándar secundario y poder utilizarla para valorar, ya sea éste un ácido a una base o viceversa.

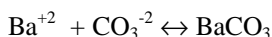
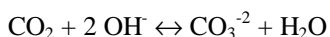
Podemos decir al respecto, que no todos los ácidos y bases son igualmente adecuados, ya mencionamos que el más conveniente resulta ser el *ácido clorhídrico*, por la pureza con que se dispone de éste en el comercio, entre otras razones; otros ácidos comunes como el ácido nítrico, ácido perclórico y ácido sulfúrico, podrían utilizarse pero, el *ácido nítrico* no se usa nunca como valorante concentrado porque una solución de esta naturaleza es extremadamente inestable a la luz y el calor, por otra parte el ácido nítrico concentrado tiene el inconveniente de entrar en reacciones redox. En cambio las soluciones de ácido nítrico diluidas a un nivel de concentración 0,1 N o menores, son estables, durante largo tiempo, y forman soluciones ácidas estándares buenas. Las soluciones de *ácido perclórico* de concentración 1 N son también buenos valorantes, para reacciones ácido - base, pero este ácido en concentración 12 N a ebullición, es un poderoso oxidante y puede reaccionar con violencia explosiva en presencia de la materia orgánica. Las soluciones valorantes de este ácido tienen un singular inconveniente, si la muestra contiene iones potasio, se formará perclorato de potasio, $KClO_4$, que es un compuesto blanco, denso e insoluble.

El *ácido sulfúrico*, presenta el inconveniente que puede haber un catión que forme un precipitado de sulfato insoluble, además se debe tener en cuenta que el segundo paso de la ionización del ácido sulfúrico no es completa, o sea, que no es un ácido completamente fuerte, aunque lo es mucho más que el ácido acético o fórmico. Y en las valoraciones siempre se debe buscar como estándares secundarios, sustancias fuertes, ya que si, por ejemplo, se eligiera el ácido acético para estandarizarlo, no sería adecuado, a causa que el cambio de pH que ocurre cerca del punto de equivalencia es demasiado pequeño para dar un punto final neto. Esto tendremos oportunidad de apreciarlo con detalle cuando procedamos a construir las distintas curvas de neutralización.

Debemos destacar que en un disolvente más básico que el agua, como lo es el amoníaco, el ácido acético actuaría como un ácido fuerte.

Con respecto a las bases se suele utilizar la más común de las bases fuertes, el hidróxido de sodio, se podría emplear el de potasio, que desde el punto de vista químico, es tan bueno como el NaOH, pero el KOH resulta más caro.

El $Ba(OH)_2$ tiene la tendencia a absorber CO_2 de la atmósfera, precipitando el carbonato insoluble, con la consiguiente alteración en la concentración de iones hidróxidos, las reacciones son:



Como sabemos, las soluciones de NaOH y KOH también absorben CO_2 de la atmósfera, carbonatándose, por ello se aprovecha la propiedad de la insolubilización del $NaCO_3$ en una solución de NaOH al 50% (solución madre o de Sorensen) al preparar una solución de NaOH. Esto no sucede con el KOH, el K_2CO_3 es soluble, en cualquier concentración de KOH.

Así como los ácidos débiles, las bases débiles no son satisfactorias para utilizarse en valoraciones en soluciones acuosas, ya que no proporcionan puntos finales netos. Cabe destacar que para que una base débil como el amoníaco se comporte como una base fuerte, debe tratarse con un disolvente más ácido que el agua.

ACIDO FUERTE + BASE FUERTE**CURVA DE VALORACIÓN:**

Consiste en graficar el pH en función del volumen de valorante agregado. Estas curvas son de particular importancia, ya que *proporcionan información en cuanto a la factibilidad y posible exactitud de una valoración, como así también, para la elección del indicador ácido - base del punto final que habrá de emplearse.*

Si se introduce el ácido en un erlenmeyer y se agrega la base desde una bureta, tendremos primero el ácido solo, y luego a medida que vayamos adicionando la base tendremos la sal formada y el ácido que no se neutralizó, hasta llegar al punto de equivalencia en que el sistema contendrá la sal.

27) Partimos de 100 ml de HCl 1 N al que se le va adicionando NaOH 1 N (en todos los casos se adiciona lo indicado sobre los 100 ml de HCl 1 N)

Para la adición de 50 ml de NaOH N:

Volumen total = 150 ml
50 ml de HCl sin neutralizar

$$\therefore [H^+] = V * N = (50/150) * 1 = 3,33 * 10^{-1} M \quad y \quad \boxed{pH = 0,48}$$

Para la adición de 90 ml de NaOH N:

Volumen total = 190 ml
10 ml de HCl sin neutralizar

$$\therefore [H^+] = V * N = (10/190) * 1 = 5,27 * 10^{-2} M \quad y \quad \boxed{pH = 1,3}$$

Para la adición de 99 ml de NaOH N:

Volumen total = 199 ml
1 ml de HCl sin neutralizar

$$\therefore [H^+] = V * N = (1/199) * 1 = 5,03 * 10^{-3} M \quad y \quad \boxed{pH = 2,3}$$

Para la adición de 99,9 ml de NaOH N:

Volumen total = 199 ml
1 ml de HCl sin neutralizar

$$\therefore [H^+] = V * N = (0,1/199,9) * 1 = 5,01 * 10^{-4} M \quad y \quad \boxed{pH = 3,3}$$

Si adicionamos 2 gotas más sobre el los 99,99 ml de NaOH N, llegaremos a los 100 ml (ya que el volumen de una gota es 0,05 ml), de manera que:

$$[H^+] = \frac{0}{200} * 1 = 0 \quad \text{pero como es solución acuosa, será: } [H^+] = (K_w)^{1/2} = 10^{-7} M$$

$$y \quad \boxed{pH = 7}$$

Habiendo llegado así a neutralizar todo el ácido, es decir, al punto de equivalencia (en este caso, pH = 7)

Si sobre el punto de equivalencia adicionamos 0,1 ml de NaOH N, tendremos:

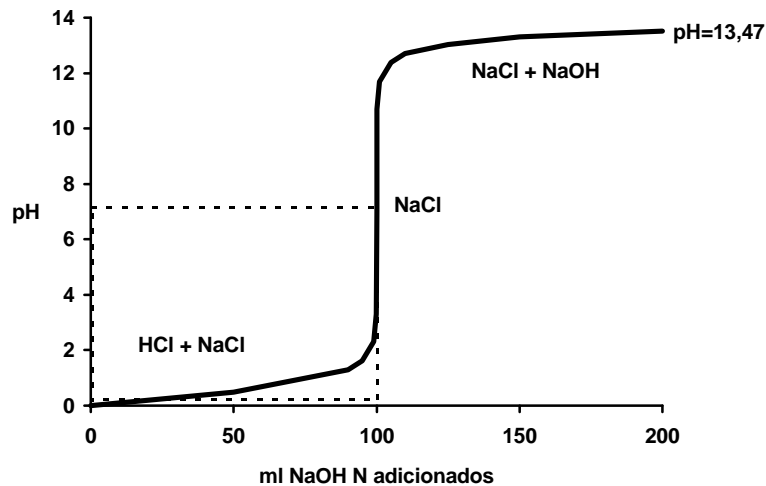
$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1}{200,1} * 1 = 5 * 10^{-4} \text{ M} \quad \text{y} \quad \text{pOH} = 3,3 \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH} = 10,7}$$

Si ahora sobre el punto de equivalencia adicionamos 100 ml de NaOH N, tendremos:

$$[\text{OH}^-] = \frac{100}{300} * 1 = 0,3 \text{ M} \quad \text{y} \quad \text{pOH} = 0,53 \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH} = 13,47}$$

Resultado así la gráfica siguiente (figura 6):

FIGURA 6: Valoración de HCl 1 N con NaOH 1N



Como vemos, durante la titulación, el pH aumenta lentamente, pero luego del agregado de 99,9 ml de NaOH 1 N, el pH de la solución pasa de 3,3 a 10,7 con el agregado de 100,1 ml de NaOH 1 N, es decir, la variación del pH de la solución en las proximidades del punto de equivalencia es muy rápida.

28) Si construimos una curva similar para soluciones de HCl y NaOH 0,1 N y 0,01 N, resultará:

Sobre 100 ml de HCl 0,1 N:

Inicio de la valoración, pH = 1

Para la adición de 50 ml de NaOH 0,1 N:

$$\therefore [\text{H}^+] = V * N = (50/150) * 0,1 = 3,33 * 10^{-2} \text{ M} \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH} = 1,48}$$

Para la adición de 99,9 ml de NaOH 0,1N:

$$\therefore [\text{H}^+] = V * N = (0,1/199,9) * 0,1 = 5 * 10^{-5} \text{ M} \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH} = 4,3}$$

Para la adición de 100,1 ml de NaOH 0,1N:

$$\therefore [\text{OH}^-] = 5 * 10^{-5} \text{ M} \quad \text{y} \quad \text{pOH} = 4,3 \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH} = 9,7}$$

Sobre 100 ml de HCl 0,01 N:

Inicio de la valoración, pH = 2

Para la adición de 50 ml de NaOH 0,01 N:

$$\therefore [\text{H}^+] = V * N = (50/150) * 0,01 = 3,33 * 10^{-3} \text{ M} \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH} = 2,48}$$

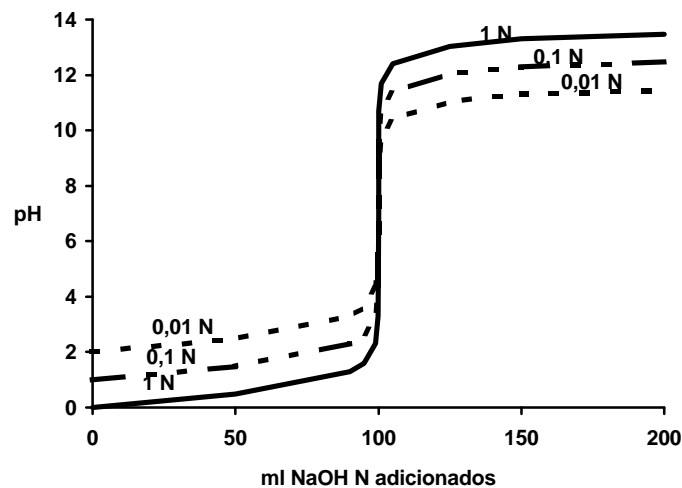
Para la adición de 99,9 ml de NaOH 0,01N:

$$\therefore [\text{H}^+] = V * N = (0,1/199,9) * 0,01 = 5 * 10^{-6} \text{ M} \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH} = 5,3}$$

Para la adición de 100,1 ml de NaOH N:

$$\therefore [\text{OH}^-] = 5 * 10^{-6} \text{ M} \quad \text{y} \quad \text{pOH} = 5,3 \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH} = 8,7}$$

FIGURA 7: Valoración de HCl con NaOH



Es muy importante conocer el pH del punto de equivalencia y la variación del pH en función del agregado de solución en las proximidades del punto de equivalencia, esta variación brusca del pH en las cercanías del punto de equivalencia es la que permite utilizar este procedimiento en Química Analítica, ya que experimentalmente se detecta el punto de equivalencia con un indicador ácido - base que vire en esa zona (cambiando de color). Así *cuando mayor es el rango de pH que abarca*, indica que la reacción posee mayor constante de equilibrio, y por tanto

mayor es la completitud de la reacción química de neutralización y también brinda la posibilidad de utilizar más cantidad de indicadores (que viren en esa zona), como así también brinda la posibilidad de que el indicador vire completamente en la zona correspondiente. Así que, mediante las curvas de neutralización podemos ver la posibilidad de que la reacción se manifieste correctamente e indicamos el indicador que se puede utilizar para su detección.

Para soluciones *normales*, se ve por la gráfica, que podemos utilizar cualquier indicador, cuya zona de viraje se encuentre entre $\text{pH}=3,3$ y $10,7$. Para soluciones $0,1\text{ N}$ el rango de variación de pH en las proximidades del punto de equivalencia disminuye, así que deberán usarse indicadores cuya zona de viraje se encuentre entre $4,3$ y $9,7$. Para soluciones $0,01\text{ N}$, el rango de variación de pH es aún menor, entre $5,3$ y $8,7$. Es decir, que en soluciones más concentradas, el rango de pH que abarca el punto de equivalencia y sus alrededores es mayor.

Consultando un cuadro de indicadores con sus valores de pH de viraje, podemos decir que los más apropiados en el caso de ácido fuerte - base fuerte son:

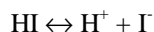
- Timolftaleína
- Rojo de fenol
- Azul de bromotimol
- Rojo de metilo
- Naranja de metilo (heliantina)

Pero si se trabaja con soluciones $0,01\text{ N}$, cuya zona de viraje de los indicadores utilizables es más limitada, por ejemplo, si elegimos la heliantina tendremos un error considerable, ya que ésta vira entre $3,3$ y $4,3$ y para soluciones $0,01\text{ N}$ la zona de viraje vimos que coincide con pH entre $5,4$ y $8,3$. Si las soluciones contienen dióxido de carbono (proveniente de pequeñas cantidades de carbonato del NaOH y/o de la atmósfera), este dióxido de carbono estará en equilibrio con ácido carbónico, que actúa como ácido débil. Esto motiva un pequeño error cuando se emplean indicadores cuya zona de viraje se encuentra a pH mayores de 5 , por ejemplo, fenolftaleína y timolftaleína.

Muchos indicadores que viran en la zona ácida como la heliantina y el rojo de metilo, no son afectados por el ácido carbónico, encontrándose un error por lo mencionado al utilizar fenolftaleína, se comete un error del $0,1\%$ (Kolthoff) con respecto al uso de la heliantina. Para eliminar el error debido a la presencia de dióxido de carbono se elige un indicador que su viraje se encuentre debajo de $\text{pH} = 5$, o la solución aún ácida se hace hervir para eliminar el dióxido de carbono. Esto tiene especial importancia cuando se titulan soluciones diluídas, por ejemplo $0,01\text{ N}$.

Por todo lo expuesto es que podemos considerar como indicador ideal al rojo de metilo (viraje $4,1$ a $6,1$).

Por *teoría de indicadores* sabemos que para un indicador ácido:



Es decir, al cambiar la estructura, cambia el color, la estructura depende de la $[\text{H}^+]$, de modo que en este caso tenemos:

HI : forma no disociada, color ácido, lo indicamos como $[\text{HI}]_A$

I^- : forma disociada color básico, lo indicamos $[\text{I}^-]_B$

Siendo:



Como ya se dijo, generalmente los indicadores ácido - base son ácidos o bases débiles, así que en este caso será:

$$K = \frac{[H^+][I]_B}{[HI]_A} \quad \therefore \frac{[H^+]}{K} = \frac{[HI]_A}{[I]_B} \quad \text{y} \quad [H^+] = K \frac{[HI]_A}{[I]_B}$$

Para observar experimentalmente el cambio de color, se toma:

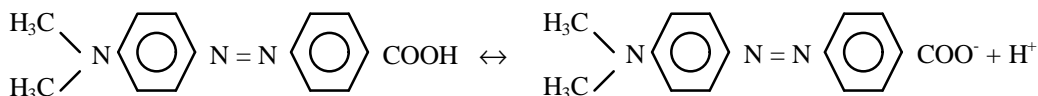
si $[HI]_A$ es 10 veces mayor (ó más) que $[I]_A$ se ve el color A

O sea: $[H^+] = K * 10$ ó mayor
 $pH = pK - 1$ ó menor] se ve el color A

$[H^+] = K * 0,1$ ó menor
 $pH = pK - 1$ ó mayor] se ve el color B

Si aplicamos esta teoría al indicador elegido anteriormente, tendremos:

ROJO DE METILO: $pH = 4,1$ amarillo
 $pH = 6,1$ rojo



Color ácido : ROJO

Color básico : AMARILLO

$$K = 8 * 10^{-6} \quad \therefore \frac{[H^+]}{K} = \frac{[HI]_A}{[I]_B} \quad \begin{matrix} \text{ROJO} \\ \text{AMARILLO} \end{matrix}$$

30) Comprobar que a $pH = 4,1$ se observa el color ácido y a $6,1$ el básico.

$$\text{a } pH = 4,1 \text{ es: } [H^+] = 10^{-4,1} = 8 * 10^{-5} \text{ M} \quad \therefore \frac{[HI]_A}{[I]_B} = \frac{8 * 10^{-5}}{8 * 10^{-6}} = 10$$

$$\text{a } pH = 6,1 \text{ es: } [H^+] = 10^{-6,1} = 8 * 10^{-7} \text{ M} \quad \therefore \frac{[HI]_A}{[I]_B} = \frac{8 * 10^{-7}}{8 * 10^{-6}} = 0,1$$

Un criterio similar se aplica en indicadores básicos.

ACIDO DÉBIL + BASE FUERTE

CURVA DE VALORACIÓN:

Tomamos como ejemplo al ácido acético, que es un ácido débil típico, y como base fuerte, el NaOH, llamando K_a a la constante de equilibrio del ácido.

Si tenemos 100 ml de HAc 0,1 N, corresponde un pH (como vimos) de 2,88. Si lo titulamos con NaOH 0,1 N, a medida que se vaya adicionando éste, se formará acetato de sodio (sal) y ácido sin neutralizar; hasta que al neutralizar todo el ácido estequiométricamente tendremos la especie acetato sódico (NaAc) pura y con cualquier adición ulterior de NaOH, corresponderá una mezcla de sal pura más el hidróxido.

31) Si a 100 ml de HAc 0,1 N le adicionamos 50 ml de NaOH 0,1 N será:

$$[\text{HAc}] = (50/150) * 0,1 = 0,03 \text{ M}$$
$$[\text{NaAc}] = (50/150) * 0,1 = 0,03 \text{ M}$$

$$[\text{ÁCIDO}] = [\text{SAL}] \therefore [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{ÁCIDO}]}{[\text{SAL}]} \therefore [\text{H}^+] = K_a \text{ y } \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a = 4,75}$$

$$K_a \text{ del ácido acético} = 1,75 * 10^{-5}$$

Es decir, al neutralizar la mitad del ácido, le corresponde una solución buffer con la máxima capacidad reguladora.

Si a los 100 ml de HAc 0,1 N le adicionamos 100 ml de NaOH 0,1 N:

Llegaremos al punto de equivalencia teórico (PET) .

Aquí ya no tenemos una relación de ácido sin neutralizar - sal, es decir, la $[\text{H}^+]$ se calculará por hidrólisis, ya que tendremos sal pura, para el acetato de sodio, por hidrólisis dará reacción alcalina, siendo:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C, \quad C_{\text{NaAc}} = (100/200) * 0,1 = 0,05 \text{ M}$$

$$\boxed{\text{pH} = 7 + 2,37 + \frac{1}{2}(-1,3)} = \boxed{8,72}$$

Después del punto de equivalencia, adicionamos 1 ml de NaOH 0,1 N, quedando:

$$[\text{OH}^-] = (1/201) * 0,1 = 4,9 * 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 3,31 \quad ; \quad \boxed{\text{pH} = 10,69}$$

Si después del punto de equivalencia adicionamos 100 ml de NaOH 0,1 N, será:

$$[\text{OH}^-] = (100/300) * 0,1 = 3,3 * 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 1,48 \quad ; \quad \boxed{\text{pH} = 12,52}$$

ELECCIÓN DEL INDICADOR:

32) Tomando un error del 0,1 %, debemos considerar 0,1 % antes y después del punto de equivalencia teórico, así que:

0,1 % antes: Aquí el 99,9 % del ácido se ha convertido en sal, y el 0,1 % ha quedado como ácido sin neutralizar, el cálculo de la $[H^+]$ se podrá efectuar como venimos haciendo, o sea:

$$[H^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} * (0,1/99,9) = 1,75 \cdot 10^{-8} \text{ M} \rightarrow \boxed{\text{pH} = 7,76}$$

No aplicamos la ecuación completa para simplificar los cálculos

O podríamos escribir, que la razón ácido acético - acetato, sería:

$$1/999 = 0,1/99,9 \approx 1/1000 \therefore [H^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} * (1/1000) = 1,75 \cdot 10^{-8} \text{ M} \rightarrow \boxed{\text{pH} = 7,76}$$

El ERROR está dado por el ácido que quedó sin neutralizar en el sistema, o sea que:

$$\boxed{\text{ERROR \%}} = \frac{\text{ACIDO}}{\text{SAL}} \cdot 100 = 100 (1/1000) = \boxed{0,1 \%}$$

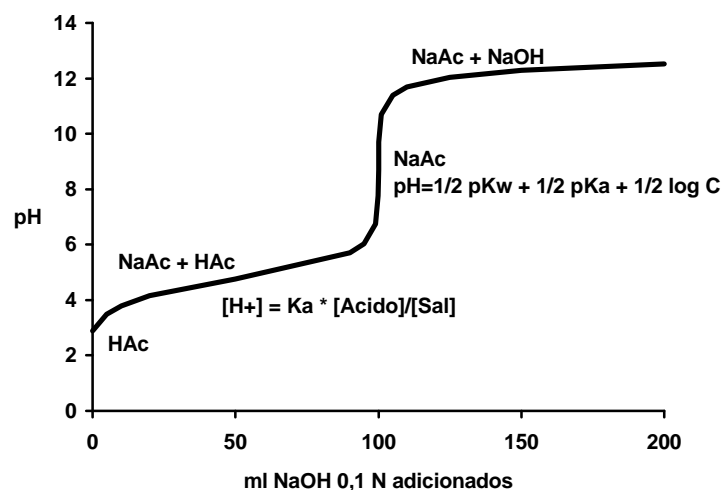
0,1 % después: Aquí corresponderá 0,1 ml de NaOH 0,1 N sobre el punto de equivalencia teórico, o sea:

$$[OH^-] = (0,1/200,1) * 0,1 = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 4,31 \quad ; \quad \boxed{\text{pH} = 9,70}$$

En volumetría ácido - base, un error del 0,1 % es aceptable, por tanto, debemos usar indicadores que viren, entre pH = 7,76 y pH = 9,70 como pueden ser, rojo fenol y fenolftaleína.

Luego de estos cálculos, se obtiene la curva de neutralización correspondiente, para 100 ml de HAc 0,1 N con NaOH 0,1 N (Figura 8).

FIGURA 8: Valoración de Ácido Acético con NaOH 0,1 N



MAGNITUD DEL ERROR DE VALORACIÓN CON EL USO DE UN INDICADOR INADECUADO

33) Supongamos que en la valoración tratada, HAc + NaOH, se emplea como indicador el ROJO DE CLOROFENOL, para detectar experimentalmente el punto final de equivalencia.

Este indicador cambia de amarillo a rojo a pH = 6,4

Nos preguntamos, qué error se comete si aceptamos que el punto final de equivalencia se halla en pH = 6,4. Como sabemos, el punto de equivalencia teórico se encuentra en pH = 8,72, por tanto al llegar el pH a 6,4 quedará aún ácido sin valorar.

Calculamos la relación ácido-sal, tendremos entonces:

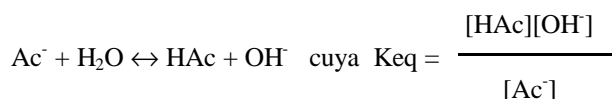
$$\frac{[\text{SAL}]}{[\text{ÁCIDO}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \quad \backslash \quad \frac{[\text{SAL}]}{[\text{ÁCIDO}]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-7}} = 44$$

$$\boxed{\text{ERROR \%} = \frac{[\text{ÁCIDO}]}{[\text{SAL}]} * 100 = \frac{1}{44} * 100 = 2,2 \%}$$

Correspondiendo a un error considerable.

34) El error de valoración en el punto de equivalencia teórico:

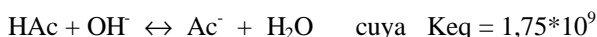
La reacción de hidrólisis del NaAc se puede escribir:



Si multiplicamos y dividimos por $[\text{H}^+]$ tendremos:

$$K_{eq} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

Por tanto, si consideramos la constante de equilibrio de la reacción de valoración del ácido acético con el hidróxido de sodio, será:



La reacción de valoración tiene una fuerza motriz y transcurre en forma bien definida hacia la derecha, aunque menos que una reacción ácido fuerte - base fuerte, que posee una $K_{eq} = 10^{14}$. Así pues, resulta, el rango de variación de pH en el punto de equivalencia 0,1% antes y después, *menor* para ácidos débiles con bases fuerte, y en general cuando intervienen sustancias débiles, que cuando intervienen sustancias fuertes, por ello, siempre debe buscarse de hacer intervenir sustancias fuertes, en las valoraciones, así el rango de pH en el punto de equivalencia es mayor.

Por los cálculos anteriores hemos establecido que en la valoración ácido-base fuerte el pH = 8,72 corresponde al punto de equivalencia teórico. Podemos preguntarnos entonces, si se logra detectar experimentalmente este pH ¿se obtiene algún error?

Veamos qué sucede:

El hecho de que la reacción de valoración tenga una $K_{eq} = 1,75 \cdot 10^9$, es decir, que se presenta una buena conversión de ácido a sal, no indica que la conversión fuera del 100%, es decir, que:

$$\frac{[SAL]}{[ÁCIDO]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,90 \cdot 10^{-9}} = 9210$$

\uparrow
 $pH = 8,72$

O sea, que en el punto de equivalencia teórico, queda sin valorar 1/9210 del ácido original.

$$\text{ERROR \%} = (1/9210) \cdot 100 \approx 100 (1/10000) = 0,01 \% \quad \text{ERROR ÍNFIMO}$$

El supuesto de que todo es el ácido acético es valorado en el punto de equivalencia teórico es extraordinariamente bueno.

35) Vimos que el indicador rojo de clorofenol vira a $pH = 6,4$ o sea bastante antes del punto de equivalencia teórico, otra elección, inapropiada sería el uso de la timolftaleína, que cambia de incoloro a azul, a $pH = 10,6$; valor que está considerablemente pasado del punto de equivalencia (8,72).

Aquí el error de valoración lo calculamos teniendo en cuenta el volumen de valorante (NaOH) necesario para aumentar el pH de 8,72 a 10,6. Así que:

$$\text{Para } pH = 10,6 \text{ es } pOH = 3,4 \text{ y } [OH^-] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

¿Qué volumen de NaOH 0,1 N necesitamos después del punto de equivalencia ($pH = 8,72$) para alcanzar una $[OH^-] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$?

En la construcción de la curva de neutralización habíamos partido de 100 ml de HAc 0,1 N y con 100 ml de NaOH 0,1 N llegamos a $pH = 8,72$ (Punto de equivalencia), el volumen total es 200 ml, pero si tenemos una $[OH^-]$ tal que sea igual a $3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, será:

$$[OH^-] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M} = \frac{V}{V_{\text{total}}} \cdot 0,1 = \frac{V}{200 + V} \cdot 0,1$$

Despejando V (ml) de esta ecuación, se obtiene: $V = 0,8 \text{ ml}$; así que:

$$[OH^-] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M} = (0,8/200,8) \cdot 0,1$$

Este resultado revela que, para llegar al viraje de la timolftaleína, se necesitará un exceso de 0,8 ml del valorante, en este caso NaOH 0,1 N, o sea, en total, un volumen de 100,8 ml.

Como el volumen teórico de valorante es 100 ml para llegar al punto de equivalencia ($pH=8,72$), el error de valoración en este caso, será:

$$\text{ERROR \%} = (0,8/100) \cdot 100 = 0,8 \%$$

LA FENOLFTALEÍNA ES EL INDICADOR ADOPTADO CASI UNIVERSALMENTE PARA ESTA VALORACIÓN.

Podemos decir entonces, como conclusión general, que a medida que disminuye la constante de ionización disminuye grandemente el tamaño y la netitud de la quebradura de pH en la vecindad del punto de equivalencia. La mayoría de los indicadores ácido - base cambian de color en un intervalo de pH de dos unidades, que hacen que, en general, los ácidos más débiles puedan valorarse (con base fuerte, por supuesto) satisfactoriamente si poseen K_a de hasta 10^{-6} o 10^{-7} .

También se tendrá en cuenta que las concentraciones del ácido débil y de la base fuerte valorante pueden influir también en la netitud de la quebradura de pH.

BASE DÉBIL - ÁCIDO FUERTE

36) Podemos tomar la titulación de 100 ml de amoníaco 0,1 N de $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$, con ácido fuerte HCl 0,1 N.

Para el NH_4OH puro 0,1 N, es:

$$[\text{OH}^-] = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH} = 11,13}$$

A los 100 ml de NH_4OH le adicionamos 20 ml de HCl 0,1 N, será:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{BASE}]}{[\text{SAL}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (0,066/0,016) = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \quad \text{pOH}=4,16 \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pH}=9,9}$$

Si a los 100 ml de NH_4OH 0,1 N le adicionamos 100 ml de HCl 0,1 N, habremos neutralizado toda la base, y el pH corresponderá al punto de equivalencia teórico, el pH se calcula teniendo en cuenta que todo está como sal, es decir, NH_4Cl , que, por hidrólisis, corresponde:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C \quad ; \quad \text{donde } C = (100/200) \cdot 0,1 = 0,05 \text{ M}$$

$$\boxed{\text{pH} = 7 - 2,37 - \frac{1}{2}(2 - 1,30) = 5,28}$$

El indicador ideal será el *rojo de metilo*.

Aquí están invertidos los papeles del ácido y de la base, con respecto a la neutralización de ácidos débiles con bases fuertes.

El punto de equivalencia es ácido (por hidrólisis), si se continúa la valoración después del punto de equivalencia teórico, la mezcla corresponderá a $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$ y al efectuar los cálculos, resulta la gráfica de la figura 9:

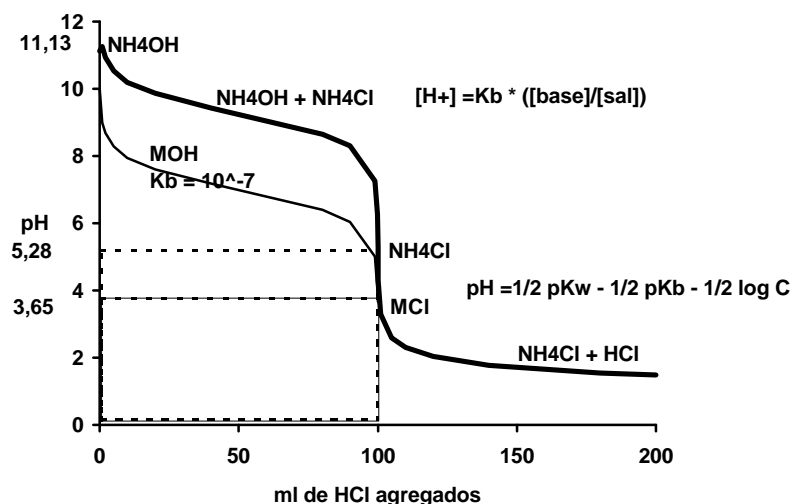
Están también incluidos los resultados correspondientes a la titulación de 100 ml de una solución 0,1 N de una base MOH más débil, de $K_b=10^{-7}$; observándose la disminución en este último caso, de la zona de variación del pH, haciéndose cada vez más difícil detectar el punto de equivalencia a medida que disminuye K_b .

El error en esta valoración, cometido al elegir un indicador inadecuado es similar al caso anterior, es decir, de ácidos débiles-bases fuertes.

Pero invirtiéndose el orden, es decir, con un indicador que vire en pH más ácido que el correspondiente al pH del punto de equivalencia, se calculará el error, teniendo en cuenta la cantidad de ácido empleada para llegar del pH del PET al pH de viraje del indicador empleado.

Y si se elige un indicador cuyo pH de viraje es más alcalino que el pH del PET, el error se calcula teniendo en cuenta la base que ha quedado sin neutralizar con respecto a la sal formada.

FIGURA 9: VALORACIÓN DE UNA BASE DÉBIL, NH₄OH, CON ÁCIDO FUERTE, HCl



ÁCIDOS DÉBILES + BASES DÉBILES (Y VICEVERSA)

Como ejemplo podemos tomar HAc 0,1 N ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) con NH₄OH 0,1 N ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$). El pH de la solución en el punto de equivalencia está dado por la ecuación:

$$pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}pK_b$$

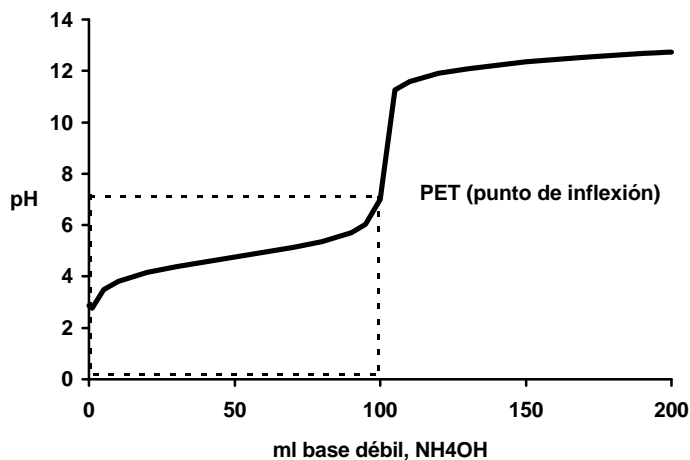
Obtenida al considerar fenómenos de hidrólisis (no desarrollados en este curso)

37) Para este caso será: $pH = 7 + 2,37 - 2,37 = 7$. Es decir, el pH en el punto de equivalencia es independiente de la concentración de sal formada, sólo depende del valor de las constantes de equilibrio del ácido y la base débiles que se tratan.

Estas titulaciones carecen de valor en Química Analítica, pues al construir la curva correspondiente se obtiene una inflexión muy poco pronunciada, lo que indica la dificultad de detectar experimentalmente este punto con un indicador ácido - base, no obteniéndose un punto final o viraje nítido (ver figura 10).

A veces se suele disponer de un indicador mezcla (mixto), en este caso puede ser rojo neutro-azul de metileno, cuyo viraje implica una zona muy estrecha de pH, pasa de la zona alcalina con color azul violeta, a la ácida a un pH próximo a 7 con color verde. De todos modos siempre que sea posible es preferible evitar las titulaciones en que el ácido y la base sean débiles.

FIGURA 10: VALORACIÓN DE NH₄OH CON HAc



VALORACIÓN SIMULTÁNEA O SUCESIVA DE ÁCIDOS Y BASES:

Se suelen presentar a menudo situaciones en que están presentes dos o más especies ácidas o básicas en la misma solución.

Para poder determinar cuáles son los componentes de una mezcla de ácidos y en qué proporciones se hallan presentes, tiene especial interés la diferencia en las fuerzas ácidas de cada especie.

Si se tuviera una *MEZCLA DE DOS ÁCIDOS FUERTES*, como HCl y HClO₄, sería imposible distinguirlos en medio acuoso, porque ambos ácidos se encuentran completamente ionizados y actúan de manera idéntica como portadores de protones. Estos ácidos se pueden separar perfectamente, utilizando un disolvente no acuoso, esto teniendo en cuenta las fuerzas ácidas respectivas.

Si tenemos dos *ÁCIDOS DÉBILES CON CONSTANTES DE IONIZACIÓN IDÉNTICAS*, también se comportarán de forma similar como fuentes de protones, no pudiéndose analizar la mezcla en cuanto al contenido de cada uno de los ácidos, de acuerdo a la fuente de protones en volumetría ácido-base en medio acuoso.

Si tenemos una mezcla de un *ÁCIDO DÉBIL Y UN ÁCIDO FUERTE o DOS ÁCIDOS DÉBILES DE DISTINTA FUERZA*, la más fuerte de las dos especies acídicas se valoraría primero, el grado por el cual la reacción del ácido más fuerte se completa antes que el segundo ácido empiece a reaccionar, está determinado por las fuerzas relativas de los dos ácidos.

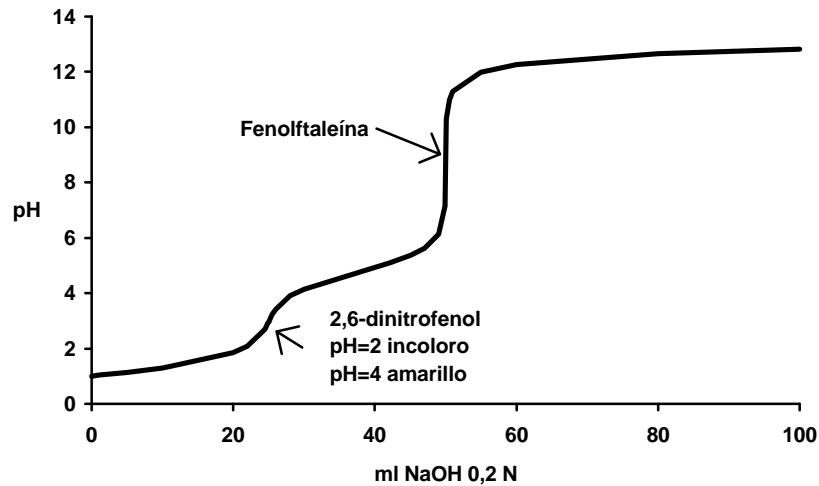
Si esta fuerza es muy distinta de un ácido a otro, la curva de valoración exhibirá dos quebraduras de pH distintas. Examinaremos la *VALORACIÓN DE UNA MEZCLA DE HCl y HAc, CON NaOH*.

En la figura 11 representamos la gráfica correspondiente a la valoración de 50 ml de una solución 0,1 M de HCl y 0,1 M de HAc con NaOH 0,2 N.

Se observa una quebradura en pH = 3 y otra en pH = 9 aproximadamente. La primera parte de la curva representa la valoración del HCl y la segunda la del HAc. Es lógico suponer que durante la primera etapa sólo se encontraba presente el HCl, ya que éste reprime eficazmente la

ionización del HAc. La localización del primer punto de equivalencia puede efectuarse con un indicador que cambie al color de su forma básica a $\text{pH} = 3$. El segundo punto se detecta con fenolftaleína.

FIGURA 11: VALORACIÓN DE UNA MEZCLA DE HCl y HAc CON NaOH

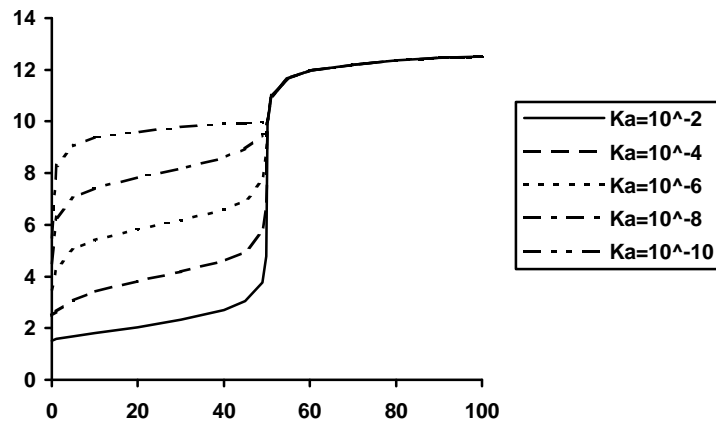


CURVAS DE VALORACIÓN PARA MEZCLAS DE ÁCIDOS DÉBILES EN DISTINTO GRADO CON BASE FUERTE

Para cada curva de valoración se titulan 50 ml de los correspondientes ácidos débiles (50 ml de cada uno) con NaOH 0,1 N.

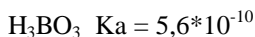
Obsérvese la incidencia de las constantes de ionización de los ácidos débiles sobre la forma y la posición de las curvas, como así también la disminución de la posibilidad de detectar experimentalmente a los ácidos a medida que son más débiles, aunque el valorante sea una base fuerte (figura 12).

FIGURA 12: ÁCIDOS DÉBILES + BASE FUERTE

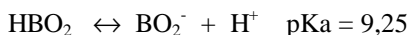


En ácidos tan débiles como los que presentan $K_a = 10^{-10}$ es imposible detectar el punto de equivalencia con NaOH.

VALORACIÓN DE ÁCIDO BÓRICO:

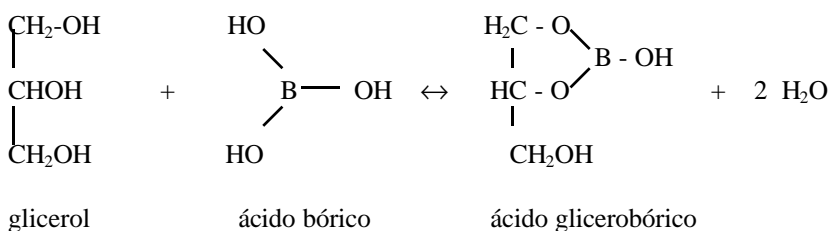


Por lo explicado más arriba este ácido no se puede valorar directamente con NaOH. En solución acuosa funciona como ácido monobásico (ácido metabórico).

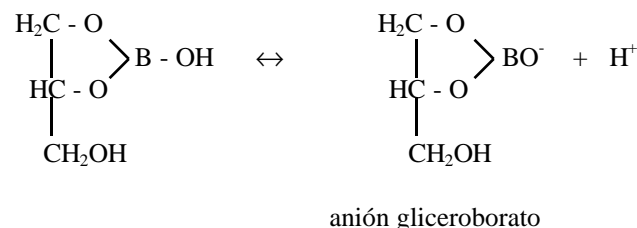


Pero la formación de complejos con el BO_2^- desplaza el equilibrio hacia la derecha, aumentando la constante de ionización, haciéndose posible así la titulación, estos complejos son poco estables, por ello deberá agregarse un ligero exceso de complejante. Las sustancias polihidroxiladas como la glucosa o la glicerina (glicerol, solución neutra), son capaces de transformar el ácido bórico en ácido fuerte.

La glicerina forma el ácido glicerobórico que actúa como un ácido relativamente fuerte y que permite que sea titulado con exactitud usando NaOH, teniendo lugar la siguiente reacción:



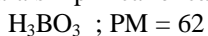
Este ácido glicerobórico se disocia según:



Como vemos con este recurso se puede liberar completamente uno de los protones del ácido bórico por lo tanto, en el análisis volumétrico el ácido bórico actuaría como monobásico y en la valoración con hidróxido sódico, indicador fenolftaleína, se neutralizará exactamente el referido hidrógeno, dando:



Como la molécula de ácido glicerobórico contiene una molécula de ácido bórico, usamos ésta para simplificar el cálculo, pero teniendo en cuenta un solo protón.



$$\therefore 40 \text{ g de NaOH} \equiv 1000 \text{ ml de solución N} \equiv 62 \text{ g de H}_3\text{BO}_3$$

$$1 \text{ ml (1 mEq) } \equiv 0,062 \text{ g de H}_3\text{BO}_3$$

En lugar de la glicerina se puede usar manitol para transformar el ácido bórico en un ácido más fuerte.

En la figura 13 vemos la curva de titulación correspondiente al ácido bórico 0,1 M solo y en presencia de glicerol 1 M (curva 1), 10 M (curva 2) y de manitol 1 M (curva 3); con valorante hidróxido de sodio 0,1 N. Si se tiene ácido bórico en presencia de una mezcla de BORATO, se titula primero el borato por acidimetría de la base BO_2^- ; el pH del punto de equivalencia es 5, el intervalo de viraje entre 4 y 6, como indicador se usa rojo de metilo. Se adiciona en seguida un polialcohol y se dosa el ácido bórico total en presencia de indicador fenolftaleína.

FIGURA 13: VALORACIÓN DE ÁCIDO BÓRICO SOLO Y EN PRESENCIA DE GLICEROL Y MANITOL.

Recordemos:

$$V \text{ (ml)} * N \text{ (n}^\circ \text{ mEq / ml)} = \text{n}^\circ \text{ mEq}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{n}^\circ \text{ mEq} * \text{mEq (g/mEq)} & = & V \text{ (ml)} * N \text{ (n}^\circ \text{ mEq /ml)} * \text{mEq (g /mEq)} & = & \text{n}^\circ \text{ gramos (g)} \\ \text{conocido} & \times & \text{conocido} & \times & \end{array}$$

$$V * N * \text{mEq} * 1000 / V_m = \text{g/litro} , \text{ sustancia incógnita , x}$$

$$V * N * \text{mEq} = \text{gramos}$$

$$V * N * \text{mEq} * 100 / G_m = \% , \text{ sust. desconocida , x}$$

$$f \text{ volumétrico} = f = \text{Volumen teórico} / \text{Volumen real}$$

ANÁLISIS DE UN ÁCIDO BÓRICO:

38) Si al pesar exactamente 0,1 g de H_3BO_3 , se disuelve en 200 ml de agua destilada (hervida y enfriada) se adicionan gotas de fenolftaleína (para comprobar la neutralidad de la glicerina, de lo contrario agregar gotas de NaOH hasta neutralidad) la acidez de la glicerina ya que suele tener cierta acidez, en caso de que la fenolftaleína dé incolora, adicionarle NaOH hasta apenas rosado, y una vez adicionada la glicerina neutra agitando se titula con NaOH 0,1 N $f=1,070$, gastándose 14,7 ml del hidróxido.

Calcular el % p/p del ácido bórico.

$$\%p/p \text{ } H_3BO_3 = V \cdot N \cdot f \cdot mEq \cdot 100 / Gm$$

$$= 14,7 \cdot 0,1 \cdot 1,070 \cdot 0,062 \cdot 100 / 0,1 = 97,50 \%$$

Se trata de un ácido bórico comercial, ya que el refinado presenta un mínimo de 99% de pureza.