



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CONTRIBUCIONES TEÓRICAS AL CONCEPTO
DE CAPACIDAD BUFFER CONSIDERANDO
ESPECIES INSOLUBLES Y ESPECIES
POLINUCLEARES EN EL SISTEMA

Tesis que presenta
Norma Rodríguez Laguna
Para la obtención del grado de
Doctora en Ciencias (Química)

Asesor: Dr. Alberto Rojas Hernández

México, D. F., Enero de 2015.

Jurado Asignado

| | |
|-------------------|---------------------------------------|
| Presidente | DR. ANDRÉS HERNÁNDEZ ARANA |
| Secretario | DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ |
| Vocal | DRA. MARÍA DEL ROSARIO MOYA HERNÁNDEZ |
| Vocal | DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVÉ |
| Vocal | DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ |

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por estar siempre conmigo, por escucharme, cuidarme y conceder mis ruegos; por guiar mi camino y permitirme llegar a esta altura de mi camino. A la Virgen de Guadalupe, por no apartar su mirada de mí. Gracias por amarme tanto.

A mis Padres, Abel y Rita, por todo su inmenso amor hacia mí, por todos sus cuidados y sus sabios consejos. Por apoyarme y estar conmigo siempre. Por enseñarme los buenos valores como persona, por hacerme muy feliz y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Los amo.

A mi Beto, el amor de mi vida, porque al compartir su vida conmigo hace que la mía sea mucho más feliz, por amarme de una forma tan extraordinaria, por todos sus ánimos, sus consejos y su gran apoyo para terminar este trabajo.

A mis hermanos Rosy, Javier, Maru, Irma y Rocío por ser parte importante de mi vida, y por su amor y apoyo incondicional que siempre me brindan. A mis sobrinos Max, Fer, Toño, Carlos, Rodrigo, Javier, Sbeidy, Cesar, Fabi, Dany, Yose, Eve, Miguel, Ángel y Danielito por llenarme de alegrías y bendiciones.

Mi más profundo y sincero agradecimiento al Dr. Alberto Rojas Hernández por dirigir mis estudios de doctorado, por compartir sus conocimientos conmigo; por el tiempo y empeño invertido a mi trabajo y a mi formación. Además por la atención, paciencia y confianza depositada en mi persona.

A la Dra. María Teresa Ramírez Silva por sus sabios consejos y pláticas de reflexión que me ayudaron a ser una mejor persona, por el apoyo y la confianza que me brindó, y por la crítica valiosa que siempre hizo al evaluar mi trabajo.

A Luis, por brindarme una amistad sólida e incondicional y por su gran cariño hacia mí.

A mis compañeros del área de Química Analítica por horas de convivencia en el laboratorio y por la crítica a mi trabajo durante los seminarios. También agradezco a todos los profesores durante mis estudios de doctorado porque todos han aportado con un granito de arena a mi formación.

A los integrantes del jurado por la revisión de esta tesis, por sus observaciones y sugerencias, las cuales permitieron hacer una mejoría a este trabajo.

Finalmente, agradezco a la UAM-Iztapalapa por la labor formativa y las facilidades otorgadas durante el desarrollo de este trabajo. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado a través del apoyo financiero.

Norma Rodríguez Laguna

México D. F., México.

DEDICATORIAS

A mis Padres con inmenso amor: Abel y Rita.

A mi gran amor de mi vida, Beto. Y a mi razón de ser, mi bebita hermosa que está dentro de mí.

Con profundo amor a mis hermanos: Rosy, Javier, Maru, Irma, Rocío y Nelly[†].

A mis sobrinos.

Y a mi gran amigo Luis.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| SIMBOLOGÍA | 11 |
| RESUMEN | 15 |
| ABSTRACT | 18 |
| INTRODUCCIÓN | 20 |
| OBJETIVOS | 22 |
| Objetivo general | 22 |
| Objetivos particulares | 22 |
| CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES | 25 |
| CAPÍTULO 2. ESTUDIO DE CURVAS DE VALORACIÓN Y DE CAPACIDAD BUFFER DE MEZCLAS DE SISTEMAS POLIDONADORES EN SOLUCIÓN: pH=f(V) Y β_{dil} | 34 |
| 2.1 Introducción..... | 34 |
| 2.2 Modelo termodinámico: mezclas de especies de un sistema polidonador | 35 |
| 2.2.1 <i>Expresiones para curvas de valoración de mezclas de especies de un mismo sistema polidonador: V_b y V_a.....</i> | <i>35</i> |
| 2.2.2 <i>Expresiones para la primera derivada de la curva de valoración de mezclas de especies de un sistema polidonador: dpH/dV_b y $-dpH/dV_a$.....</i> | <i>40</i> |
| 2.2.3 <i>Expresiones generales de capacidad buffer con efecto de dilución de mezclas de especies de un sistema polidonador: $\beta_{dil,b}$ y $\beta_{dil,a}$.....</i> | <i>41</i> |

| | |
|--|-----------|
| 2.3 Aplicación del modelo variando la naturaleza del sistema polidonador | 42 |
| 2.3.1 <i>Sistemas polipróticos con valores de pK_a separados</i> | 43 |
| 2.3.2 <i>Sistemas polipróticos con valores de pK_a cercanos</i> | 47 |
| 2.4 Aplicación del modelo variando las especies de un sistema polidonador y sus concentraciones manteniendo la misma concentración total del sistema | 51 |
| 2.5 Aplicación del modelo analizando el efecto del tamaño y de la concentración del sistema buffer sobre β_{dil} | 55 |
| 2.6 Modelo termodinámico: mezclas de especies de varios sistemas polidonadores | 58 |
| 2.6.1 <i>Expresiones para curvas de valoración de mezclas de especies de varios sistemas polidonadores: V_b y V_a</i> | 58 |
| 2.6.2 <i>Expresiones para la primera derivada de la curva de valoración de mezclas de especies de varios sistemas polidonadores: dpH/dV_b y $-dpH/dV_a$</i> | 60 |
| 2.6.3 <i>Expresiones generales de capacidad buffer con efecto de dilución de mezclas de especies de varios sistemas polidonadores: $\beta_{dil,b}$ y $\beta_{dil,a}$</i> | 61 |
| 2.7 Aplicación del modelo ajustando datos experimentales del buffer de Britton-Robinson | 62 |
| | |
| CAPÍTULO 3. EFICACIA BUFFER DE UN SISTEMA BUFFER: ϵ | 66 |
| | |
| 3.1 Definición de eficacia buffer (ϵ) | 66 |
| | |
| 3.2 Aplicación de ϵ: concentración umbral del sistema buffer | 66 |
| 3.2.1 <i>Imposición del pH del sistema buffer sobre el agua y sus partículas ácida y básica</i> | 67 |
| 3.2.2 <i>Imposición del pH del sistema buffer sobre el sistema original</i> | 69 |
| | |
| 3.3 Aplicación de ϵ: volumen umbral del sistema buffer | 75 |
| | |
| CAPÍTULO 4. APLICACIÓN DEL MODELO PARA DETERMINAR DIFERENTES PROPIEDADES DE EQUILIBRIO CON SU COMPOSICIÓN QUÍMICA EN UNA VALORACIÓN ÁCIDO-BASE DE BRØNSTED | 79 |
| | |
| 4.1 Introducción | 79 |
| 4.1.1 <i>Conductimetría</i> | 79 |
| 4.1.2 <i>Espectrofotometría</i> | 84 |

| | |
|--|------------|
| 4.2 Aplicación del modelo para curvas conductimétricas | 87 |
| 4.2.1 Valoración conductimétrica de H_2SO_4 y 430 mL de agua con NaOH | 87 |
| 4.2.2 Valoración conductimétrica de H_2SO_4 y 20 mL de agua con NaOH | 91 |
| 4.2.3 Valoración conductimétrica de una mezcla de AcOH y $B(OH)_3$ con NaOH | 94 |
| 4.2.4 Valoración conductimétrica de una solución equimolar de Britton-Robinson con NaOH... | 98 |
| | |
| CAPÍTULO 5. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD BUFFER BAJO CONDICIONES DE SATURACIÓN | 104 |
| | |
| 5.1 Introducción..... | 104 |
| | |
| 5.2 Modelo termodinámico bajo condiciones saturadas en una especie de un sistema polidonador | 105 |
| 5.2.1 Expresiones para curvas de valoración de mezclas de especies de un mismo sistema polidonador bajo condiciones saturadas: V_b y V_a | 105 |
| 5.2.2 Expresiones para la primera derivada de la curva de valoración de mezclas de especies de un sistema polidonador bajo condiciones saturadas: dpH/dV_b y $-dpH/dV_a$ | 111 |
| 5.2.3 Expresiones generales de capacidad buffer con efecto de dilución de mezclas de especies de un sistema polidonador: $\beta_{dil.b}$ y $\beta_{dil.a}$ | 112 |
| 5.2.4 Expresión general de capacidad buffer sin dilución de mezclas de especies de un sistema polidonador: β | 113 |
| | |
| 5.3 Aplicación del modelo: Estudio del sistema 8-hidroxiquinoleína (oxina) | 113 |
| 5.3.1 Generalidades..... | 113 |
| 5.3.2 Estudio teórico y experimental de β_{dil} bajo condiciones no saturadas: H_2OXCl | 115 |
| 5.3.3 Estudio teórico y experimental de β_{dil} bajo condiciones saturadas: H_2OXCl | 117 |
| 5.3.4 Estudio teórico de β (sin dilución) bajo condiciones saturadas: H_2OXCl | 119 |
| | |
| CAPÍTULO 6. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD BUFFER CONSIDERANDO ESPECIES POLINUCLEARES | 123 |
| | |
| 6.1 Introducción..... | 123 |
| | |
| 6.2 Generalidades: Sistema de Cr(VI)..... | 123 |
| | |
| 6.3 Modelo termodinámico considerando únicamente especies mononucleares del sistema de Cr(VI): curvas de valoración, de su primera derivada y de capacidad buffer | 126 |

| | |
|--|------------|
| 6.4 Modelo termodinámico considerando las especies mononucleares y el dímero del sistema de Cr(VI)..... | 128 |
| 6.4.1 Expresión para la curva de valoración: V_b | 128 |
| 6.4.2 Expresión para la primera derivada de la curva de valoración: dpH/dV_b | 132 |
| 6.4.3 Expresiones de la capacidad buffer con efecto de dilución: $\beta_{dil b}$ | 133 |
| 6.5 Aplicación del modelo | 133 |
| | |
| CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS..... | 143 |
| | |
| APÉNDICE A. SIMULADORES DE CURVAS EN HOJAS DE CÁLCULO DE EXCEL: $f_j=f(\text{pH})$, $\text{pH}=f(V)$, $dpH/dV=f(V)$, $\beta_{dil}=f(\text{pH})$, $\varepsilon=f(\text{pH})$, $\kappa=f(V)$, ETC. | 149 |
| | |
| A.1 Simulador: modelo termodinámico para estudiar mezclas de especies de un sistema polidonor | 149 |
| A.1.1 Agregando base fuerte, MOH..... | 149 |
| A.1.2 Agregando ácido fuerte, HX..... | 152 |
| | |
| A.2 Simulador: modelo termodinámico para estudiar mezclas de especies de varios sistemas polidadores | 153 |
| A.2.1 Agregando base fuerte, MOH..... | 153 |
| A.2.2 Agregando ácido fuerte, HX..... | 155 |
| | |
| A.3 Simulador: Conductimetría | 156 |
| A.3.1 Agregando base fuerte, MOH..... | 156 |
| A.3.2 Agregando ácido fuerte, HX..... | 160 |
| | |
| A.4 Simulador: modelo termodinámico para estudiar mezclas de especies de un sistema polidonor bajo condiciones de saturación..... | 161 |
| A.4.1 Agregando base fuerte, MOH..... | 161 |
| | |
| A.5 Simulador: modelo termodinámico para estudiar el sistema de Cr(VI) considerando la especie dimérica $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 163 |
| A.5.1 Agregando base fuerte, MOH..... | 163 |
| | |
| APÉNDICE B. MÉTODO DE GASTON CHARLOT PARA EL ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA | 166 |

| | |
|--|------------|
| B.1 Valoración de una mezcla de ácido fosfórico y fosfato trisódico con hidróxido de potasio .. | 166 |
| B.2 Valoración de ácido cítrico con hidróxido de potasio | 177 |
| APÉNDICE C. CORRECCIÓN DEL pH EXPERIMENTAL | 186 |
| REFERENCIAS | 188 |

SIMBOLOGÍA

| | |
|-------------------|---|
| β | Capacidad buffer |
| β_{dil} | Capacidad buffer con efecto de dilución |
| V | Volumen agregado del valorante |
| V_a | Volumen agregado de ácido fuerte |
| V_b | Volumen agregado de base fuerte |
| V_o | Volumen inicial |
| C_b | Concentración de la base fuerte |
| C_a | Concentración del ácido fuerte |
| MOH | Representa a una base fuerte |
| HX | Representa a un ácido fuerte |
| $pH=f(V)$ | Curva de valoración de pH en función del volumen agregado |
| SB | Sistema buffer |
| SO | Sistema original |
| (SO+SB) | Mezcla entre el sistema original y el sistema buffer |
| C_{SB} | Concentración del Sistema Buffer |
| C_{SB}^o | Concentración inicial del sistema buffer |
| C_{SO}^o | Concentración inicial del sistema original |
| V_{SB} | Volumen del sistema buffer agregado al sistema original |
| V_{SO} | Volumen del sistema original |
| C_{OS}^{mez} | Concentración del sistema original en la mezcla |
| C_{SB}^{mez} | Concentración del sistema buffer en la mezcla |
| C_{mez} | Concentración de la mezcla, $C_{mez} = C_{SB}^{mez} + C_{OS}^{mez}$ |
| $C_{SB \min}$ | Concentración mínima del Sistema Buffer |
| β_j | Constantes de de formación global |
| $V_T = V_o + V_b$ | Volumen total durante el transcurso de una valoración |
| $\beta_{dil b}$ | Capacidad buffer con efecto de dilución agregando base fuerte |

| | |
|--|---|
| $\beta_{dil a}$ | Capacidad buffer con efecto de dilución agregando ácido fuerte |
| $\beta_{dil}=f(\text{pH})$ | Curva de capacidad buffer en función del pH |
| pK_a | $-\log$ de la constante de disociación ácida |
| pK_w | $-\log$ de la constante de la autoprotólisis del agua |
| M | Molaridad |
| L' | Sistema polidonador (o monodonador) con componente L. |
| Cit' | Sistema de citratos |
| PO_4' | Sistema de fosfatos |
| AcO' | Sistema de acetatos |
| BO_3' | Sistema de boratos |
| $[\text{L}']_T$ | Concentración total del componente L del sistema polidonador |
| $[\text{Cit}']_T$ | Concentración total del sistema de citratos |
| $[\text{PO}_4']_T$ | Concentración total del sistema de fosfatos |
| $[\text{AcO}']_T$ | Concentración total del sistema de acetatos |
| $[\text{BO}_3']_T$ | Concentración total del sistema de boratos |
| $[\text{L}_T]_{sat}$ | Concentración total del componente L del sistema polidonador en solución saturada |
| Lk | Componente k -ésimo en la mezcla |
| PE | Punto de Equivalencia |
| RV | Reacción de Valoración |
| RV1 | Primera reacción de valoración |
| RV2 | Segunda reacción de valoración |
| RV3 | Tercera reacción de valoración |
| PE1 | Primer punto de equivalencia |
| PE2 | Segundo punto de equivalencia |
| PE3 | Tercer punto de equivalencia |
| ε | Eficacia buffer |
| $\varepsilon=f(\text{pH})$ | Curvas de eficacia buffer en función del pH |
| $\varepsilon_{(\text{H}_2\text{O})}$ | Eficacia buffer del agua |
| $\varepsilon_{10(\text{H}_2\text{O})}$ | Eficacia buffer amplificada diez veces del agua |
| ε_{SB} | Eficacia buffer del sistema buffer |
| ε_{SO} | Eficacia buffer del sistema original |

| | |
|---------------------|---|
| ϵ_{10SO} | Eficacia buffer amplificada diez veces del sistema original |
| ϵ_{mez} | Eficacia buffer de la mezcla |
| acac' | Sistema de acetilacetona |
| CU_{SB} | Concentración umbral del sistema buffer |
| CU_{SB}^{mez} | Concentración umbral para los componentes del sistema buffer en la mezcla |
| CU_{SO}^{mez} | Concentración umbral para los solutos del sistema original en la mezcla |
| VU_{SB} | Volumen umbral del sistema buffer |
| I | Corriente eléctrica (A) |
| j | Densidad de corriente eléctrica (A/m ²) |
| A | Área (m ²) |
| E | Intensidad del campo eléctrico (V/m) |
| κ | Conductividad eléctrica (S cm ⁻¹) |
| ρ | Resistividad (Ω m) |
| H | Constante de la celda (m ⁻¹) |
| R | Resistencia (Ω) |
| $\Delta\mathcal{E}$ | diferencia de potencial eléctrico (V) |
| G | Conductancia (S o Ω^{-1}) |
| z_i | Carga del ion i |
| C_{X_i} | Concentración de la especie X_i |
| $\lambda_{X_i}^o$ | Conductividad equivalente límite de un ion (S cm ² eq ⁻¹) |
| λ_{X_i} | Conductividad equivalente de un ion X_i (S cm ² eq ⁻¹) |
| u_{X_i} | Movilidad eléctrica de un ion X_i (m ² V ⁻¹ s ⁻¹) |
| v_{X_i} | Velocidad del ion X_i (m/s) |
| F | Constante de Faraday |
| κ_{corr} | Conductividad eléctrica corregida (S cm ⁻¹) |
| T | Transmitancia |
| λ | Longitud de onda |
| $A_X^{(\lambda)}$ | Absorbancia de la especie X a una longitud de onda λ |
| C_X | Concentración de la especie X (mol/m ³) |

| | |
|--|---|
| $\epsilon_X^{(\lambda)}$ | Coefficiente de absortividad molar ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{m}^{-1}$) |
| b | Longitud del paso óptico (m) |
| $S_{H_a L \downarrow}$ | Solubilidad de la especie $H_a L \downarrow$ |
| K_s | Constante de solubilidad intrínseca o molecular |
| OX' | Sistema de oxina |
| $[L_T]_{dil}$ | Concentración total de L afectada por dilución |
| $K_{H_a L \downarrow / H_j L^{(j-a)}}$ | Constante del equilibrio de solubilidad |
| $[L_T]_{sat}$ | Concentración total de L bajo condiciones saturadas |
| sat | Condiciones de saturación |
| Cr' | Especie generalizada de Cromo VI |
| I | Fuerza iónica |
| β_{xy} | Constantes de formación, x =número de cromos de cada especie, y =número de protones intercambiados en la reacción |
| f_{Cr_x} | Fracciones de concentración (o especie) |
| F_{Cr_x} | Fracciones de cantidad (o componente) |
| r | Relación molar |

Entre paréntesis se colocan las unidades de la propiedad en el Sistema Internacional (SI).

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de la capacidad buffer con efecto de dilución (β_{dil}) de sistemas polidonadores. La β_{dil} se analiza cuando los valores de pK_a de los ácidos polipróticos están cercanos o alejados entre ellos. También se analiza el efecto del tamaño del sistema sobre β_{dil} , así como el efecto de dilución en el sistema polidonador. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la capacidad buffer con dilución (β_{dil}) y la eficacia buffer (ϵ) con el fin de determinar las condiciones útiles necesarios para que un buffer cumpla su función, que es imponer un valor de pH deseado en un sistema de interés.

El modelo que se desarrolla para estudiar β_{dil} , permite conocer las condiciones termodinámicas de equilibrio de todas las especies en un sistema, valiéndonos de esto, es posible aplicar el modelo para determinar diferentes propiedades de equilibrio con su composición química conociendo la relación funcional entre la propiedad y la composición química. Algunos métodos para la determinación de propiedades de equilibrio pueden ser: Conductimetría, Espectrofotometría, etc.

Se estudia la curva de valoración y β_{dil} de soluciones saturadas, analizando el intervalo de pH en el que existe una fase condensada (sólida o líquida) y se compara con soluciones insaturadas. Soluciones de Cr(VI) a diferentes concentraciones se valoran con NaOH con la finalidad de estudiar el efecto del ion dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, sobre β_{dil} . Además, se lleva a cabo una serie de experimentos para comprobar lo que se obtiene en la teoría.

A continuación, se describe brevemente el contenido de cada uno de los capítulos que conforman esta tesis.

Capítulo 1: ANTECEDENTES. Se hace una recopilación de los trabajos reportados en la literatura que tratan sobre capacidad buffer.

Capítulo 2: ESTUDIO DE CURVAS DE VALORACIÓN Y DE CAPACIDAD BUFFER DE MEZCLAS DE SISTEMAS POLIDONADORES EN SOLUCIÓN: $pH=f(V)$ y β_{dil} . En este apartado se establece un modelo termodinámico general para estudiar curvas de valoración y la capacidad

buffer de diversas soluciones acuosas variando la naturaleza del sistema polidonor, el tipo de especies de un mismo sistema polidonor, la concentración de estas especies manteniendo una misma concentración total del sistema; y variando la concentración total del sistema polidonor. Además se estudia el efecto de la concentración del sistema buffer sobre β_{dii} . Se comprueba el modelo termodinámico propuesto ajustando datos experimentales del buffer de Britton-Robinson al modelo.

Capítulo 3: EFICACIA BUFFER DE UN SISTEMA BUFFER: ε . Se propone un índice ε para establecer las condiciones útiles de un sistema buffer para que logre fijar el pH de un sistema de interés donde la cantidad agregada de base fuerte o ácido fuerte provoque un cambio de sólo una décima de pH.

Capítulo 4: APLICACIÓN DEL MODELO PARA DETERMINAR DIFERENTES PROPIEDADES DE EQUILIBRIO CON SU COMPOSICIÓN QUÍMICA EN UNA VALORACIÓN ÁCIDO-BASE DE BRØNSTED. Aquí se estudian diferentes propiedades de equilibrio como la conductividad y la absorbancia, a partir de la relación funcional entre la propiedad y la composición química del sistema.

Capítulo 5: ESTUDIO DE LA CAPACIDAD BUFFER BAJO CONDICIONES DE SATURACIÓN. Se establece un modelo termodinámico para estudiar soluciones saturadas en una especie de un sistema polidonor.

Capítulo 6: ESTUDIO DE LA CAPACIDAD BUFFER CONSIDERANDO ESPECIES POLINUCLEARES. Se estudia el sistema de Cr(VI) a diferentes concentraciones de cromo total, con la finalidad de analizar el efecto que causa la existencia de la especie dimérica, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS: En este apartado se mencionan las conclusiones, perspectivas y limitaciones que se obtienen al desarrollar este trabajo de tesis.

Apéndice A: SIMULADORES DE CURVAS EN HOJAS DE CÁLCULO DE EXCEL: $\text{pH}=f(V)$, $d\text{pH}/dV=f(V)$, $\beta_{\text{dii}}=f(\text{pH})$, $\kappa=f(V)$, etc. En este apéndice se muestran los simuladores de los diferentes tipos de curvas que se muestran en todo el trabajo de tesis, los cuales están hechos en varias hojas de cálculo de Excel de la suite Office de *Microsoft*[®].

Apéndice B: MÉTODO DE GASTON CHARLOT PARA EL ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA. Se muestra el método Gaston Charlot para el estudio de los equilibrios en solución para tener explicar lo que sucede químicamente durante las valoraciones ácido-base; esto se presenta, debido a que el modelo termodinámico que se presenta a lo largo de este

trabajo, no interpreta el proceso químico. Pero cabe señalar que éste modelo tiene gran poder de cálculo en velocidad, y precisión, a pesar de que la complejidad matemática sea demasiado laboriosa, además de que es aplicable a sistemas complejos de hasta n número de protones de un sistema polidador y mezclas entre ellos.

Apéndice C: CORRECCIÓN DEL pH EXPERIMENTAL. Aquí se muestra la forma en que se corrigen los datos de pH medidos, corrigiendo el error sistemático por no imponer la temperatura a 298.15 K. La corrección se hace mediante la curva de $\Delta\varepsilon=f(\text{pH}_{\text{corr}})$.

REFERENCIAS. Se presenta la bibliografía revisada para la elaboración de este proyecto de investigación doctoral.

ABSTRACT

In the present work a study of the behavior of buffer capacity with dilution (β_{dil}) for poly-donor systems is presented. The buffer capacity is analyzed when the pK_a values of polyprotic acids are near and far between them. Furthermore, the effect of size of the system over the buffer capacity is also analyzed, as well as the effect of dilution on the poly-donor system. The present work aims to study the buffer capacity with dilution (β_{dil}) and buffer efficacy (ϵ) in order to determine the exact conditions needed of a buffer to fulfill its function, which is to impose the pH values desired in a given system.

The model developed to study the β_{dil} , allows to know the thermodynamic conditions of equilibrium of all species in a system; availing ourselves of this, it is possible to apply the model to determine different equilibrium properties with its chemical composition in an acid-base titration of Brønsted knowing the functional relationship between the property and the chemical composition of the system. Some methods for determining equilibrium properties can be: Conductimetry, Spectrophotometry, among others.

The titration curve and β_{dil} of saturated solutions is studied, analyzing the pH range in which there is a condensed phase (solid or liquid), and compared with unsaturated solutions. Solutions of Cr(VI) at different concentrations are titrated with NaOH in order to study the effect of dichromate ion, $Cr_2O_7^{2-}$, on the β_{dil} . In addition, a series of experiments is conducted to check what you get in the theory.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el tema de capacidad buffer aparece en varias disciplinas de la ciencia, además de que en muchos procesos químicos y biológicos es fundamental que el pH del medio se deba mantener dentro de ciertos límites, lo cual es posible mediante el uso de soluciones buffer. La capacidad buffer de las soluciones amortiguadoras no es fácilmente predecible, y tampoco se sabe si una solución amortiguadora, con ciertas condiciones y características, es útil para fijar un valor de pH a un sistema dado [1] [2].

Por ello, la finalidad de este trabajo es proponer modelos termodinámicos para estudiar la capacidad buffer con efecto de dilución (β_{dil}) a través de curvas de valoración ácido-base de soluciones que contienen uno o varios sistemas polidadores, bajo condiciones diluidas, saturadas y en presencia de especies polinucleares. Se introduce el concepto de eficacia buffer, ε , como un índice para medir el desempeño de una solución tampón. Se aborda también, el estudio de otras propiedades de equilibrio como la conductividad κ y los coeficientes de absortividad molar ε , ya que el modelo termodinámico permite conocer las condiciones de equilibrio de un sistema en solución acuosa.

Los modelos termodinámicos que se presentan a lo largo de este trabajo para las diferentes características o condiciones de las soluciones buffer, se plasman en hojas de cálculo elaboradas en el programa de Excel 2007 de la suite Office de *Microsoft*[®], con la finalidad de contar con simuladores de curvas de $pH=f(V)$, $\bar{q} = f(pH)$, $dpH/dV=f(V)$, $\beta_{dil}=f(pH)$, $\varepsilon=f(pH)$, $\kappa=f(V)$, entre otras. (Apéndice A)

Cabe mencionar que en la literatura, las soluciones amortiguadoras también se conocen como tampones, buffers [3] o reguladoras; en este trabajo nos referiremos a los términos: soluciones buffer y capacidad buffer. La capacidad buffer, a pesar de su importancia, está muy disperso en la literatura y por esta razón, se considera que una teoría integral debe ser desarrollada para abordar el tema de forma adecuada tanto en la industria como en el laboratorio. Por esta razón, en este trabajo, β_{dil} se calcula y se presenta para diversos sistemas: mezcla de especies de uno o varios sistemas polidadores, consideración de una especie insoluble de un sistema polidador y, la formación de un dímero en el sistema.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Objetivo general

Diseñar modelos termodinámicos para estudiar la capacidad buffer de soluciones acuosas a través de valoraciones ácido-base de Brønsted, considerando soluciones diluidas, saturadas y la existencia de especies polinucleares.

Objetivos particulares

- Establecer un modelo termodinámico general para estudiar la capacidad buffer con efecto de dilución (β_{dil}), a través de curvas de valoración ácido-base, de soluciones buffer que contengan uno o más sistemas polidonadores.
- Aplicar el modelo termodinámico variando la naturaleza del sistema polidonador o las especies y sus concentraciones, a la misma concentración total del sistema, para analizar el comportamiento de la curva de valoración y de la capacidad buffer.
- Aplicar el modelo termodinámico para analizar el efecto del tamaño y de la concentración del sistema buffer sobre β_{dil} .
- Determinar las condiciones útiles de un buffer para fijar el pH en un sistema, a través del índice de eficacia buffer (ε) definido en este trabajo.
- Utilizar el modelo termodinámico para determinar diferentes propiedades de equilibrio, a través de su composición química en una valoración ácido-base de Brønsted, estableciendo la relación funcional de estas propiedades con el estado de equilibrio.

- Construir hojas de cálculo de Excel de la suite Office de *Microsoft*[®] para contar con simuladores de curvas de $f_{H,L^{(j-a)}}=f(\text{pH})$, $\text{pH}=f(V)$, $d\text{pH}/dV=f(V)$, $\text{pH}=f(r)$, $\kappa=f(V)$, $\kappa=f(r)$, $\bar{q}=f(\text{pH})$, $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$ y $\varepsilon=f(\text{pH})$, entre otras, empleando las expresiones desarrolladas en el modelo.
- Estudiar, a través de un modelo termodinámico, el comportamiento de la curva de valoración y de la capacidad buffer cuando en el sistema existe una especie insoluble, comparar este comportamiento cuando el sistema no está saturado.
- Diseñar hojas de cálculo en Excel para contar con un simulador de las diferentes curvas anteriormente señaladas, considerando que el sistema se satura en una especie del sistema polidonor.
- Diseñar un modelo termodinámico para analizar las curvas de valoración y la capacidad buffer de soluciones de Cr(VI) considerando la existencia de la especie dimérica, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, en el sistema. Comparar este estudio con el estudio resultante de soluciones en donde sólo se consideran especies monoméricas.
- Construir un simulador de curvas para el sistema de Cr(VI) considerando la presencia de la especie dimérica.
- En todos los casos, comparar las predicciones teóricas con experimentos.

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

De acuerdo a Skoog y col. [4] y a Ibañez y col. [5], una *solución amortiguadora* se resiste a los cambios de pH por dilución o por adición de ácidos o bases. Por lo general, se preparan con un par ácido-base conjugado y se emplean para mantener el pH constante y con un valor determinado dentro de una incertidumbre mínima.

La *capacidad buffer*, β , de una disolución se define como la cantidad de una base fuerte o de un ácido fuerte que ocasiona un cambio de 1.00 unidad en el pH en 1 L de solución [4]. Esto implica usar directamente la concentración de base fuerte o ácido fuerte en la solución buffer sin considerar el efecto de dilución, como lo hacen Van Slyke [6], De Levie [7], King y Kester [8], Urbansky and Schock [9], Segurado [10], Harris [11], Baicu y Taylor [1], Ibañez y col. [5], entre otros. Urbansky y Schock mencionan que emplean la concentración para simplificar la matemática.

Varios trabajos publicados en la literatura, describen modelos robustos para predecir e interpretar diagramas de pH en función del valorante añadido en valoraciones ácido-base. Entre ellos, se puede encontrar las funciones, cuando el volumen de valorante (V) se resuelve en función del pH. Hasta en obras más extensas, como la excelente revisión de Asuero y Michałowski [12] que, aparte de la descripción de modelos más robustos para predecir curvas de valoración ácido-base, describen otras funciones relacionadas con éstas, tales como las derivadas de pH con respecto a V , o la capacidad buffer (β) de los diversos sistemas. Entre otros trabajos en los cuales se estudia la capacidad buffer, se pueden citar los de De Levie [13], Fleck [14], Högfeltdt [15], Chririac y Balea [16], Rilbe [17], Asuero [2]. De Levie ha mostrado expresiones generales para titulaciones ácido base de mezclas arbitrarias que describen todo el proceso de titulación.

En 1922, Van Slyke [6] propuso un índice, β , para medir la capacidad de amortiguamiento, definido por

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} \quad \text{o} \quad \beta = -\frac{dC_a}{dpH} \quad (1.1)$$

que se da por el cambio de concentración analítica de los ácidos o bases fuertes en relación con el pH de la solución.

La expresión matemática que define la capacidad buffer de acuerdo a King y Kester [8] es:

$$\beta = -\frac{(1L)dC_A}{dpH} = \frac{(1L)d[BNC]}{dpH} = (1L)2.303 \left\{ [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} - TM \left[\sum_{j=0}^n \left\{ jf_j \sum_{i=0}^n [(i-j)f_i] \right\} \right] \right\} \quad (1.2)$$

donde C_a es cantidad requerida para cambiar el pH del sistema a un cierto valor, $[BNC]$ es la capacidad de base, $K_w/[H^+]=[OH^-]$, TM es la concentración total del componente L, i es el contador de las disociaciones, $i \in \{0,1,\dots,n\}$; f_i son las fracciones molares referidas al contador i , j es el índice del orden de cada disociación, $j \in \{0,1,\dots,n\}$, y f_j son las fracciones molares asociadas al contador j .

Cabe mencionar que en esta ecuación se ha modificado en este trabajo al agregar el término de un litro, (1L), esto para ir de acuerdo con la definición de β basada en la cantidad de una base fuerte o de un ácido fuerte que ocasiona un cambio de una unidad en el pH en 1 L de disolución [4].

Moya-Hernández y col. [18] [19] han hecho estudios estadísticos sobre Diagramas de Distribución de especies químicas para sistemas de dos componentes usando la teoría de Brønsted, ellos enfatizan la analogía entre distribuciones estadísticas y distribuciones fisicoquímicas. Los diagramas de distribución de las especies presentes en una mezcla en equilibrio son representaciones gráficas de diferentes fracciones molares en un sistema como una función de una variable principal tal como pH, pL, etc. Estos diagramas muestran como un cierto componente está distribuido entre las varias especies a diferentes valores de la variable seleccionada. Ellos proveen información sobre cómo cada especie contribuye a la composición total del sistema e ilustran el proceso de formación de varios complejos. La varianza de cada distribución de variable discreta se define por la siguiente ecuación.

$$s_v^2 = \sum_{j=0}^n (j - \bar{v})^2 f_j = \left[-\sum_{j=0}^n \left(jf_j \sum_{i=0}^n [(i-j)f_i] \right) \right] \quad (1.3)$$

donde, de acuerdo con la estadística matemática [18] [20] [21], la media de cada distribución de variable discreta está definida por $\bar{v} = \sum_{j=0}^n jf_j$; el término f_j son las fracciones molares de las especies de un sistema.

Niels and Jannik Bjerrum [22] introducen y desarrollan una función conocida como Número Promedio de Protones (\bar{n}). La siguiente ecuación muestra la definición y factorización de \bar{n} como una función de pH,

$$\bar{n} = \frac{[H^+]_T - [H^+]}{[L]_T} = \frac{\sum_{j=1}^n j\beta_j [H^+]^j}{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j [H^+]^j} = \sum_{j=1}^n jf_j \quad (1.4)$$

Como existe una igualdad entre \bar{v} y \bar{n} , se demuestra que el conjunto de medias de las distribuciones de las especies de de medias se pueden representar en un gráfico de \bar{n} en función de pH. La media de la distribución ofrece el valor en el que se centra el número de protones, como un promedio, a cada valor de pH.

Moya-Hernández y col. [18] demuestran que la familia de las varianzas de estas distribuciones está relacionada con la *capacidad buffer intrínseca*, que es aquella contribución que aporta únicamente el sistema polidonador (o sistemas polidonadores) a la capacidad buffer, es decir sin considerar las partículas ácida y básica del disolvente (H^+ y OH^-).

$$\beta_{H_nL}(\text{intrínseca}) \equiv -\frac{d(\bar{n})}{d(\text{pH})} = \left\{ -2.303 \sum_{j=0}^n \left[j f_j \sum_{i=0}^n (i-j) f_i \right] \right\} = -\frac{d(\bar{v})}{d(\text{pH})} \quad (1.5)$$

donde H_nL es el sistema polidonador de protones, \bar{n} es el número promedio de protones, \bar{v} es la media de las distribuciones. Demuestran que la distribución de especies mononucleares de L es el conjunto de distribuciones de las fracciones molares de las especies de L con coeficiente estequiométrico de H^+ (para un sistema de polidonador $LH_n/\dots/LH/L/H$). Demuestran que el conjunto de las medias de estas distribuciones corresponden al el número promedio de ligando, \bar{n} , y que el conjunto de varianzas de las mismas distribuciones está relacionado con la capacidad tampón intrínseca del sistema, es importante tener en cuenta que la media y varianza son parámetros de una distribución estadística. Entonces es posible mostrar que el número promedio de ligando y la capacidad tampón (operacionalmente definido para los sistemas de polidonador) resultado de medias y varianzas del conjunto de distribuciones de las fracciones molares, respectivamente.

En el trabajo de Asuero A. [2] se señalan expresiones de la capacidad buffer y la primera derivada de expresiones de volumen agregado en función del pH, $V=f(\text{pH})$, de ácidos polipróticos considerando efectos de dilución, pero la matemática que se muestra es más laboriosa que la que mostramos en este documento. Las expresiones para la capacidad buffer son las siguientes:

$$\beta = \frac{dC_b}{d\text{pH}} = 2.303([H^+]+[OH^-]) - C_L \frac{d\bar{n}}{d\text{pH}} \quad (1.6)$$

donde C_b es la concentración de la base fuerte, L es el componente del ácido polidonador, C_L es la concentración total del ácido polidonador H_nL , y \bar{n} es la función de formación, es decir, es el número promedio de protones enlazados al L. A su vez, $\frac{d\bar{n}}{d\text{pH}}$ se expresa en términos de las fracciones molares

como se muestra en la ecuación (1.7).

$$\frac{d\bar{n}}{dpH} = \sum_{j=0}^n j \frac{df_j}{dpH} = -2.303 \sum_{j=0}^n j f_j (j - \bar{n}) \quad (1.7)$$

Y finalmente, se muestra la siguiente expresión para la capacidad buffer mostrada en la siguiente ecuación.

$$\beta = 2.303 \left([H^+] + [OH^-] + C_L \sum_{j=0}^n j f_j (j - \bar{n}) \right) \quad (1.8)$$

Segurado, Manuel A. P. [10] realizó un estudio sobre ácido acético valorado con HCl e NaOH estableciendo un balance de carga de las especies iónicas en la solución hasta obtener una expresión que representa la capacidad de amortiguación inherente a los iones del agua. Esta expresión es

$$\beta = 2.303 \left([H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} \right) \quad (1.9)$$

Se muestra también, un gráfico (Figura 1.1) de la capacidad buffer del agua conteniendo ácidos o bases completamente disociados.

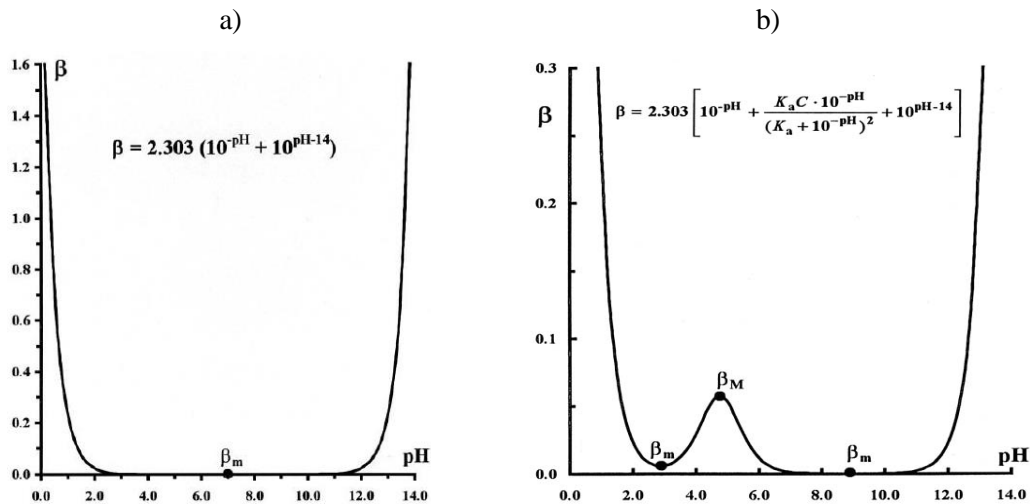


Figura 1.1. a) Capacidad buffer del agua conteniendo ácidos y bases completamente disociados. El mínimo (β_m) es el punto neutro. b) Capacidad buffer de HAcO, 0.1M como función del pH. Los mínimos corresponden al HAcO y al NaAcO, el máximo a la mezcla equimolar de los dos.

Urbansky y Schock [9] también han llevado a cabo estudios sobre capacidad buffer, afirman que cada solución se resiste a los cambios de pH según el principio de Le Châtelier. Muestra ecuaciones específicas de capacidad buffer para ácidos monopróticos, dipróticos y tripróticos sin generalizar para

mezclas de ácidos. De este trabajo se retomó la idea de mostrar el eje de la capacidad buffer en forma logarítmica como se muestra en la figura 1.2, esto permite una mejor visualización de la magnitud de esta propiedad, así como de los máximos y mínimos en la curva de $\beta=f(\text{pH})$.

En la literatura también se encuentran simuladores de curvas de valoración ácido-base como el CurTiPot, versión 3.5.4 de Ivano G. R. Gutz (del Instituto de Química de la Universidad de Sao Paulo, Brasil) [23] y otro simulador elaborado por Pavol Tarapčík y Ernest Beinrohr [24] (Faculty of Chemical and Food Technology STU, Slovakia), los cuales se consideran generales por estimar la amplia gama de sistemas polidadores y mezclas de distintos sistemas polidadores. También se encuentra un applet para obtener curvas de valoración de algunos ácidos y bases más comunes diseñado por C. E. Efstathiou (Department of Chemistry, University of Athens, Greece) y en el cual se considera una fuerza iónica constante para evitar que los cálculos sean más complicados [25]. Estos simuladores no consideran especies insolubles en solución ni especies polinucleares.

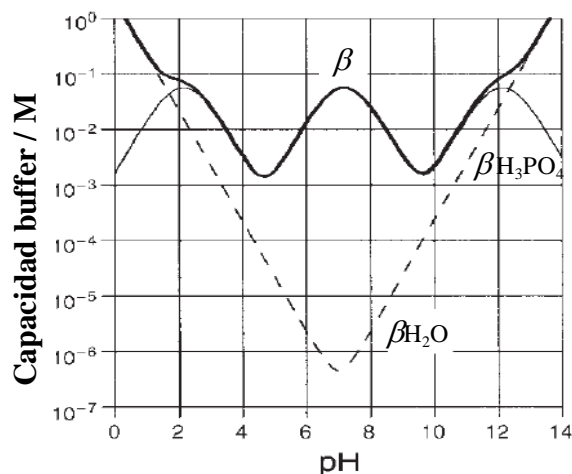


Figura 1.2. Capacidad buffer para el sistema de fosfatos. $[\text{PO}_4]_{\text{T}}=0.10 \text{ M}$, $\text{pK}_{\text{a}1}=2.15$, $\text{pK}_{\text{a}2}=7.20$ y $\text{pK}_{\text{a}3}=12.15$; $\log \beta_1=12.15$, $\log \beta_2=19.35$ y $\log \beta_3=21.50$. Las contribuciones de H^+ y OH^- se muestran en la curva de $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$. La contribución del sistema de fosfatos es $\beta_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. La curva de β es igual a $\beta = \beta_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \beta_{\text{H}_2\text{O}}$. El máximo ocurre cuando $\text{pH}=\text{pK}_{\text{a}}$.

En la literatura se encuentran muy pocos trabajos que aborden la capacidad buffer en fases sólidas, Janjić y col. [26] estudiaron sistemas buffer de dos fases usando ácidos dipróticos poco solubles. El estudio lo llevan a cabo en forma teórica y experimental empleando los ácidos 1,2-, 1,3-, 1,4-bencendicarboxílico y el ácido octanodioico; y determinan que la principal característica de estos

buffer presentan una alta capacidad buffer en un estrecho intervalo de pH. En la figura 1.3 se muestran sus resultados y explican que la transición de un sistema heterogéneo a un sistema homogéneo está acompañada por una caída abrupta en la capacidad buffer.

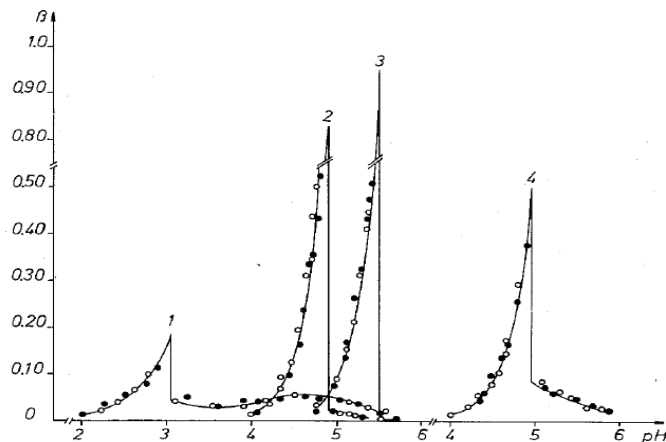


Figura 1.3. Dependencia de la capacidad buffer con el valor de pH de sistemas buffer de dos fases conteniendo un ácido diprótico poco soluble: ácido 1,2-bencendicarboxílico (1), ácido 1,3-bencendicarboxílico (2), ácido 1,4-bencendicarboxílico (3), y ácido octanodioico (4). Datos experimentales: valoraciones directas (o) y al revés (•), las curvas teóricas son las líneas continuas. La concentración total es 0.1 M, y la fuerza iónica es de 1 (NaCl).

Fishtik y Povar [27], realizaron un estudio sobre capacidad buffer de sistemas químicos de reacciones múltiples involucrando fases solidas; mediante un análisis puramente estequiométrico, demuestran que la capacidad tampón puede ser dividida en una suma de las contribuciones procedentes de las reacciones de respuestas (RERs por sus siglas en inglés), determinando, además, las reacciones que contribuyen predominantemente a la capacidad buffer.

Su-Chen y col. [28], llevaron a cabo un estudio sobre los problemas de pH y capacidad buffer involucrados en la de determinación de amonio en agua salina usando el método espectrofotométrico con azul de indofenol (IPB por sus siglas en inglés), mencionan que los iones magnesio presentes en el agua salobre o agua de mar se complejan con el citrato (Cit) el cual interfiere en el método espectrofotométrico para determinar amoniaco al alterar el pH final se la solución colorida. El sistema de complejación que ellos proponen es $Mg(Cit)^- + OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)(Cit)^{2-}$ y muestran que este complejo presenta características amortiguadoras estudiadas mediante curvas de valoración. Determinan una capacidad buffer máxima a un pH=10.2 cuando la $[Mg^{2+}]$ fue de 0.045 M. Mencionan que el fenol alcalino y el hipoclorito reaccionan con amonio para formar azul de indofenol que es

proporcional a la concentración de amonio. Ellos estudiaron 11 sistemas que se prepararon como se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Lista de muestras para el control de las valoraciones y sus concentraciones de fenol, magnesio e iones citrato.

| No. | Muestra control | [Fenol] (mF) | [Mg ²⁺] (mM) | [Cit] (mF) |
|-----|--|--------------|--------------------------|------------|
| 1 | 59mL QW | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 50 mL SW + 9mL QW | 0 | 45 | 0 |
| 3 | 57 mL QW + 2mL fenol | 36 | 0 | 0 |
| 4 | 50 mL SW + 2 mL fenol + 7 mL QW | 36 | 45 | 0 |
| 5 | 50 mL QW + 9 mL IPB | 36 | 0 | 46 |
| 6 | 50 mL SW + 9 mL IPB | 36 | 45 | 46 |
| 7 | 48 mL SW + 2 mL NaHCO ₃ 1M + 9 mL IPB | 36 | 44 | 46 |
| 8 | 56 mL QW + 3 mL Mg ²⁺ 0.9 M. | 0 | 46 | 0 |
| 9 | 57 mL QW + 2 mL Cit | 0 | 0 | 46 |
| 10 | 54 mL QW + 3 mL Mg ²⁺ 0.9 M + 2 mL Cit | 0 | 46 | 46 |
| 11 | 52 mL QW+ 3 mL Mg ²⁺ 0.9 M + 2 mL Cit + 2 mL fenol | 36 | 46 | 46 |

Por sus siglas en inglés: QW=agua desionizada Milli-Q, SW=agua de mar.

Concluyen que el problema de la valoración de pH en el método IPB para la determinación de amonio en agua de mar no puede ser aclarado sin la identificación cuantitativa de los buffers “ocultos”. El sistema buffer oculto se encontró a partir de la hidrólisis del complejo Mg-Citrato el cual cambia el pH e interfiere con la reacción colorimétrica. La adición de un sistema amortiguador externo no resuelve el problema, ya que la β combinada producida por fenolato y el complejo Mg-Citrato es alta, lo que limita la resistencia de cualquier sistema buffer adicional. Han tratado de utilizar otros agentes complejantes como K₂CO₃, Na₂HPO₄, borato, EDTA y tartrato para reemplazar citrato pero sin éxito.

Basak y col. [29] caracterizaron buffer para separaciones electrocinéticas, mencionan que los buffers usados en electroforesis y electrocromatografía deben tener relativamente una fuerza iónica, I, baja para minimizar el calentamiento óhmico en presencia de un potencial aplicado. Calculan pH, I, y β de Van Slyke del buffer *tris*-glicina (un switterion) o HCl. Muestran una expresión cuadrática para el pH válida en amplios intervalos para ambos sistemas buffers. Estos parámetros se muestran de acuerdo con los resultados experimentales como una función de las concentraciones de *tris*, HCl, y *glicina* (gly) que van desde 1 a 50 mM. Introducen un nuevo parámetro, el factor de *efectividad buffer electrocinético*, η , para caracterizar buffer que se usan en sistemas electrocinéticos como la

electrocromatografía y que se usa para determinar los intervalos de composición adecuada para los componentes del buffer. Afirman que las separaciones electrocinéticas se basan en diferencias de densidad de carga entre las moléculas y que estas separaciones se mejoran eligiendo un buffer adecuado y una I baja, pero lo suficiente alta para mantener los solutos disueltos, se aumenta la movilidad de las moléculas, y por lo tanto hay una mayor separación.

Por otro lado, en la literatura se encuentran estudios de especies polinucleares para boro [30] [31] y silicio [32], en el caso del Boro se determinan constantes de equilibrio del $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ y de H_3BO_3 por potenciometría y por Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Para el caso del silicio, se lleva a cabo un estudio termodinámico de especiación del silicato de sodio en soluciones de HCl.

Ibañez y col. [5] han estudiado sistemas del tipo $\text{ML}_n/\text{ML}_{n-1}/\dots/\text{ML}/\text{M}$ (en este trabajo de tesis $\text{M}=\text{L}$ y $\text{L}=\text{H}$), donde explican que los coeficientes de actividad, cuanto más se acercan a la unidad, más ideal es la solución, y que el producto de su coeficiente y la concentración molar es la *actividad* (a_i) de las i -ésimas especies, dado por

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (1.10)$$

Mencionan que si una solución es no-ideal, se debe definir una constante condicional (K') en términos de actividad. Estudian las fracciones molares de especies en solución acuosa, así como los diagramas de distribución. Además, definen a la capacidad buffer como la cantidad (C_a o C_b) que puede ser amortiguada o tolerada por reaccionar inmediatamente sin un cambio significativo en el pH. C_a o C_b es la cantidad de un ácido o de una base añadida por litro de solución. Esta cantidad da la capacidad de un sistema acuoso para resistir cambios de pH después de la adición de un ácido o una base. Su expresión matemática es la misma de Van Slyke mostrada en la ecuación (1.1). Ibañez, en su trabajo, muestran una expresión de β para un sistema monodonador.

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2. ESTUDIO DE CURVAS DE VALORACIÓN Y DE CAPACIDAD BUFFER DE MEZCLAS DE SISTEMAS POLIDONADORES EN SOLUCIÓN: $\text{pH}=f(V)$ y β_{dil} .

2.1 Introducción

En esta sección, se aborda el tema de curvas de valoración, $\text{pH}=f(\text{Volumen de ácido o base fuerte})$, de sistemas poliácidos y polibásicos por medio de una descripción dada por un modelo termodinámico aquí propuesto. Este modelo permite la construcción teórica de este tipo de curvas, así como de su primera derivada y curvas de la capacidad buffer en función del pH. El modelo se deduce de la ecuación electroneutralidad relacionando los equilibrios de formación global y las fracciones molares del diagrama de distribución de un sistema.

El objetivo de esta sección es diseñar un modelo termodinámico general para estudiar las valoraciones ácido-base así como la capacidad buffer con efecto de dilución de soluciones amortiguadoras que contengan uno o más sistemas polidadores.

Una solución buffer se utiliza para imponer el pH a otro sistema; por lo que, generalmente, la solución buffer se agrega al sistema al que se quiere imponer el pH, originándose así, una mezcla entre ambos sistemas. Sería conveniente conocer la concentración mínima de los componentes del buffer en la mezcla, así como el volumen mínimo del mismo que se debe agregar para que éste cumpla su función. De los trabajos que existen en la literatura para tratar de evaluar el desempeño de un buffer, en general se presenta β , pero hasta el momento no se ha tratado de abordar cuantitativamente el problema aquí planteado.

En la figura 2.1.1, se muestra en esquema, la forma en que una solución buffer se emplea para amortiguar el pH de un sistema dado. Se observa que existe la mezcla de ambos sistemas: el sistema buffer (SB) y el sistema original (SO). En general, es necesario definir cuál será el sistema buffer y cuál el sistema de estudio. En muchas aplicaciones, es conveniente que el volumen del sistema buffer que se agrega al sistema de interés, sea $V_{\text{SB}} < V_{\text{SO}}$ para no alterar mucho la composición del sistema de estudio.

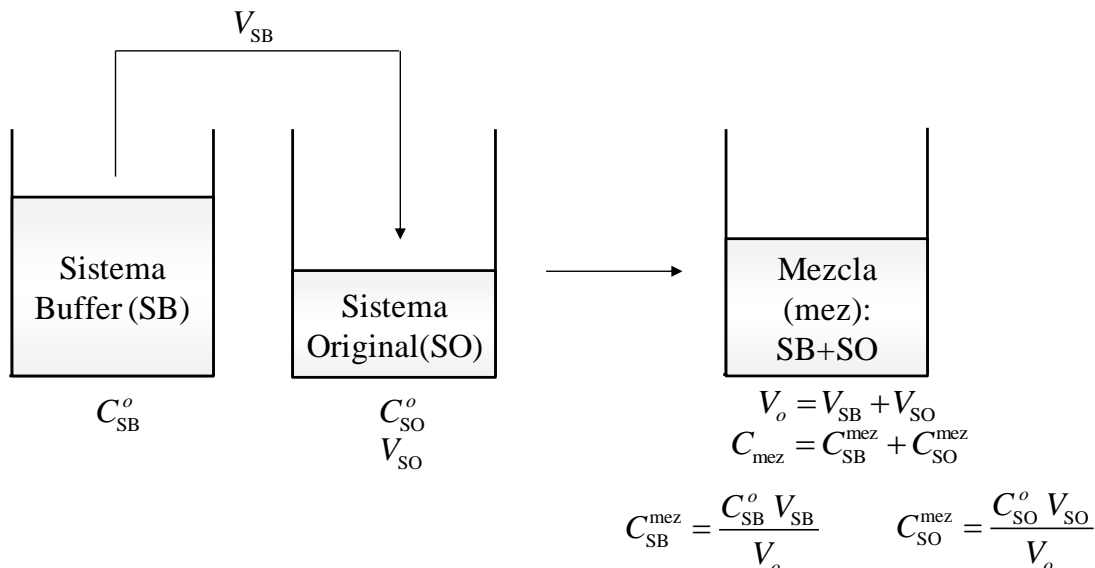
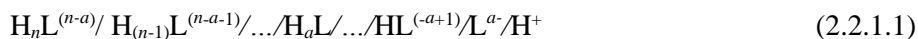


Figura 2.1.1. Esquematización de la forma en que generalmente se fija el pH de un sistema original (SO) con un sistema buffer (SB). C_{SB}^o es la concentración inicial del sistema buffer antes de mezclar, V_{SB} es el volumen del BS que se agrega al OS, C_{SO}^o y V_{SO} son la concentración inicial y volumen inicial del sistema original antes de mezclar, respectivamente; V_o es el volumen de la mezcla formada por las soluciones con volúmenes V_{SB} y V_{SO} , C_{mez} es la concentración total de la mezcla, C_{SB}^{mez} es la concentración de los componentes del buffer en la mezcla; y, C_{SO}^{mez} es la concentración de solutos del sistema original en la mezcla.

2.2 Modelo termodinámico: mezclas de especies de un sistema polidonador

2.2.1 Expresiones para curvas de valoración de mezclas de especies de un mismo sistema polidonador: V_b y V_a

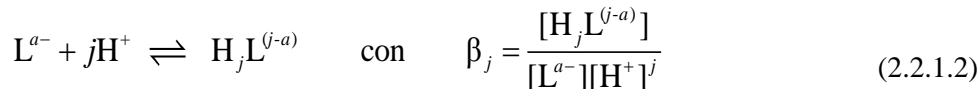
Un sistema polidonador es el conjunto de las especies que forman un sistema y puede ser representado como



donde $H_n L^{(n-a)}$ es el ácido poliprótico (o polidonador), L^{a-} es la polibase (o polirreceptor) del sistema, y la especie neutra es $H_a L$; H^+ es la partícula que se intercambia en la reacción; n es el número de protones del ácido poliprótico, a es la carga en valor absoluto de la polibase. Las especies que van desde $H_{(n-1)} L^{(n-a-1)}$ hasta $H L^{(-a+1)}$ son los anfólitos del sistema. Las especies que contienen al

componente L se puede representar como $H_jL^{(j-a)}$ si $j \in \{0,1,\dots,a,\dots,n\}$ [33] [34].

Los equilibrios de formación global de las especies químicas de un sistema polidonor, se representan como



donde $j \in \{0,1,\dots,a,\dots,n\}$

Aquí, β_j son las constantes de formación global, y por definición se tiene que $\beta_0 \equiv 1$. A partir de la ley de acción de masas, es posible expresar la concentración de cada especie de L como sigue,

$$[H_jL^{(j-a)}] = \beta_j [L^{a-}] [H^+]^j \quad (2.2.1.3)$$

Sea un sistema formado por una mezcla de volúmenes V_{oj} de soluciones que contienen a las especies $H_jL^{(j-a)}$ con concentraciones molares C_{oj} , donde el volumen total de la mezcla es $V_o = \sum_{j=0}^n V_{oj}$. Cada especie cargada tiene asociado un contracatión o contraanión (M^{z_j+} or X^{z_j-}) según el valor de $(j-a)$ sea negativo o positivo, los cuales carecen de propiedades ácido-base.

Si la mezcla descrita anteriormente es valorada con una base fuerte MOH, de concentración C_b , es posible escribir la ecuación de balance de concentración de sustancia para el componente L como sigue

$$\begin{aligned} [L^{a-}]_T &= \frac{\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj})}{V_o + V_b} = \sum_{j=0}^n [H_jL^{(j-a)}] = \sum_{j=0}^n \beta_j [L^{a-}] [H^+]^j = \\ &= [L^{a-}] (1 + \beta_1 [H^+] + \dots + \beta_n [H^+]^n) = [L^{a-}] \sum_{j=0}^n \beta_j [H^+]^j \end{aligned} \quad (2.2.1.4)$$

donde V_b es el volumen agregado de la base fuerte en cualquier punto de la valoración. La ecuación de balance de electroneutralidad en términos de concentración de carga es

$$\begin{aligned} \frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{\sum_{j=0}^{a-1} (a-j) \{V_{oj} C_{oj}\}}{V_o + V_b} + \sum_{j=a+1}^n (j-a) [H_jL^{(j-a)}] + [H^+] &= \frac{\sum_{j=a+1}^n (j-a) \{V_{oj} C_{oj}\}}{V_o + V_b} + \\ &+ \sum_{j=0}^{a-1} (a-j) [H_jL^{(j-a)}] + [OH^-] \end{aligned} \quad (2.2.1.5)$$

donde $\frac{V_b C_b}{V_o + V_b}$ es la concentración del catión M^+ de la base fuerte agregada, $\sum_{j=0}^{a-1} (a-j) \{V_{oj} C_{oj}\}$ es la

cantidad de carga total asociada a las contracciones de las especies aniónicas del tipo $H_jL^{(j-a)}$, el termino V_bC_b es la cantidad de carga del catión M^+ de la base fuerte introducida al sistema, $\sum_{j=a+1}^n (j-a)[H_jL^{(j-a)}]$ representa la concentración de carga asociada a las especies catiónicas del tipo $H_jL^{(j-a)}$. El término $\sum_{j=a+1}^n (j-a)\{V_{oj}C_{oj}\}$ es la cantidad de carga total asociada a los contraaniones de las especies catiónicas del tipo $H_jL^{(j-a)}$, y el término $\sum_{j=0}^{a-1} (a-j)[H_jL^{(j-a)}]$ representa la concentración de carga asociada a las especies aniónicas del tipo $H_jL^{(j-a)}$. El volumen total es $V_T = V_o + V_b$.

Igualando la ecuación anterior a cero y asociando términos semejantes, se obtiene

$$\frac{V_bC_b}{V_o + V_b} - \frac{\sum_{j=0}^n \{(j-a)(V_{oj}C_{oj})\}}{V_o + V_b} + \sum_{j=0}^n \{(j-a)[H_jL^{(j-a)}]\} + [H^+] - [OH^-] = 0 \quad (2.2.1.6)$$

Sustituyendo la ecuación (2.2.1.3) en la ecuación (2.2.1.6), se obtiene la siguiente expresión

$$\frac{V_bC_b}{V_o + V_b} - \frac{\sum_{j=0}^n \{(j-a)(V_{oj}C_{oj})\}}{V_o + V_b} + [L^{a-}] \left[\sum_{j=0}^n \{(j-a)(\beta_j[H^+]^j)\} \right] + [H^+] - [OH^-] = 0 \quad (2.2.1.7)$$

Despejando $[L^{a-}]$ de la ecuación (2.2.1.4) y sustituyéndola en la ecuación (2.2.1.7), se obtiene

$$\frac{V_bC_b}{V_o + V_b} - \frac{\sum_{j=0}^n \{(j-a)(V_{oj}C_{oj})\}}{V_o + V_b} + \frac{\sum_{j=0}^n (V_{oj}C_{oj})}{V_o + V_b} \left[\frac{\sum_{j=0}^n \{(j-a)\beta_j[H^+]^j\}}{\sum_{j=0}^n \beta_j[H^+]^j} \right] + [H^+] - [OH^-] = 0 \quad (2.2.1.8)$$

El término $\beta_j[H^+]^j / \sum_{j=0}^n \beta_j[H^+]^j$ que aparece dentro del corchete de la ecuación anterior, son las fracciones molares f_j de las especies que contienen a L, definidas en la ecuación (2.2.1.9). Con estas fracciones se construyen los diagramas de distribución de los sistemas polidonadores de dos componentes, en este caso L y H. Se definen como sigue [18] [33] [35],

$$f_j = f_{H_jL^{(j-a)}} = \frac{[H_jL^{(j-a)}]}{[L]_T} = \frac{[H_jL^{(j-a)}]}{\sum_{j=0}^n [H_jL^{(j-a)}]} = \frac{\beta_j [H^+]^j [L^{a-}]}{[L^{a-}] \sum_{j=0}^n \beta_j [H^+]^j} = \frac{\beta_j [H^+]^j}{\sum_{j=0}^n \beta_j [H^+]^j} \quad (2.2.1.9)$$

donde $j \in \{0, 1, \dots, a, \dots, n\}$ y $[L]_T$ es la concentración total de L en el sistema

La suma de las fracciones molares es igual a la unidad, es decir $\sum_{j=0}^n f_{H_jL^{(j-a)}} = 1$. Como se puede ver,

las fracciones molares sólo dependen de las constantes de equilibrio y del pH. Cabe mencionar que en este trabajo se usa la simbología f_j de acuerdo a Rojas-Hernández y col. [33] y a Moya-Hernández y col. [18]; porque, aunque en muchos libros de texto estas fracciones molares también se pueden representar como $\alpha_i = \alpha_{(n-j)}$ [36] [4], o α_{H_jL} [37]; se consideró que el contador i aumenta en sentido inverso al contador j , o la nomenclatura queda muy recargada, lo que complica las expresiones de las sumas mostradas en las diferentes ecuaciones.

Introduciendo las expresiones de la ecuación (2.2.1.9) en la ecuación (2.2.1.8), se obtiene

$$\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{-\sum_{j=0}^n \{(j-a)(V_{oj} C_{oj})\}}{V_o + V_b} + \frac{\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj})}{V_o + V_b} \left[\sum_{j=0}^n \{(j-a) f_j \} \right] + [H^+] - [OH^-] = 0 \quad (2.2.1.10)$$

donde $[OH^-] = K_w / [H^+]$. Al multiplicar la ecuación (2.2.1.10) por el volumen total en cada punto de la valoración y despejando el V_b , se obtiene la siguiente expresión para el volumen agregado de base fuerte en función del pH.

$$V_b = \frac{\sum_{j=0}^n \{(j-a)(V_{oj} C_{oj})\} - \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \{(j-a) f_j \} \right] - V_o \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)}{C_b + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}} \quad (2.2.1.11)$$

El segundo corchete del segundo término del numerador de la ecuación (2.2.1.11) es la carga promedio \bar{q} , de las especies que contienen a L, la cual se define en la ecuación (2.2.1.14). Aunque también se puede llegar a su definición, si a partir de la ecuación (2.2.1.5) se dejan del lado izquierdo los términos de las especies $H_jL^{(j-a)}$, y posteriormente dividiendo entre la concentración total de L, $[L]_T$; así, el miembro izquierdo es la carga promedio \bar{q} de las especies del sistema polidonor que contienen a L.

$$\bar{q} = \frac{\sum_{j=0}^n (j-a) [\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}]}{[\text{L}]_T} = \frac{\sum_{j=0}^n (j-a) [\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}]}{\sum_{j=0}^n [\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}]} \quad (2.2.1.12)$$

donde el numerador representa la suma de las concentraciones de las especies que contienen a L multiplicadas por su respectiva carga (j-a); y, el denominador representa la concentración total de L. A su vez, \bar{q} está en función de las fracciones molares,

$$\bar{q} = \sum_{j=0}^n (j-a) f_{\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}} \quad (2.2.1.13)$$

Así, \bar{q} se encuentra implícita en las ecuaciones (2.2.1.8), (2.2.1.10) y (2.2.1.11). Con esta expresión, es posible calcular \bar{q} a diferentes valores de pH y así obtener curvas de $\bar{q} = f(\text{pH})$.

Por otra parte, si la mezcla definida al inicio de este apartado, es valorada agregando volúmenes V_a de una solución de ácido fuerte HX, de concentración C_a , es posible escribir la ecuación de electroneutralidad para cada volumen agregado de HX, en la forma

$$\frac{\sum_{j=0}^{a-1} (a-j) \{V_o C_{oj}\}}{V_o + V_a} + \sum_{j=a+1}^n (j-a) [\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}] + [\text{H}^+] = \frac{\sum_{j=a+1}^n (j-a) \{V_o C_{oj}\}}{V_o + V_a} + \sum_{j=0}^{a-1} (a-j) [\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}] + [\text{OH}^-] + \frac{V_a C_a}{V_o + V_a} \quad (2.2.1.14)$$

donde $\frac{V_a C_a}{V_o + V_a}$ es la concentración del anión X^- del ácido fuerte agregado. De manera análoga, la

ecuación de volumen agregado de ácido fuerte, V_a es,

$$V_a = \frac{-\sum_{j=0}^n \{(j-a)(V_o C_{oj})\} + \left[\sum_{j=0}^n (V_o C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \{(j-a) f_j\} \right] + V_o \left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)}{C_a - [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}} \quad (2.2.1.15)$$

Las ecuaciones (2.2.1.11) y (2.2.1.15) son expresiones analíticas para calcular de manera exacta el volumen añadido de la base fuerte o del ácido fuerte, dado un conjunto de valores de pH. Cabe mencionar que al emplear cada expresión, el cálculo puede arrojar valores negativos los cuales carecen de significado físico.

Dadas estas expresiones de V_b y V_a , se pueden construir las curvas de valoración $\text{pH}=f(V)$, siendo

$V = V_b$ o V_a . Estas expresiones consideran el efecto de dilución del sistema en cualquier punto de la valoración, y son funciones de una sola variable, por lo que es posible obtener expresiones analíticas para sus primeras derivadas.

Cabe mencionar que también es posible construir curvas de valoración de $\text{pH}=f(r)$, además de las de $\text{pH}=f(V)$, donde la relación molar, r , se define como el cociente de la cantidad de sustancia del valorante agregado (base fuerte o ácido fuerte) con respecto a la total del analito $n_{L.T}$.

2.2.2 Expresiones para la primera derivada de la curva de valoración de mezclas de especies de un sistema polidonor: dpH/dV_b y $-dpH/dV_a$

El método de la primera derivada de la curva de valoración es bien conocida para determinar los volúmenes del punto de equivalencia (PE) cuando las reacciones son cuantitativas y se emplea para llevar a cabo análisis químico cuantitativo.

Las expresiones (2.2.1.11) y (2.2.1.15) son funciones de una variable, el pH, por lo tanto es posible obtener expresiones analíticas para sus primeras derivadas (dV_b/dpH y $-dV_a/dpH$) usando las identidades $[H^+] = 10^{-pH}$, $\beta_j = 10^{\log \beta_j}$ y $K_w = 10^{-pK_w}$, al igual que la base de los logaritmos “e”, ya que $e^{\ln(10)} = 10 \approx e^{2.303}$. Las expresiones de dV_b/dpH y $-dV_a/dpH$ se muestran en las ecuaciones (2.2.2.1) y (2.2.2.2).

$$\frac{dV_b}{dpH} = \frac{-2.303 \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \left\{ j f_j \sum_{i=0}^n [(i-j) f_i] \right\} \right] + 2.303 (V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}]}{C_b + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}} \quad (2.2.2.1)$$

$$-\frac{dV_a}{dpH} = \frac{-2.303 \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \left\{ j f_j \sum_{i=0}^n [(i-j) f_i] \right\} \right] + 2.303 (V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}]}{C_a - 10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}} \quad (2.2.2.2)$$

Cabe mencionar que la derivada $-\frac{dV_a}{dpH}$ lleva un signo negativo debido a que al agregar ácido fuerte

a un sistema dado el pH disminuye. Con las funciones recíprocas de estas expresiones se obtienen expresiones algebraicas exactas de la primera derivada de la curva de valoración, es decir, dpH/dV_b y $-dpH/dV_a$; estas expresiones son

$$\frac{dpH}{dV_b} = \frac{C_b + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}}{-2.303 \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \left\{ j f_j \sum_{i=0}^n [(i-j) f_i] \right\} \right] + 2.303 (V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}]} \quad (2.2.2.3)$$

$$-\frac{dpH}{dV_a} = \frac{C_a - 10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}}{-2.303 \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \left\{ j f_j \sum_{i=0}^n [(i-j) f_i] \right\} \right] + 2.303 (V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}]} \quad (2.2.2.4)$$

2.2.3 Expresiones generales de capacidad buffer con efecto de dilución de mezclas de especies de un sistema polidonador: β_{dil_b} y β_{dil_a}

De acuerdo a la definición textual de King y Kester [8] de capacidad buffer, es posible aplicar la derivada de la cantidad agregada de base fuerte o de ácido fuerte con respecto al pH, es decir

$$\beta_{dil_b} = \frac{dV_b C_b}{dpH} \quad o \quad \beta_{dil_a} = -\frac{dV_a C_a}{dpH} \quad (2.2.3.1)$$

donde β_{dil_b} y β_{dil_a} es la capacidad buffer con efecto de dilución agregando base fuerte y ácido fuerte respectivamente, y tiene unidades de cantidad de sustancia porque $V_b C_b$ y $V_a C_a$ son la cantidad de sustancia agregada de base y ácido fuertes respectivamente. Tomando en cuenta que las concentraciones de la base y del ácido, C_b y C_a , son constantes, es posible reescribir las expresiones de la ecuación (2.2.3.1) como sigue.

$$\beta_{dil_b} = C_b \frac{dV_b}{dpH} \quad o \quad \beta_{dil_a} = -C_a \frac{dV_a}{dpH} \quad (2.2.3.2)$$

Introduciendo las ecuaciones (2.2.2.1) y (2.2.2.2) en las expresiones de la ecuación (2.2.3.2), se obtiene

$$\beta_{dil_b} = \frac{dV_b C_b}{dpH} = \frac{-2.303 \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \left\{ j f_j \sum_{i=0}^n [(i-j) f_i] \right\} \right] + 2.303 (V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}]}{1 + \left(\frac{1}{C_b} \right) (10^{-pH} - 10^{pH-pK_w})} \quad (2.2.3.3)$$

$$\beta_{\text{dil}_a} = -\frac{dV_a C_a}{d\text{pH}} = \frac{-2.303 \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \left\{ j f_j \sum_{i=0}^n [(i-j) f_i] \right\} \right] + 2.303 (V_o + V_a) \left[10^{-\text{pH}} + 10^{\text{pH}-\text{pK}_w} \right]}{1 - \left(\frac{1}{C_a} \right) \left(10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH}-\text{pK}_w} \right)} \quad (2.2.3.4)$$

Con estas expresiones se pueden construir curvas de $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$ de mezclas de especies de un sistema polidonor considerando ambas valoraciones, siendo $C_b = C_a$ [38]. La capacidad buffer de una solución amortiguadora tiene dos contribuciones, una está dada por las especies ácida y básica del disolvente, y la otra corresponde al sistema polidonor, llamada *capacidad buffer intrínseca* de acuerdo a Moya-Hernández [18].

Las ecuaciones aquí presentadas se implementaron en hojas de cálculo elaboradas en el programa de Excel 2007 de la suite Office de *Microsoft*[®], con la finalidad de contar con un simulador de curvas de $\text{pH}=f(V)$, $\bar{q} = f(\text{pH})$, $d\text{pH}/dV=f(V)$, $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$, entre otras. Este simulador se muestra en el apéndice A.1.

El modelo termodinámico hasta aquí presentado se publicó en marzo de 2012 como parte de un capítulo del libro *Stoichiometry and Research – The Importance of Quantity in Biomedicine* [33].

2.3 Aplicación del modelo variando la naturaleza del sistema polidonor

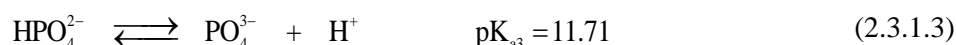
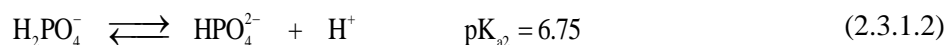
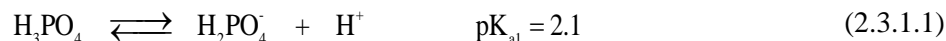
En este trabajo, se estudia la capacidad buffer de disoluciones que contienen diferente sistema polidonor de protones, clasificándolos a su vez, con respecto a la distancia que existe entre los valores de pK_a vecinos.

En esta sección se muestra el estudio del sistema de fosfatos ($\text{PO}_4^{3-}=\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}/\text{H}^+$) y del sistema de citratos ($\text{Cit}^{3-}=\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-/\text{HCit}^{2-}/\text{Cit}^{3-}/\text{H}^+$), mostrando que el modelo presentado anteriormente es aplicable a cualquier sistema polidonor de n protones. Los gráficos que se muestran a continuación ($f_j = f(\text{pH})$, carga promedio \bar{q} , $\text{pH}=f(V)$, $d\text{pH}/dV$ y de $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$, etc.) se han construido con el simulador de curvas elaborado en este trabajo y mostrado en el apéndice A.1.

2.3.1 Sistemas polipróticos con valores de pK_a separados

El sistema de fosfatos (PO_4') es un sistema tridonador de protones, los valores de pK_a son $pK_{a1}=2.1$ [39], $pK_{a2}=6.75$ [40] y $pK_{a3}=11.71$ [41]. Si 10 mL de una solución que contiene a las especies H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$ con $[PO_4']_T=0.5$ M, se valora con NaOH de concentración $C_b=0.5$ M, es posible construir gráficos como: el diagrama de distribución, la carga promedio, la curva de valoración, la primera derivada, y la capacidad buffer con dilución.

El uso de la numeración en el subíndice de pK_a , indica el orden de disociación de los equilibrios de acidez sucesivos, a partir del poliacido [42]. A veces se omite el subíndice «a» [11]. Para el caso del sistema de PO_4' , el conjunto de equilibrios de disociación ácida está dado en las ecuaciones (2.3.1.1) a (2.3.1.3):



En la figura 2.3.1.1 se muestra el diagrama de distribución correspondiente al sistema de fosfatos. Los puntos de intersección de las fracciones entre dos especies conjugadas que contienen a PO_4^{3-} , está dado por el valor siguiente.

$$pH = pK_{a_j} \quad (2.3.1.4)$$

En estas intersecciones, las fracciones molares de las especies predominantes son iguales. Si la fracción de la especie $H_jL^{(j-a)}$ es más grande que todas las demás especies que contienen a L, se dice que esa especie predomina en el sistema. Basta observar el intervalo de pH donde la fracción de una especie es más grande que cualquier otra para construir el diagrama de zonas de predominio (PZD) de especies que contienen L en el sistema [35].

En también se observa que cuando las fracciones molares de las especies predominantes se igualan, las concentraciones de las especies de cada par, $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ y HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} , son iguales. Se observa también que todas las especies de PO_4' predominan en un cierto intervalo de pH.

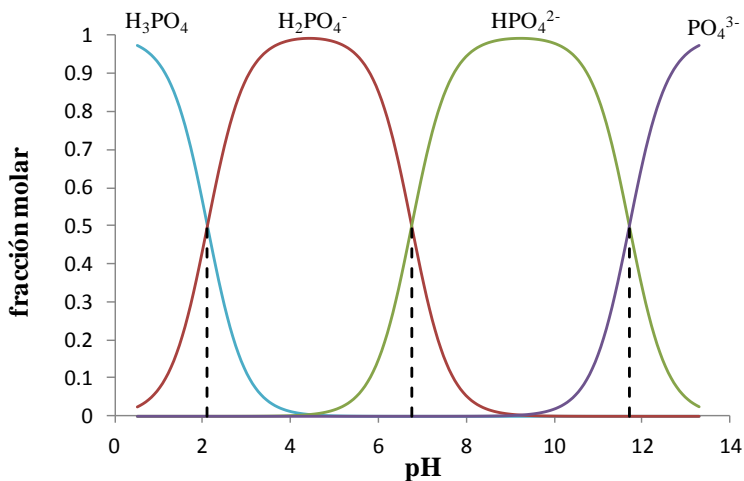


Figura 2.3.1.1. Diagrama de Distribución de especies químicas del sistema de PO_4^{3-} . $\text{pK}_{a1}=2.1$ [39], $\text{pK}_{a2}=6.75$ [40] y $\text{pK}_{a3}=11.71$ [41]. — $f_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, — $f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$, — $f_{\text{HPO}_4^{2-}}$, — $f_{\text{PO}_4^{3-}}$, ---- Intersección con valores de pH igual a pK_{a1} , pK_{a2} y pK_{a3} .

La carga promedio \bar{q} de las especies que contienen a PO_4^{3-} , se muestra en la figura 2.3.1.2. Se observa que de acuerdo al predominio de especies, al incrementar el pH, \bar{q} va tomando valores de 0, -1, -2 y -3.

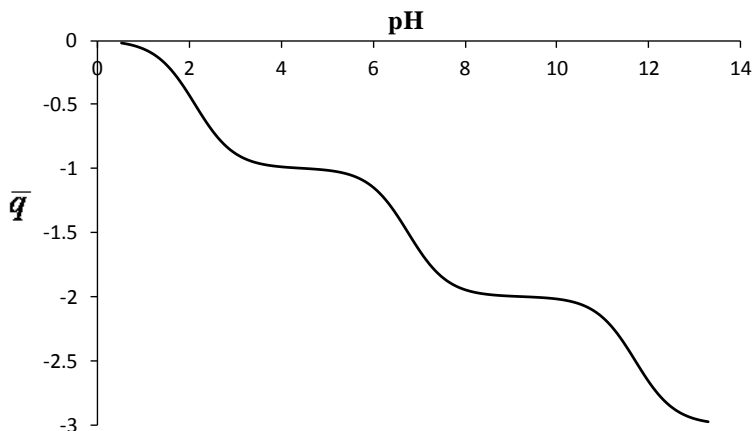
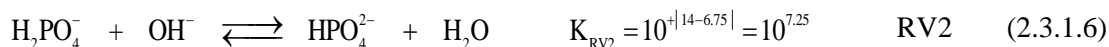


Figura 2.3.1.2. Carga promedio \bar{q} de las especies químicas que contienen a PO_4^{3-} .

Las curvas de $\text{pH}=f(V)$ y de dpH/dV_b calculadas empleando las ecuaciones (2.2.1.11) y (2.2.2.3) respectivamente, cuando 10 mL de una solución que contiene a las especies H_3PO_4 y H_2PO_4^- con $[\text{PO}_4^{3-}]_T=0.5$ M, se valoran con NaOH de concentración $C_b=0.5$ M, se muestra en la figura 2.3.1.3. El

modelo termodinámico presentado es un modelo robusto; es decir, no proporciona una interpretación sobre las reacciones que ocurren durante el proceso de valoración. Sin embargo, es una gran herramienta debido a que predice, de manera rápida y sin aproximaciones, la forma de la curva de valoración que se espera obtener experimentalmente, aunque los sistemas de estudio sean muy complejos.

Debido a que el sistema de PO_4 es un sistema tridonador de protones, en la curva de valoración de $\text{pH}=f(V)$ se esperaría observar tres puntos de equivalencia, pero sólo se ven la primera y segunda reacciones de valoración, RV1 y RV2 respectivamente, ya que la tercera reacción de valoración, RV3 no es cuantitativa. Esto se explica empleando el método de Charlot basado en la teoría ácido-base de Brønsted. Este método se aborda en el apéndice B.1.



Los textos mencionan que β tiene un valor máximo cuando $\text{pH}=\text{pK}_a$ de un par conjugado ácido-base, y que este par debe usarse para imponer el pH en un intervalo $\text{pK}_a-1 < \text{pH} < \text{pK}_a+1$. Finalmente este comportamiento es generalizado para sistemas polipróticos, pero los textos no explican la razón para justificar dichas afirmaciones. En esta sección, estas características serán discutidas.

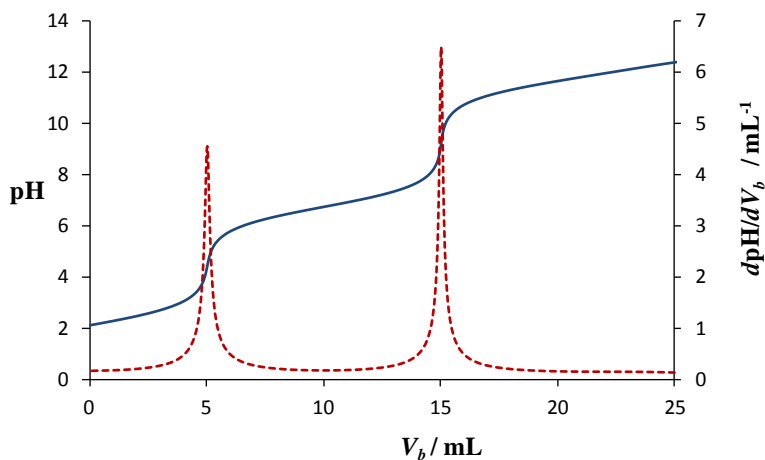


Figura 2.3.1.3. Valoración de 10 mL de una solución que contiene a las especies H_3PO_4 y H_2PO_4^- con $[\text{PO}_4]_{\text{T}}=0.5$ M, valorados con NaOH de concentración $C_b=0.5$ M. — Curva de valoración teórica de $\text{pH}=f(V_b)$. - - - Curva teórica de $d\text{pH}/dV_b$.

La figura 2.3.1.4 muestra las curvas de $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$ de un sistema monodonador con $\text{pK}_a=2.1$ (línea punteada) y concentración total 0.5 M, así como la del sistema de fosfatos a la misma concentración y con valores de $\text{pK}_{a1}=2.1$, $\text{pK}_{a2}=6.75$ y $\text{pK}_{a3}=11.71$ (línea continua). De acuerdo con los libros de texto, se esperaría observar tres picos (máximos) en la curva de β_{dil} para el sistema de fosfatos. Esto no es así porque el máximo colocado en el valor de $\text{pH}=\text{pK}_{a3}=11.71$ está enmascarado por una alta concentración de OH^- (de la base fuerte agregada) y porque hay mucha dilución para llegar a este punto [33].

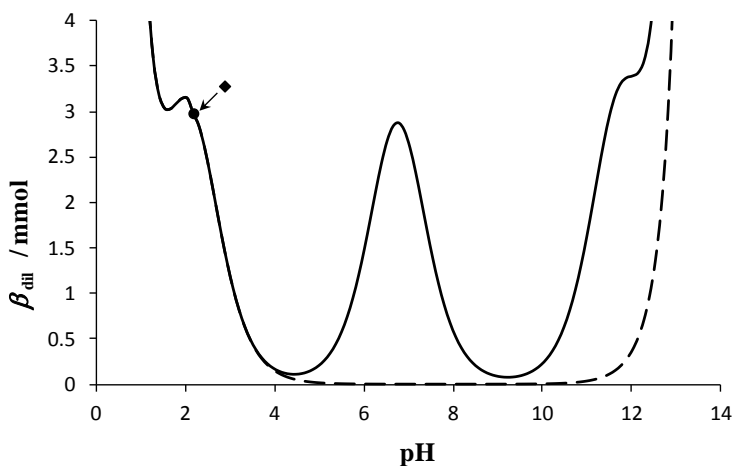


Figura 2.3.1.4. Curva de $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$ con $C_a=C_b=0.5$ M. La línea continua corresponde a una solución que contiene H_3PO_4 y H_2PO_4^- con $[\text{PO}_4^-]_{\text{T}}=0.5$ M, $V_o=10$ mL. La línea segmentada corresponde a una solución conteniendo un par HL/L^{a-} con $[\text{L}^-]_{\text{T}}=0.5$ M, $V_o=10$ mL, $\text{pK}_a=2.1$.
 • Sistema inicial de PO_4^- , ♦ Sistema inicial de L^- .

También se observa en la figura 2.3.1.4 que el máximo correspondiente a $\text{pK}_{a1}=2.1$ del sistema de fosfatos presenta el mismo comportamiento que el máximo del sistema HL/L^{a-} . Esto es cierto porque el valor de pK_{a2} es mucho más grande que pK_{a1} . Además, en las zonas donde β_{dil} es pequeña (o nula), pequeñísimas adiciones de base fuerte o ácido fuerte generan un cambio muy grande en el pH de la disolución.

Finalmente, la figura 2.3.1.4 muestra que, a la derecha o izquierda del máximo de β_{dil} ($\beta_{\text{dil máx}}=2.9$ mmol) dado por el par $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ con $\text{pK}_{a2}=6.75$, $\beta_{\text{p dil}}$ disminuye una tercera parte de su valor máximo, $\beta_{\text{dil}}=\beta_{\text{dil máx}}/3=0.97$ mmol, para valores de $\text{pH}=5.75$ y 7.75 . Estos valores de pH definen prácticamente el mismo intervalo establecido en los libros de texto, pero esto sólo es cierto cuando los picos en β_{dil} no están cerca de los extremos de la escala de pH como se observa en el pico dado por el par $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ con $\text{pK}_{a1}=2.1$.

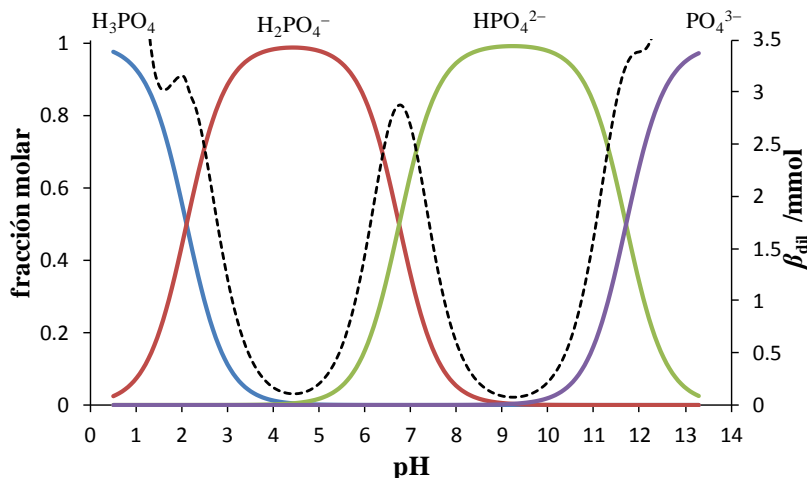


Figura 2.3.1.5. Diagrama de distribución y curva de β_{dil} del sistema de PO_4^3- , partiendo de una solución que contiene H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$ con $[PO_4^3-]_T=0.5$ M, $V_o=10$ mL, empleando concentraciones de ácido fuerte y base fuerte $C_b=C_a=0.5$ M. $pK_{a1}=2.1$ [39], $pK_{a2}=6.75$ [40] y $pK_{a3}=11.71$ [41]. — $f_{H_3PO_4}$, — $f_{H_2PO_4^-}$, — $f_{HPO_4^{2-}}$, — $f_{PO_4^{3-}}$, - - - β_{dil} .

La relación que existe entre los diagramas de distribución y la capacidad buffer (línea punteada), puede observarse en la figura 2.3.1.5. Se observa que β_{dil} es máxima en los puntos de intersección entre dos especies químicas predominantes, en estos puntos las fracciones molares (o concentraciones) son iguales; por lo tanto, la capacidad buffer se encuentra en un valor de pH igual al valor del pK_a , es decir donde se tiene presente el ácido y la base conjugada.

2.3.2 Sistemas polipróticos con valores de pK_a cercanos

En este apartado se estudia el sistema de citratos (Cit^3-) por tener valores de pK_a cercanos entre sí. Estos valores de pK_a son: $pK_{a1}=3.0$, $pK_{a2}=4.4$ y $pK_{a3}=6.1$ [43]. Si se considera la valoración de 10 mL de una solución que contiene a las especie H_3Cit y H_2Cit^- con $[Cit^3-]_T=0.5$ M, con base fuerte de concentración $C_b=0.5$ M.

En las figuras 2.3.2.1 y 2.3.2.2 se muestran el diagrama de distribución (DD) y la carga promedio \bar{q} de las especies que contienen Cit^{3-} , respectivamente; el análisis e interpretación de estos gráficos es similar a lo que se hace en las figuras 2.3.1.1 y 2.3.1.2 correspondientes al sistema de PO_4^3- . En la

figura 2.3.2.1, se observa que todas las especies de Cit^{3-} predominan en cierto intervalo de pH. La figura 2.3.2.2 muestra la variación de \bar{q} con respecto al pH, debido a que los valores de pK_a del sistema de Cit^{3-} están muy cercanos entre sí, no se observan mesetas entre cargas promedio 0 y -2.

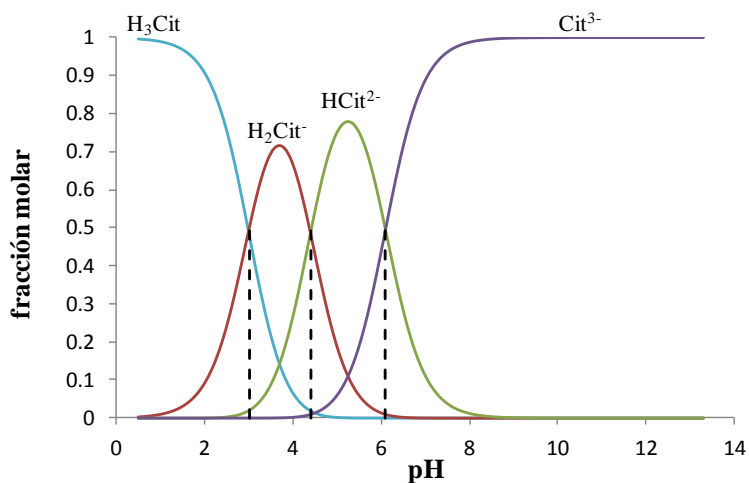


Figura 2.3.2.1. Diagrama de Distribución de especies químicas del sistema de Cit^3- . $\text{pK}_{a1}=3.0$, $\text{pK}_{a2}=4.4$ y $\text{pK}_{a3}=6.1$ [43]. — $f_{\text{H}_3\text{Cit}}$, — $f_{\text{H}_2\text{Cit}^-}$, — $f_{\text{HCit}^{2-}}$, — $f_{\text{Cit}^{3-}}$, ---- Intersección con valores de pH igual a pK_{a1} , pK_{a2} y pK_{a3} .

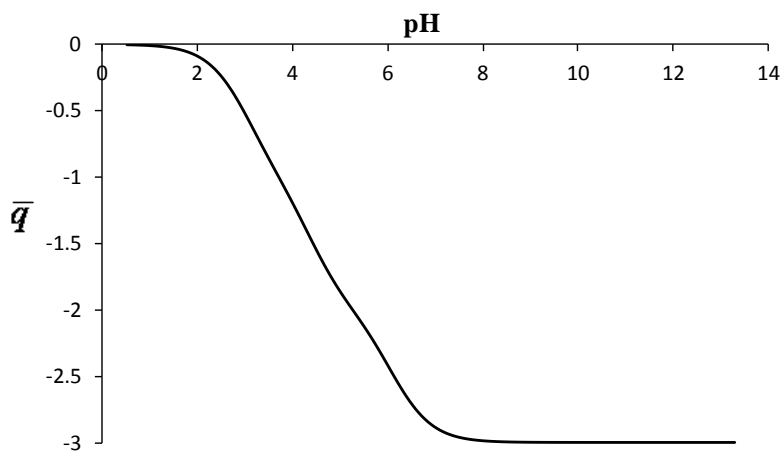


Figura 2.3.2.2. Carga promedio \bar{q} de las especies químicas que contienen Cit^{3-} .

Las curvas de $\text{pH}=f(V)$ y de $d\text{pH}/dV_b$ para la valoración mencionada anteriormente se muestra en la figura 2.3.2.3. En teoría, la curva de valoración debería presentar tres puntos de equivalencia debido a que el sistema de Cit^- es un sistema tridonador de protones, pero solo se ve el tercer punto de equivalencia porque la primera y segunda reacciones de valoración, RV1 y RV2 , (ecuaciones 2.3.2.1 y 2.3.2.2) son poco cuantitativas. La interpretación de lo que ocurre químicamente durante el proceso de la valoración, se puede explicar mediante el método de Charlot, como se muestra en el apéndice B.2.

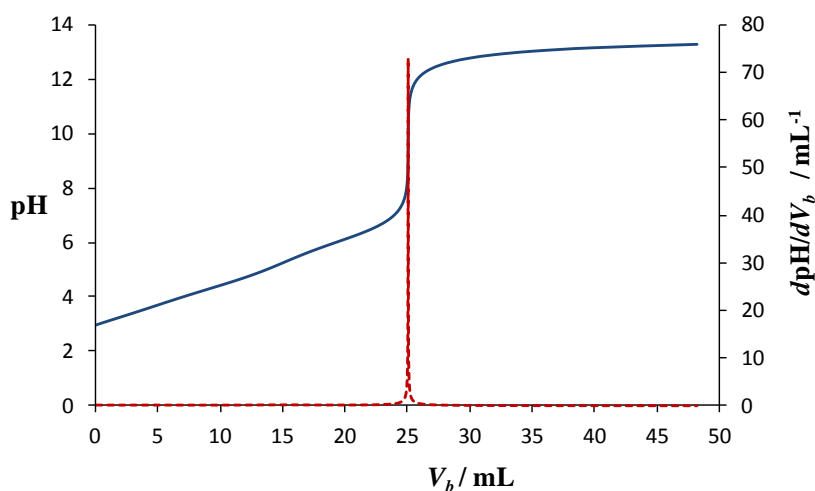
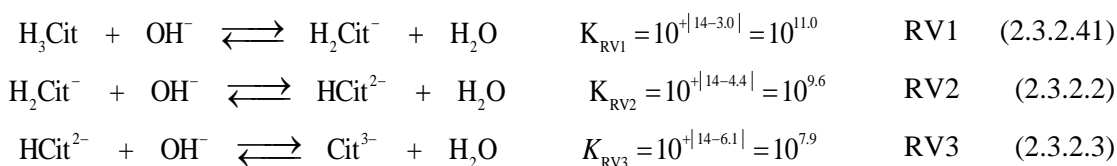


Figura 2.3.2.3. Valoración de 10 mL de una solución que contiene a las especies H_3Cit y H_2Cit^- con $[\text{Cit}^-]_{\text{T}}=0.5 \text{ M}$, valorados con NaOH de concentración $C_b=0.5\text{M}$. — Curva de valoración teórica de $\text{pH}=f(V)$. - - - Curva teórica de $d\text{pH}/dV_b$.

Los libros de texto no mencionan cual sería el comportamiento esperado de un buffer que contiene un sistema de poliprótico con valores de pK_a cercanos entre sí. La figura 2.3.2.4 muestra la comparación de la curva de $\beta_{\text{dii}}=f(\text{pH})$ de un sistema de monoprótico $\text{HL}/\text{L}^{\alpha-}$ (línea segmentada) con la curva del sistema de Cit^- (línea continua) considerando que $\text{pK}_a=\text{pK}_{a1}=3.0$ [43] y la misma concentración total.

La figura 2.3.2.4, muestra tres picos asimétricos traslapados en la curva de β_{dil} del sistema de citratos, sus valores máximos no corresponden con los valores de pK_a en la escala de pH, debido a que, al menos dos pares conjugados ácido-base contribuyen a β_{dil} para cada pico; provocando además, que β_{dil} del sistema de citratos sea mayor que el de un pico determinado solamente por un par ácido-base.

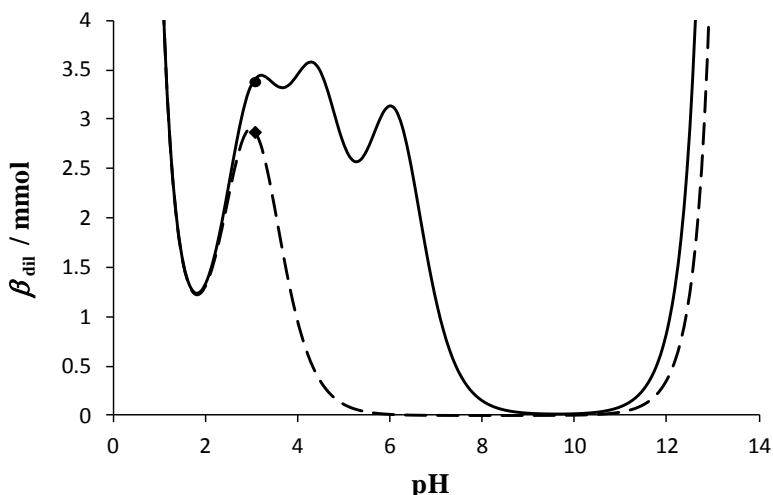


Figura 2.3.2.4. Curvas de $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$ con $C_a=C_b=0.5$ M. La línea continua corresponde a una solución que contiene H_3Cit y H_2Cit^- con $[\text{Cit}']_{\text{T}}=0.5$ M, $V_o=10$ mL, $\text{pK}_{a1}=3.0$, $\text{pK}_{a2}=4.4$ y $\text{pK}_{a3}=6.1$ [43]. La línea segmentada corresponde a una solución conteniendo un par $\text{HL}/\text{L}^{\ominus}$ con $[\text{L}']_{\text{T}}=0.5$ M, $V_o=10$ mL, $\text{pK}_a=3.0$. • Sistema inicial de Cit' , ♦ Sistema inicial de L' .

La figura 2.3.2.4 también muestra que para el sistema de citratos, con $\text{pK}_{a1} \approx \text{pK}_{a2}$ y $\text{pK}_{a2} \approx \text{pK}_{a3}$, el intervalo útil de imponer pH va de 2.0 a 7.1 aproximadamente, porque β_{dil} es grande en este intervalo. Esto sugiere que para los sistemas de polipróticos con valores de pK_a cercanos, que van desde pK_{ai} a pK_{aj} , se puede encontrar una capacidad buffer adecuada en un intervalo de pH útil que va desde $\text{pK}_{ai}-1$ a $\text{pK}_{aj}+1$.

La relación que existe entre los diagramas de distribución y la capacidad buffer (línea punteada) del sistema de Cit' se observa en la figura 2.3.2.5. Se muestra que los máximos de β_{dil} no corresponden con los valores de $\text{pH}=\text{pK}_a$ debido a que los pares ácido-base están interferidos entre sí por sus valores de pK_a cercanos.

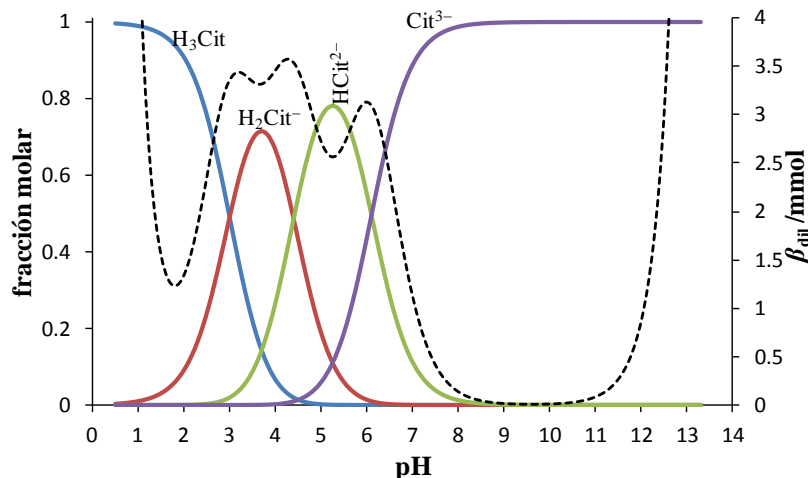


Figura 2.3.2.5. Diagrama de distribución y curva de β_{dil} del sistema de Cit', partiendo de una solución que contiene H_3Cit y H_2Cit^- con $[Cit']_T=0.5$ M, $V_o=10$ mL, empleando concentraciones de ácido fuerte y base fuerte $C_b=C_a=0.5$ M. $pK_{a1}=3.0$, $pK_{a2}=4.4$ y $pK_{a3}=6.1$ [43].

— f_{H_3Cit} , — $f_{H_2Cit^-}$, — $f_{HCit^{2-}}$, — $f_{Cit^{3-}}$, ---- β_{dil} .

2.4 Aplicación del modelo variando las especies de un sistema polidonador y sus concentraciones manteniendo la misma concentración total del sistema

En la figura 2.4.1 se muestran curvas de $\beta_{dil}=f(pH)$ de tres soluciones que contienen diferentes especies del sistema de fosfatos a una concentración total de $[PO_4'] = 0.5$ M, el volumen de estas soluciones son 20 mL los cuales se valoran con NaOH y con HCl de concentración $C_b=C_a=0.5$ M. Los valores de pK_a que se emplean en este apartado son $pK_{a1}=2.2$, $pK_{a2}=7.1$ y $pK_{a3}=12.3$ [43]. En la figura 2.4.1a, la solución está formada por $[H_3PO_4]=0.25$ M y $[H_2PO_4^-]=0.25$ M en la mezcla, la figura 2.4.1b hace referencia a una solución formada por $[H_2PO_4^-]=0.25$ M y $[HPO_4^{2-}]=0.25$ M; y finalmente, la figura 2.4.1c, se construyó a partir de una solución de $[HPO_4^{2-}]=0.25$ M y $[PO_4^{3-}]=0.25$ M.

En la figura 2.4.1 se observa que, mientras se mantenga la misma concentración total y el mismo volumen inicial del sistema polidonador, la capacidad buffer es prácticamente la misma salvo por el efecto de dilución; por ejemplo, viendo el punto inicial del sistema de PO_4' en la figura 2.4.1a, se observa que en esta zona, sí existe un máximo en la curva de β_{dil} , mientras que en la figura 2.4.1c esto no es así debido a que el sistema inicial presenta un pH muy básico y para llegar a este punto ($pH \approx 2.3$),

se ha agregado mucho ácido HX. Por lo tanto, es posible cambiar de par ácido-base (o zona para fijar el pH) con tan sólo agregar la suficiente cantidad de base fuerte o ácido fuerte.

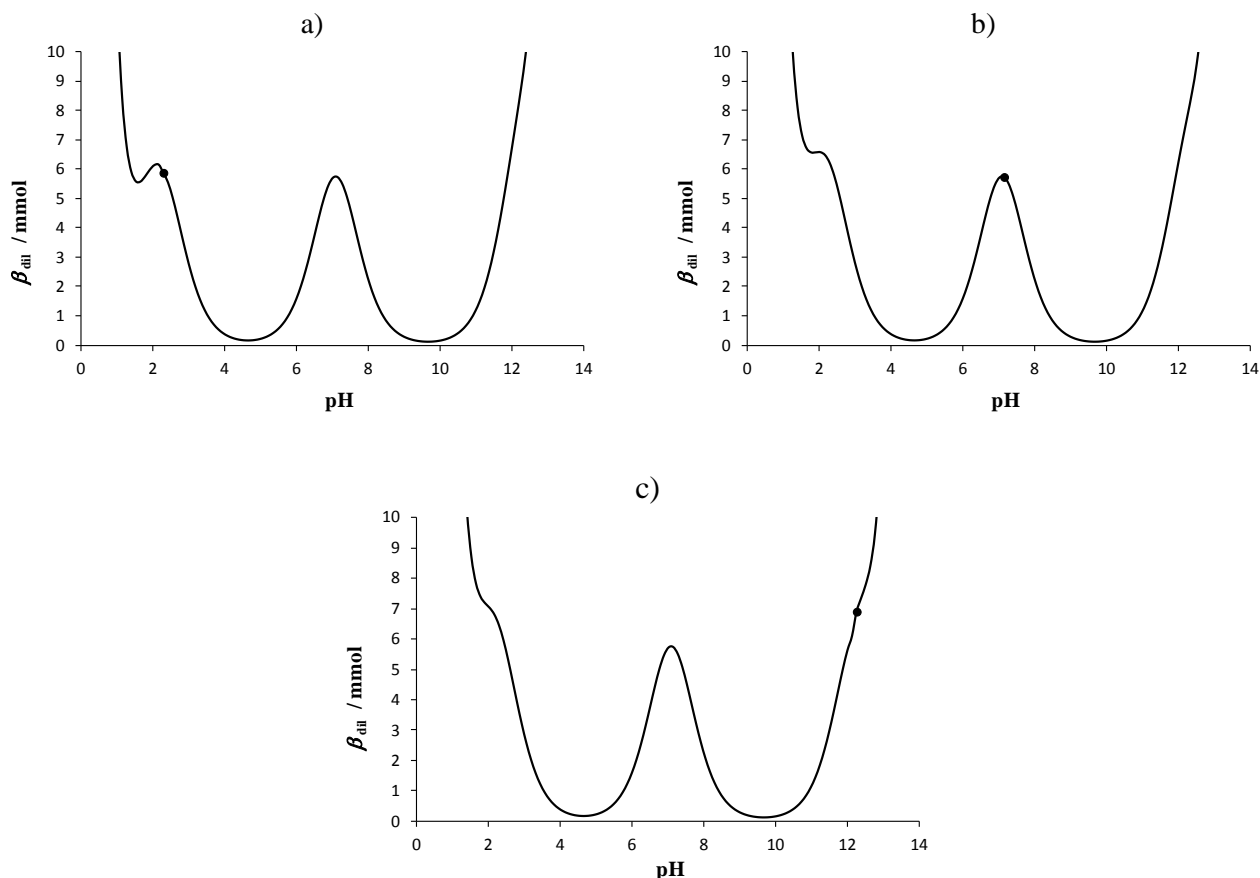


Figura 2.4.1. Curvas de $\beta_{dil}=f(\text{pH})$ para el sistema de PO_4' con $C_b=C_a=0.5 \text{ M}$. • Sistema inicial de PO_4' . $\text{pK}_{a1}=2.2$, $\text{pK}_{a2}=7.1$ y $\text{pK}_{a3}=12.3$ [43]. a) $V_o=20 \text{ mL}$, H_3PO_4 y H_2PO_4^- con $[\text{PO}_4']_T=0.5 \text{ M}$. b) $V_o=20 \text{ mL}$, H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} con $[\text{PO}_4']_T=0.5 \text{ M}$. c) $V_o=20 \text{ mL}$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} con $[\text{PO}_4']_T=0.5 \text{ M}$.

En la figura 2.4.2 se analiza el comportamiento de las curvas $\text{pH}=f(V_b)$ y de $d\text{pH}/dV_b$ variando el número de especies de un sistema de PO_4' . Se tienen 3 soluciones de 10 mL, la solución 1 contiene únicamente $[\text{H}_3\text{PO}_4]=0.5 \text{ M}$, la solución 2 está formada por $[\text{H}_3\text{PO}_4]=0.25 \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]=0.25 \text{ M}$ en la mezcla; y, la solución 3, está formada por las especies: $[\text{H}_3\text{PO}_4]=0.125 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]=0.125 \text{ M}$, $[\text{HPO}_4^{2-}]=0.125 \text{ M}$ y $[\text{PO}_4^{3-}]=0.125 \text{ M}$ en la mezcla. Las tres soluciones tienen una concentración total de fosfatos de $[\text{PO}_4']_T=0.5 \text{ M}$, las cuales se valoran con base fuerte (NaOH) de concentración $C_b=0.5 \text{ M}$.

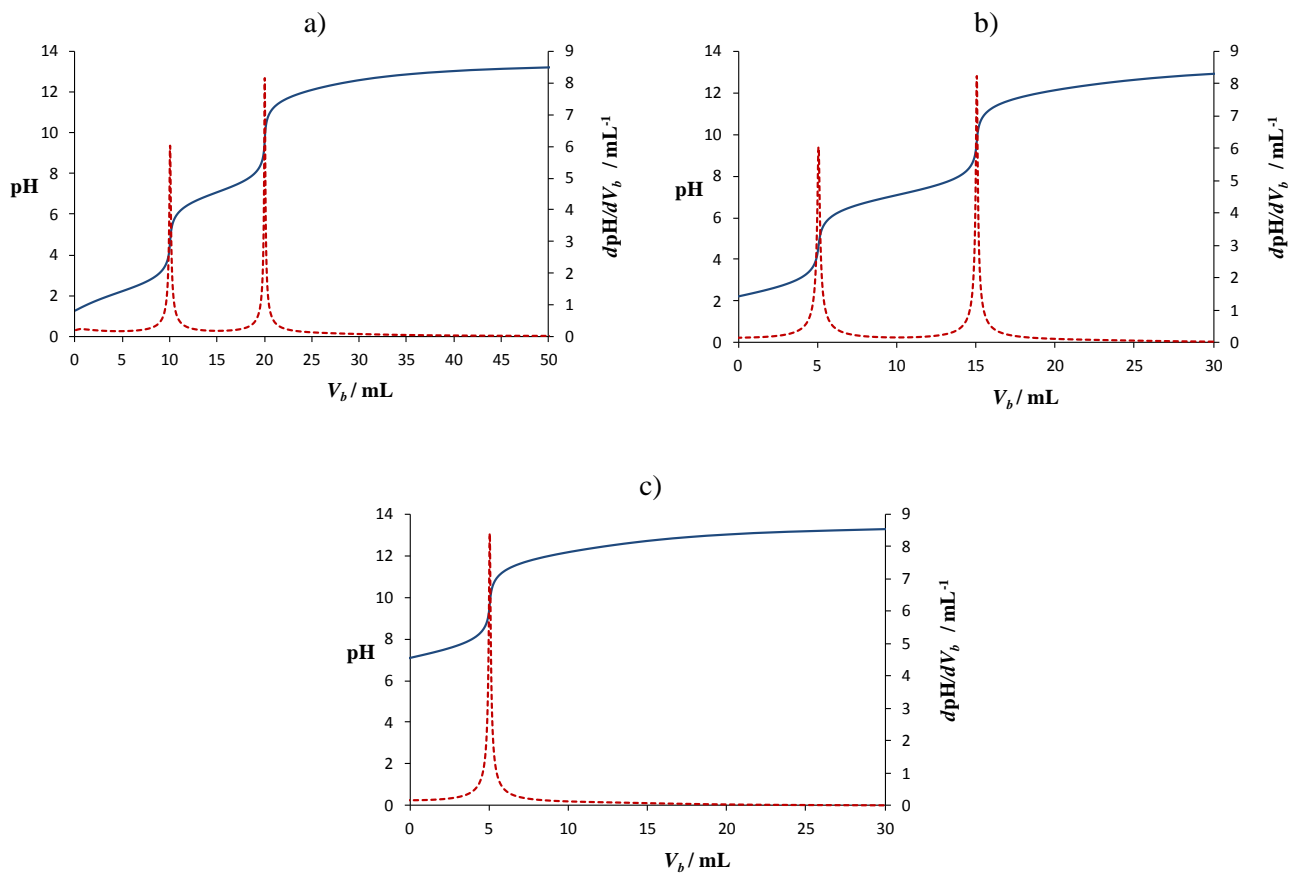


Figura 2.4.2. Curvas de $pH=f(V)$ y $dpH/dV_b=f(V_b)$ con $C_b=0.5$ M. a) $V_o=10$ mL, H_3PO_4 con $[PO_4^{3-}]_T=0.5$ M. b) $V_o=10$ mL, H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$ con $[PO_4^{3-}]_T=0.5$ M. c) $V_o=10$ mL, H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} con $[PO_4^{3-}]_T=0.5$ M. $pK_{a1}=2.2$, $pK_{a2}=7.1$ y $pK_{a3}=12.3$ [43].

También, en la figura 2.4.2, se observa que el volumen de los puntos de equivalencia es diferente para cada solución, y el número de puntos de equivalencia varía dependiendo de la especie(s) que esté presente cuando la solución llega al equilibrio; es decir, cuando todos los equilibrios químicos (de acuerdo a la escala de predicción de reacciones del método de Charlot) tienen valores de los logaritmos de las constantes de equilibrio negativos ($\log K < 0$) [35]. En la solución 3, existen reacciones previas entre las especies que se mezclan antes de reaccionar con el valorante (OH^-).

Si ahora se construyen las curvas de β_{dil} para las tres soluciones mencionadas anteriormente, se obtiene la figura 2.4.3 empleando ambas valoraciones (agregando V_b y V_a).

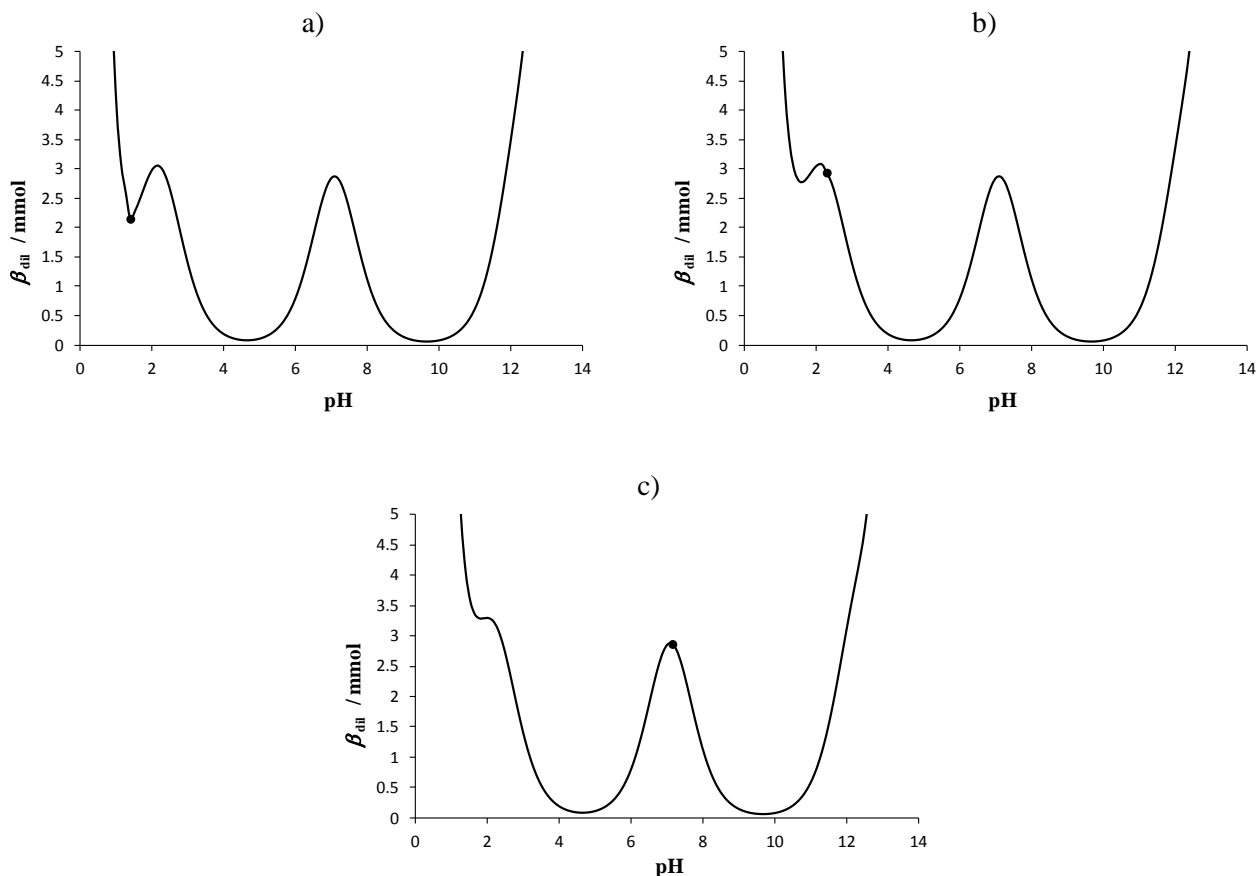


Figura 2.4.3. Curvas de $\beta_{dil}=f(\text{pH})$ con $C_b=C_a=0.5 \text{ M}$. • Sistema inicial de PO_4^{3-} . $\text{p}K_{a1}=2.2$, $\text{p}K_{a2}=7.1$ y $\text{p}K_{a3}=12.3$ [43]. a) $V_o=10 \text{ mL}$, H_3PO_4 con $[\text{PO}_4^{3-}]_T=0.5 \text{ M}$. b) $V_o=10 \text{ mL}$, H_3PO_4 y H_2PO_4^- con $[\text{PO}_4^{3-}]_T=0.5 \text{ M}$. c) $V_o=10 \text{ mL}$, H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} con $[\text{PO}_4^{3-}]_T=0.5 \text{ M}$.

Al analizar la figura 2.4.3 se concluye que no importa la especie ni el número de especies de un sistema polidonor que estén presentes en una solución, mientras se mantenga la concentración total del sistema $[\text{L}^*]_T$ y el mismo V_o , la β_{dil} es la misma salvo por el efecto de dilución.

Si ahora se analiza el comportamiento de las curvas $\text{pH}=f(V)$ y de $\beta_{dil}=f(\text{pH})$ cuando se mantienen las mismas especies en solución pero a diferentes concentraciones de cada una de ellas, manteniendo igual concentración total del sistema, $[\text{L}^*]_T$, se concluye que las curvas de valoración también serán diferentes mientras que la β_{dil} será la misma como se muestra en la figura 2.4.4. En la figura 2.4.4a se aborda el estudio de $\text{pH}=f(V_b)$ y de $\beta_{dil}=f(\text{pH})$ de una solución formada al mezclar 2.5 mL de $[\text{H}_3\text{PO}_4]=0.5 \text{ M}$, 2.5 mL de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]=0.5 \text{ M}$, 2.5 mL de $[\text{HPO}_4^{2-}]=0.5 \text{ M}$ y 2.5 mL de $[\text{PO}_4^{3-}]=0.5 \text{ M}$, con $[\text{PO}_4^{3-}]_T=0.5 \text{ M}$; la figura 2.4.4b muestra curvas de $\text{pH}=f(V_b)$ y de $\beta_{dil}=f(\text{pH})$ de una mezcla

formada al combinar 2.5 mL de $[H_3PO_4]=0.6$, 2.5 mL de $[H_2PO_4^-]=0.8$, 2.5 mL de $[HPO_4^{2-}]=0.2$ y 2.5 mL de $[PO_4^{3-}]=0.4$, con $[PO_4^{3-}]_T=0.5$ M..

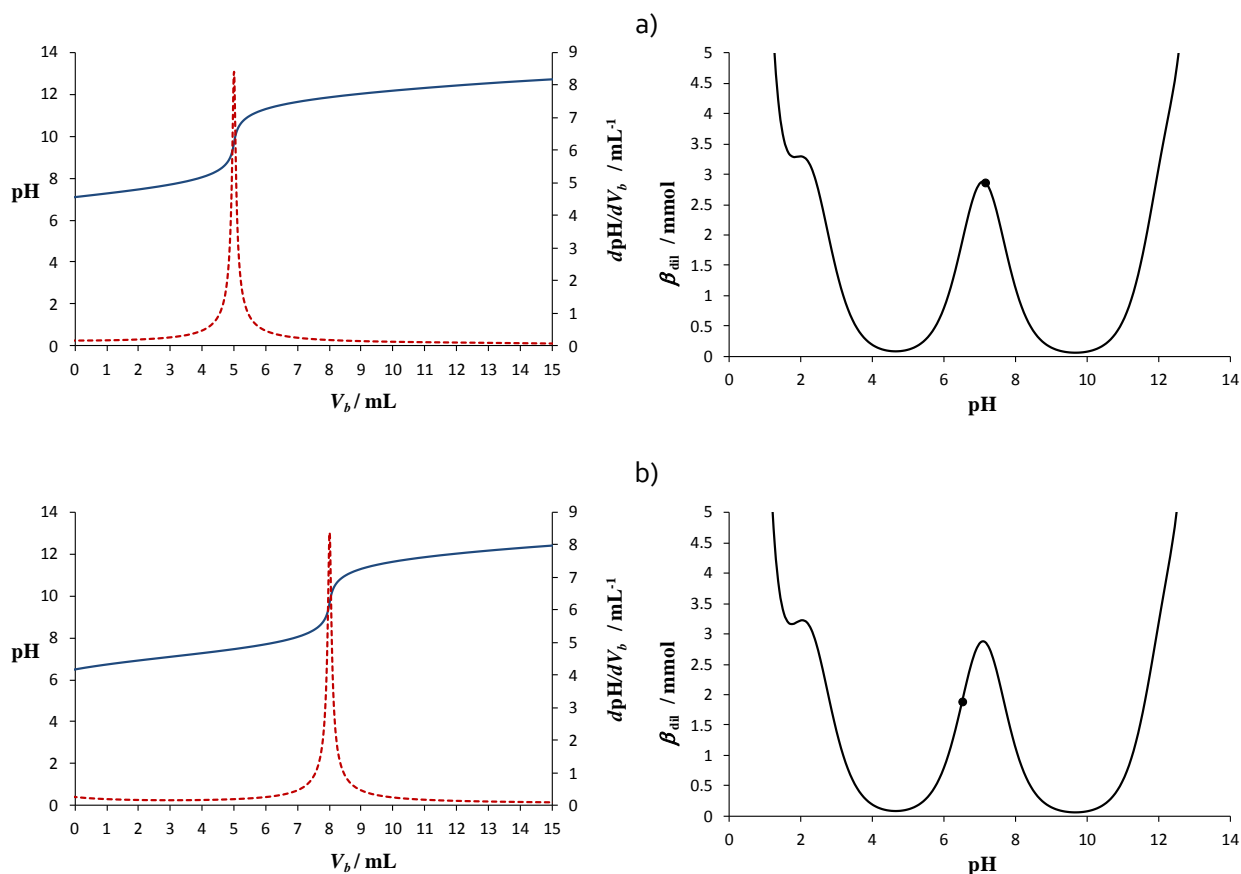


Figura 2.4.4. Curvas de $pH=f(V_b)$, dpH/dV_b y $\beta_{dil}=f(pH)$ teóricas. $C_b=C_a=0.5$ M. • Sistema inicial de PO_4^{3-} . $pK_{a1}=2.2$, $pK_{a2}=7.1$ y $pK_{a3}=12.3$ [43]. a) $V_o=10$ mL, 2.5 mL de $[H_3PO_4]=0.5$, 2.5 mL de $[H_2PO_4^-]=0.5$, 2.5 mL de $[HPO_4^{2-}]=0.5$ y 2.5 mL de $[PO_4^{3-}]=0.5$ con $[PO_4^{3-}]_T=0.5$ M. b) $V_o=10$ mL, 2.5 mL de $[H_3PO_4]=0.6$, 2.5 mL de $[H_2PO_4^-]=0.8$, 2.5 mL de $[HPO_4^{2-}]=0.2$ y 2.5 mL de $[PO_4^{3-}]=0.4$. con $[PO_4^{3-}]_T=0.5$ M.

2.5 Aplicación del modelo analizando el efecto del tamaño y de la concentración del sistema buffer sobre β_{dil}

Hoy en día, no hay índices de desempeño para evaluar condiciones en las que un buffer es útil para fijar un pH. Muchos de los trabajos que existen en la literatura científica que hablan sobre β , no

consideran el tamaño del sistema, sin embargo la capacidad de imponer un valor de pH debería ser mayor para 1 L de solución que para 1 mL de esa misma solución. Intuitivamente se sabe que el desempeño de una solución buffer es mejor cuando se toma un volumen mayor de la misma para fijar el pH. Como se verá en esta sección, β_{dil} toma en cuenta el tamaño del sistema, por contener en su expresión matemática el término V_o , como se observa en las ecuaciones (2.2.3.3) y (2.2.3.4).

La figura 2.5.1 muestra una serie de curvas $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$ de varias soluciones buffer de 1000 mL y otras de 10 mL, y que contiene las especies H_3PO_4 y H_2PO_4^- a diferentes concentraciones del sistema de PO_4' . En este caso, esas concentraciones pueden representarse como $C_{\text{SB}}^o = C_{\text{mez}} = C_{\text{SB}}^{\text{mez}}$ debido a que el sistema buffer es también la mezcla de acuerdo a la figura 2.1.1. Es necesario remarcar que el eje β_{dil} tiene una escala logarítmica a fin de comparar β_{dil} en una amplia gama de concentraciones de PO_4' , según lo sugerido por Urbansky y Schok [9], a fin de comparar β_{dil} en una amplia gama de concentraciones de PO_4' .

La figura 2.5.1a representa un sistema buffer más grande que el representado en la figura 2.5.1b, debido a que los volúmenes iniciales son 1000 mL y 10 mL respectivamente. Como se observa en estas figuras, β_{dil} crece cuando aumenta el tamaño del sistema (V_o). Así, β_{dil} indica bien el comportamiento esperado para un sistema buffer: que debería imponer mejor el pH de un sistema de interés cuando el buffer es más grande.

Por otra parte, la figura 2.5.1 muestra la curva de $\beta_{\text{dil}}(\text{H}_2\text{O}) = f(\text{pH})$ del agua valorada con base fuerte y ácido fuerte, la cual permite ver un límite inferior dado por este disolvente y de sus partículas ácidas y básicas (línea punteada), con respecto a todas las disoluciones acuosas. Por lo tanto, se establece que cualquier solución, incluso el mismo disolvente, tiene una cierta β_{dil} . Se observa que la disminución de la concentración del sistema de PO_4' provoca que β_{dil} disminuya y que también disminuya la anchura del intervalo de pH donde el sistema de PO_4' contribuye más a β_{dil} que el disolvente. Es decir, β_{dil} aumenta aproximadamente 10 veces cuando la concentración total del sistema de polidonador, $[\text{L}']_{\text{T}}$, aumenta 10 veces.

Por otro lado, la figura 2.5.1 muestra que hay una *concentración mínima del sistema buffer* ($C_{\text{SB.min}}$), pequeña, donde el sistema de PO_4' casi no contribuye a β_{dil} , y sólo las especies ácida y básica del disolvente tienen mayor contribución independientemente del tamaño de la solución buffer; en este caso, la $C_{\text{SB.min}} \approx 10^{-6}$ M para que la curva de β_{dil} del sistema de PO_4' se distinga de la curva de $\beta_{\text{dil}}(\text{H}_2\text{O})$, y porque $\text{pK}_{\text{a}2} = 6.75 \approx 7,0$.

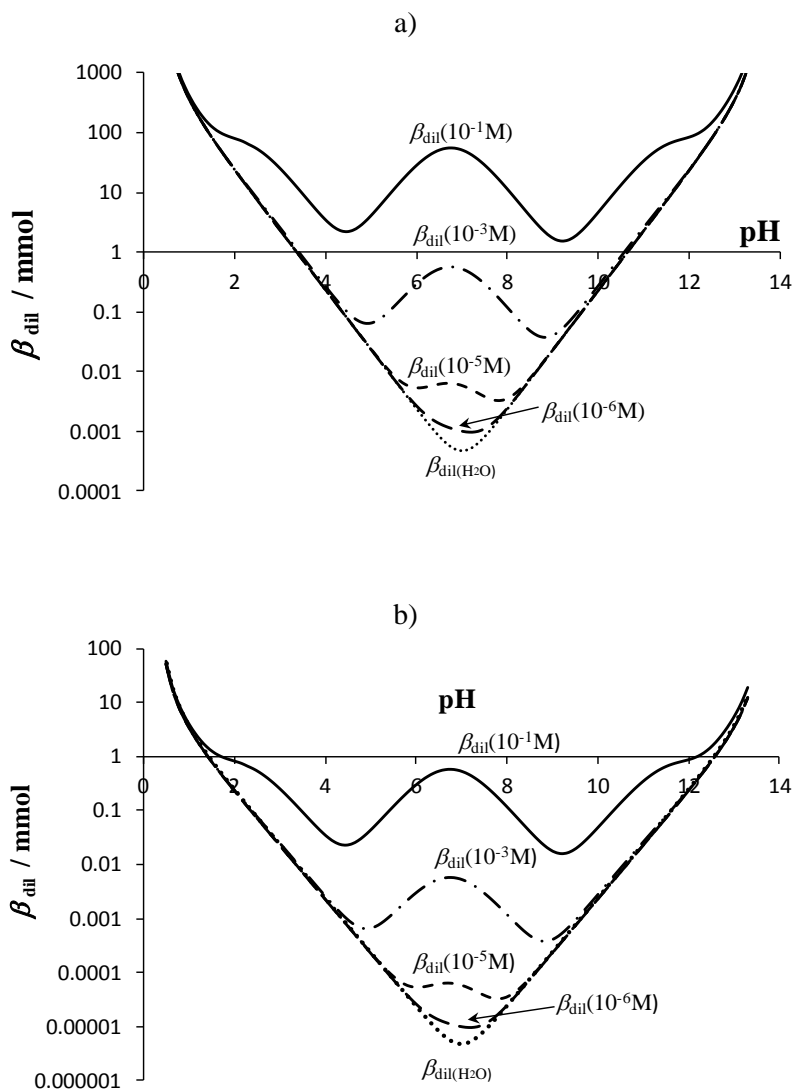


Figura 2.5.1. Curvas calculadas de $\beta_{dii}=f(\text{pH})$ de sistemas conteniendo inicialmente las especies H_3PO_4 and H_2PO_4^- a concentraciones totales de PO_4^{3-} de 10^{-1} M, 10^{-3} M, 10^{-5} M y 10^{-6} M. La línea punteada representa la curva de β_{dii} del agua y sus partículas básica y ácida, $\beta_{dii}(\text{H}_2\text{O})=f(\text{pH})$. $C_b=C_a=0.5$ M. $\text{pK}_{a1}=2.1$ [39], $\text{pK}_{a2}=6.75$ [40] y $\text{pK}_{a3}=11.71$ [41]. a) $V_o=1000$ mL. b) $V_o=10$ mL.

Así como se muestra una concentración mínima para el sistema de PO_4^{3-} , cuando se tenga un par ácido-base HL/L con $\text{pK}_a \approx 7.0$, la $C_{\text{SB min}}$ será la misma (10^{-6} M), pero en otros casos, cuando $\text{pK}_a < 7.0$ o $\text{pK}_a > 7.0$, se debe esperar que la $C_{\text{BS min}}$ sea mayor; es decir, para $\text{pK}_a = 5$ o $\text{pK}_a = 9$, la $C_{\text{SB min}} \approx 10^{-5}$ M y para $\text{pK}_a = 3$ o $\text{pK}_a = 11$, la $C_{\text{SB min}} \approx 10^{-3}$ M.

2.6 Modelo termodinámico: mezclas de especies de varios sistemas polidonadores

2.6.1 Expresiones para curvas de valoración de mezclas de especies de varios sistemas polidonadores: V_b y V_a

Para evaluar el desempeño útil de un buffer para imponer el pH de un sistema dado, es necesario tener ecuaciones de β o β_{dil} que consideren mezclas de varios sistemas polidonadores.

Aunque De Levie [7] presenta ecuaciones que describen el comportamiento β para sistemas polidonadores, la nomenclatura que presentan Rojas-Hernández y col. [33] para estudiar β_{dil} , se retoma para generalizar sus ecuaciones al caso de soluciones buffer de mezclas de diferentes sistemas polidonadores.

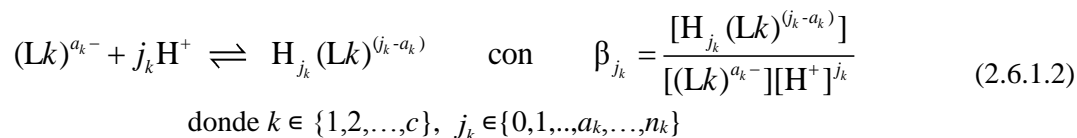
Cuando se tiene una mezcla de c sistemas polidonadores en solución acuosa con $(c+1)$ componentes, una representación general del conjunto de sistemas polipróticos es

$$\begin{aligned} & \text{H}_{n_k}(\text{Lk})^{(n_k - a_k)} / \text{H}_{(n_k - 1)}(\text{Lk})^{(n_k - a_k - 1)} / \dots / \text{H}_{a_k}(\text{Lk}) / \dots / \text{H}(\text{Lk})^{(-a_k + 1)} / (\text{Lk})^{a_k -} / \text{H}^+ \\ & \text{o bien, } \text{H}_{n_k}(\text{Lk})^{(n_k - a_k)} / \dots / \text{H}_{j_k}(\text{Lk})^{(j_k - a_k)} / \dots / (\text{Lk})^{a_k -} / \text{H}^+ \end{aligned} \quad (2.6.1.1)$$

donde $k \in \{1, 2, \dots, c\}$, $j_k \in \{0, 1, \dots, a_k, \dots, n_k\}$

$\text{H}_{n_k}(\text{Lk})^{(n_k - a_k)}$ es el ácido poliprótico del k -ésimo sistema polidonador, $(\text{Lk})^{a_k -}$ es su polibase, n_k es el número de protones del k -ésimo ácido poliprótico, a_k es la carga de la k -ésima polibase en valor absoluto. Las especies que van desde $\text{H}_{(n_k - 1)}(\text{Lk})^{(n_k - a_k - 1)}$ hasta $\text{H}(\text{Lk})^{(-a_k + 1)}$ son los anfólitos del sistema.

Una representación de los equilibrios de formación global del sistema polidonador k -ésimo en una mezcla es



También en este caso hay que considerar que $\beta_{0_k} \equiv 1$.

Se puede demostrar que las fracciones molares para describir cada una de las c distribuciones de las especies de cada uno de los sistemas polidonadores en la mezcla con respecto a H^+ se definen en la ecuación (2.6.1.3).

$$f_{j_k} = \frac{[H_{j_k}(\mathbf{Lk})^{(j_k - a_k)}]}{[\mathbf{Lk}]_T} = \frac{\beta_{j_k} [H^+]^{j_k}}{\sum_{j_k=0}^{n_k} \beta_{j_k} [H^+]^{j_k}} \quad (2.6.1.3)$$

donde $k \in \{1, 2, \dots, c\}$, $j_k \in \{0, 1, \dots, a_k, \dots, n_k\}$

donde $[\mathbf{Lk}]_T$ es la concentración total del componente k -ésimo en la mezcla. Como se puede observar, las fracciones molares sólo dependen del pH y de las constantes de equilibrio β_{j_k} .

Describiendo la mezcla a valorar, se tienen N soluciones en donde cada una de ellas contiene una especie $H_{j_k}(\mathbf{Lk})^{(j_k - a_k)}$ en concentración molar C_{oj_k} y de cada solución se toma un volumen V_{oj_k} para

formar una sola mezcla con volumen total V_o , donde $N = \sum_{k=1}^c \left\{ \sum_{j_k=0}^{n_k} (1) \right\} = \sum_{k=1}^c \{n_k + 1\}$, y

$V_o = \sum_{k=1}^c \left\{ \sum_{j_k=0}^{n_k} V_{oj_k} \right\}$. Esta mezcla se valora con base fuerte MOH de concentración C_b o con ácido

fuerte MX de concentración C_a , midiendo una variable independiente como el pH.

Cada especie tiene asociado contracciones o contraaniones ($M^{z_{j_k}^+}$ o $X^{z_{j_k}^-}$) según $(j_k - a_k)$ sea negativo o positivo, los cuales carecen de propiedades ácido-base.

Siguiendo el mismo procedimiento usado para deducir las ecuaciones de volumen agregado de la sección 2.2 [33], hacia el caso de mezclas de especies de varios sistemas polidonadores, se deben introducir las ecuaciones de balance de los c componentes susceptibles de protonación en la mezcla dentro de la ecuación de electroneutralidad. Las expresiones de volumen de base fuerte o ácido fuerte que se agrega a una mezcla de varios sistemas polidonadores se muestran en las ecuaciones (2.6.1.4) y (2.6.1.5) respectivamente.

La expresión de volumen agregado de base fuerte, V_b , es

$$V_b = \frac{\sum_{k=1}^c \left\{ \sum_{j_k=0}^{n_k} \left\{ (j_k - a_k) (V_{oj_k} C_{oj_k}) \right\} \right\} - \left[\sum_{j_k=0}^{n_k} (V_{oj_k} C_{oj_k}) \right] \left[\sum_{j_k=0}^{n_k} \left\{ (j_k - a_k) f_{j_k} \right\} \right]}{C_b + [H^+] - [OH^-]} \quad (2.6.1.4)$$

Si ahora se considera que se agrega ácido fuerte a la mezcla, la expresión de V_a es

$$V_a = \frac{-\sum_{k=1}^c \left\{ \sum_{j_k=0}^{n_k} \{ (j_k - a_k) (V_{oj_k} C_{oj_k}) \} + \left[\sum_{j_k=0}^{n_k} (V_{oj_k} C_{oj_k}) \right] \left[\sum_{j_k=0}^{n_k} \{ (j_k - a_k) f_{j_k} \} \right] \right\} + V_o ([H^+] - [OH^-])}{C_a - [H^+] + [OH^-]} \quad (2.6.1.5)$$

Recordar que $[OH^-] = K_w / [H^+]$ de acuerdo al equilibrio de autoprotólisis del agua.

Las ecuaciones obtenidas de volumen agregado de una base fuerte o un ácido fuerte tienen la misma forma matemática que las ecuaciones (2.2.1.11) y (2.2.1.15). Cabe notar que lo que proviene del balance del componente de cada sistema poliprótico debe sumarse en forma independiente dando lugar a la doble suma que aparece en las ecuaciones (2.6.1.4) y (2.6.1.5) [44].

Cuando $c=1$ y por lo tanto $k=1$, las ecuaciones son las mismas que las que se muestran en la sección 2.2 [33], para determinar el volumen que se agrega de base fuerte y ácido fuerte (V_b y V_a respectivamente) a un sistema formado por especies de un mismo sistema polidonor.

Con las ecuaciones (2.6.1.4) y (2.6.1.5), son soluciones analíticas exactas para obtener curvas de valoración $pH=f(V)$ (calculando el volumen a partir de valores de pH). Estas ecuaciones también permiten obtener ecuaciones exactas de dpH/dV y por lo tanto expresiones para β_{dil} como se mostrará en los dos siguientes apartados. β_{dil} es el primer índice para explorar las condiciones de aplicación de un buffer en forma cuantitativa.

2.6.2 Expresiones para la primera derivada de la curva de valoración de mezclas de especies de varios sistemas polidonadores: dpH/dV_b y $-dpH/dV_a$

Las ecuaciones (2.6.1.4) y (2.6.1.5) son funciones de una variable, el pH, por lo que es posible obtener expresiones analíticas para sus primeras derivadas (dV/dpH), las cuales se resuelven de la misma forma que en la sección 2.2.2. Las expresiones de la primera derivada de la curva de valoración agregando base fuerte y ácido fuerte (dpH/dV_b y $-dpH/dV_a$), empleadas para detectar los volúmenes de los puntos de equivalencia cuando las reacciones son cuantitativas considerando una mezcla de especies de varios sistemas polidonadores, las expresiones que se obtienen son,

$$\frac{dpH}{dV_b} = \frac{C_b + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}}{-2.303 \sum_{k=1}^c \left(\left[\sum_{j_k=0}^{n_k} (V_{oj_k} C_{oj_k}) \right] \left[\sum_{j_k=0}^{n_k} \left\{ j_k f_{j_k} \sum_{i_k=0}^{n_k} [(i_k - j_k) f_{i_k}] \right\} \right] \right) + 2.303(V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}]} \quad (2.6.2.1)$$

$$\frac{dpH}{dV_a} = \frac{C_a - 10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}}{-2.303 \sum_{k=1}^c \left(\left[\sum_{j_k=0}^{n_k} (V_{oj_k} C_{oj_k}) \right] \left[\sum_{j_k=0}^{n_k} \left\{ j_k f_{j_k} \sum_{i_k=0}^{n_k} [(i_k - j_k) f_{i_k}] \right\} \right] \right) + 2.303(V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}]} \quad (2.6.2.2)$$

En estas expresiones $k \in \{1, 2, \dots, c\}$, $i_k \in \{0, 1, \dots, n_k\}$ y $j_k \in \{0, 1, \dots, a_k, \dots, n_k\}$. De igual manera, si $c=1$ y $k=1$, las ecuaciones (2.6.2.1) y (2.6.2.2) son las mismas que las que se muestran en la sección 2.2.2 [33], para determinar dpH/dV_b y $-dpH/dV_a$ para una mezcla de especies de un solo sistema polidoador.

2.6.3 Expresiones generales de capacidad buffer con efecto de dilución de mezclas de especies de varios sistemas polidoadores: β_{dil_b} y β_{dil_a}

Las expresiones matemáticas analíticas de β_{dil} cuando se tienen mezclas de especies de varios sistemas polidoadores agregando base fuerte y ácido fuerte al analito son:

$$\beta_{dil_b} = \frac{dV_b C_b}{dpH} = \frac{2.303 C_b \left\{ - \sum_{k=1}^c \left(\left[\sum_{j_k=0}^{n_k} (V_{oj_k} C_{oj_k}) \right] \left[\sum_{j_k=0}^{n_k} \left\{ j_k f_{j_k} \sum_{i_k=0}^{n_k} [(i_k - j_k) f_{i_k}] \right\} \right] \right) + (V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}] \right\}}{C_b + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}} \quad (2.6.3.1)$$

Agregando base fuerte,

$$\beta_{dil_a} = - \frac{dV_a C_a}{dpH} = \frac{2.303 C_a \left\{ - \sum_{k=1}^c \left(\left[\sum_{j_k=0}^{n_k} (V_{oj_k} C_{oj_k}) \right] \left[\sum_{j_k=0}^{n_k} \left\{ j_k f_{j_k} \sum_{i_k=0}^{n_k} [(i_k - j_k) f_{i_k}] \right\} \right] \right) + (V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}] \right\}}{C_a - 10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}} \quad (2.6.3.2)$$

En las ecuaciones (2.6.3.1) y (2.6.3.2) se observa que aparece una suma de términos para cada sistema polidonador. A partir de este modelo termodinámico mostrado para estudiar mezclas de varios sistemas polidonadores, se construyó un simulador de curvas en hojas de cálculo elaboradas en el programa de Excel 2007 de la suite Office de *Microsoft*[®] usando las ecuaciones aquí presentadas. Este simulador se muestra en el apéndice A.2.

2.7 Aplicación del modelo ajustando datos experimentales del buffer de Britton-Robinson

El uso del modelo termodinámico enfocado al estudio de la capacidad buffer de mezclas de especies de varios sistemas polidonadores mostrado en la sección 2.5, se hace sobre el buffer de Britton-Robinson. El buffer de Britton-Robinson [45], también conocido como Prideaux [2], consiste en una mezcla de ácido acético, ácido fosfórico y ácido bórico más NaOH; es ampliamente usado en la actualidad [46] [47] [48] [49] [50] [51] por presentar un intervalo útil de pH amplio (3 a 11.5), y porque se prepara fácilmente a un pH requerido con sólo agregar base fuerte [52].

Los buffers universales consisten de una mezcla de grupos de ácidos que se solapan de tal manera que los valores sucesivos de pK_a difieren por 2 unidades de pH o menos [52]. Existe una gran variedad de buffers universales, entre ellos, se encuentra la mezcla Prideaux-Ward [53] compuesta por fosfato, fenil acetato y borato más HCl y que cubre el intervalo de 2 a 12 unidades de pH. El buffer de McIlvaine, que es una mezcla de ácido cítrico y Na_2HPO_4 que cubre el intervalo de pH de 2 a 8. Entre otras mezclas se encuentra la que está compuesta por Na_2CO_3 , NaH_2PO_4 , ácido cítrico y 2-2-amino-2-metil-1,3-propanodiol que cubre el intervalo de 2.2 a 11 [52].

Para validar el modelo termodinámico, se llevó a cabo el estudio de un sistema de Britton-Robinson retomando datos experimentales del Lange's Handbook of Chemistry [52]. La figura 2.7.1 muestra la curva de valoración de $pH=f(V_b)$ y la curva de $dpH/dV_b=f(pH)$ obtenidas empleando las ecuaciones (2.6.1.4) y (2.6.1.5) (líneas sólida y segmentada), y las curvas experimentales (marcadores). La curva experimental dpH/dV_b fue calculada como el cociente de diferencias finitas de los valores de pH y los volúmenes medidos durante la valoración ($\Delta pH/\Delta V_b$), usando el promedio de los volúmenes para cada intervalo.

Como se puede observar en la figura 2.7.1, el modelo termodinámico se ajusta bien a los datos experimentales, por lo que se afirma que este modelo predice bien lo que se espera obtener experimentalmente. Debido a que la fuerza iónica es variable, los valores de pK_a se tomaron de diferentes fuentes de tal manera que la fuerza iónica fuera aproximadamente la misma.

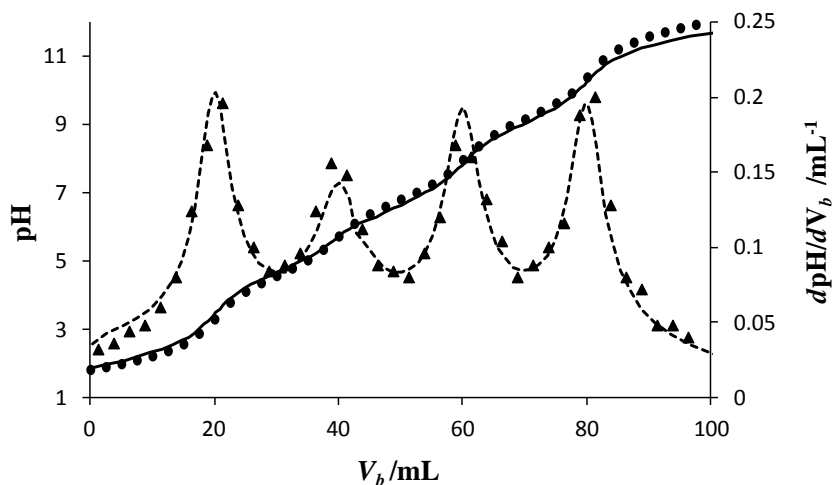


Figura 2.7.1. Valoración de 100 mL de una solución equimolar de Britton-Robinson 0.04 M ($[AcO^-]=[PO_4^-]=[BO_3^-]=C_{SB}=0.04$ M) con NaOH 0.2M. — Curva teórica $pH=f(V_b)$, • Curva experimental $pH=f(V_b)$, ----Curva calculada $dpH/dV_b=f(V_b)$, y ▲ Curva experimental $\Delta pH/\Delta V_b$. Los valores de pK_a usados en el modelo son: $pK_a=4.66$ para ácido acético [54]; $pK_{a1}=2.1$ [39], $pK_{a2}=6.75$ [40] and $pK_{a3}=11.71$ [41] para el ácido fosfórico; y $pK_a=9.15$ para el ácido bórico [30]. $pK_w=13.73$ [55] [56].

Para calcular la β_{dil} de este sistema de Britton-Robinson, se usaron las ecuaciones (2.6.3.1) y (2.6.3.2). La figura 2.7.2 muestra las curvas de β_{dil} como una función del pH, teórica (línea continua) y experimental, $\beta_{dil,exp}$ (marcadores). También se observa que el modelo termodinámico se ajusta bien a los datos experimentales.

La curva de capacidad buffer experimental con efecto de dilución, $\beta_{dil,exp}$, se calcula empleando la ecuación (2.7.1) y considerando incrementos pequeños del valorante.

$$\beta_{dil,exp} = \frac{d(VC)}{dpH} \approx \left| \frac{\Delta VC}{\Delta pH} \right| = \left| \frac{1}{\frac{\Delta pH}{\Delta V}} \right| C \quad (2.7.1)$$

donde V es el volumen agregado de base o ácido fuertes, y C es la concentración de base o ácido fuertes.

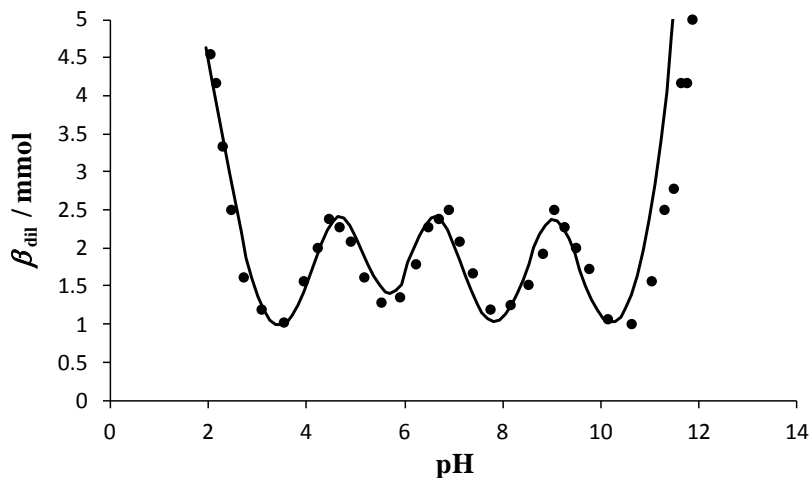


Figura 2.7.2. Curvas teórica y experimental de $\beta_{dil}=f(\text{pH})$ para el sistema de Britton-Robinson descrito en la leyenda de la figura 2.7.1. $C_b=C_a=0.2$ M. — Curva calculada de $\beta_{dil}=f(\text{pH})$. • $\Delta VC/\Delta \text{pH}=f(\text{pH})$ a partir de datos experimentales.

En la figura 2.7.2, también se observa que la curva de β_{dil} presenta máximos y mínimos, pero cabe mencionar que aún en esos mínimos, esta propiedad no es nula y se sigue considerando de gran magnitud.

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3. EFICACIA BUFFER DE UN SISTEMA BUFFER: ε

3.1 Definición de eficacia buffer (ε)

En el apartado 2.6, se demostró que β_{dil} tiene ventajas sobre β para evaluar el desempeño de un buffer. Sin embargo, también tiene limitaciones sobre este aspecto porque β_{dil} , por definición, es la cantidad de base fuerte o ácido fuerte agregada para cambiar en una unidad el valor del pH de un sistema, y este es un cambio grande. Por lo tanto, es necesario definir un nuevo índice que tenga un cambio más pequeño que β_{dil} .

Siguiendo una idea propuesta por Christian en su libro de texto [57], es posible aproximar la derivada por un cociente de diferencias finitas. Aunque el cambio de pH aceptable para un sistema buffer depende de la aplicación o del sistema a considerar, un $\Delta\text{pH} \leq 0.1$ es lo suficientemente pequeño para cumplir la aproximación establecida por la ecuación (3.1.1).

$$\beta_{\text{dil}} = \frac{d(\text{VC})}{d\text{pH}} \approx \frac{\Delta(\text{VC})}{\Delta\text{pH}} \quad (3.1.1)$$

De tal manera que

$$\Delta(\text{VC}) \approx \beta_{\text{dil}} \Delta\text{pH} \quad (3.1.2)$$

En este trabajo el desempeño de un buffer será evaluado considerando un $\Delta\text{pH} = 0.1$ [57]. La *eficacia buffer* ε , se define como la cantidad de base fuerte o ácido fuerte que provoca un cambio de sólo una décima de pH de un sistema. La expresión matemática de ε es

$$\varepsilon \equiv \Delta(\text{VC}) \approx \beta_{\text{dil}} \Delta\text{pH} = 0.1 \beta_{\text{dil}} \quad (3.1.3)$$

3.2 Aplicación de ε : concentración umbral del sistema buffer

Un sistema buffer se usa para fijar el pH, por lo tanto, es necesario conocer las condiciones útiles del mismo para que haga su función. Por ello, es necesario establecer primero un límite para decir en qué momento la concentración del sistema buffer impone condiciones de pH por encima del agua y de sus partículas ácida y básica, así como del sistema de interés.

3.2.1 Imposición del pH del sistema buffer sobre el agua y sus partículas ácida y básica

Debido a que el pH del sistema necesita ser impuesto, la *eficacia buffer del sistema buffer* (ε_{SB}) deberá ser más grande o, al menos igual que la *eficacia buffer amplificada diez veces del agua*, $\varepsilon_{10(H_2O)} = 10\varepsilon_{(H_2O)}$, y no sólo la *eficacia buffer del agua*, $\varepsilon_{(H_2O)}$. En este documento, un factor de 10 se considera lo suficientemente grande para evaluar el desempeño de un buffer.

En la figura 3.2.1.1a y 3.2.1.1b se muestran la curva de $\varepsilon_{(H_2O)}$ para $V_o=1000$ mL y $V_o=10$ mL de agua, respectivamente, valorada con ácido fuerte y base fuerte de concentración 1 M (línea ●●●●●). También se muestra la curva de $\varepsilon_{10(H_2O)}$ (línea), la cual será considerada como el límite donde la concentración del buffer es útil para fijar el pH. En estas figuras se observa que $\varepsilon_{(H_2O)}$ y $\varepsilon_{10(H_2O)}$ dependen del tamaño del sistema, como era de esperarse.

En las figuras 3.2.1.1c y 3.2.1.1d se muestran, además de las curvas de $\varepsilon_{(H_2O)}$ y de $\varepsilon_{10(H_2O)}$, las curvas de ε_{SB} de soluciones buffer de NH_4^+/NH_3 a diferentes concentraciones para sistemas con $V_{SB}=V_o=1000$ mL y $V_{SB}=V_o=10$ mL respectivamente como se muestra en la figura 2.1.1.

Para establecer el límite en que un buffer funciona para imponer el pH, es necesario comparar las curvas de ε_{SB} contra la curva de $\varepsilon_{10(H_2O)}$, y se debe cumplir que $\varepsilon_{SB} \geq \varepsilon_{10(H_2O)}$.

En este caso, la concentración más baja del buffer de NH_4^+/NH_3 , cae a un punto donde casi se iguala a la curva de $\varepsilon_{10(H_2O)}$, por lo tanto, a esta concentración se le denomina *concentración umbral del sistema buffer* (CU_{SB}) con un valor de $CU_{SB} \approx 10^{-4}$ M. Como también se puede apreciar en las figuras 3.2.1.1c y 3.2.1.1d, la CU_{SB} no depende del tamaño del sistema (V_o).

Así como se muestra una CU_{SB} para el sistema de NH_4^+/NH_3 , cuando se tenga un buffer formado por un par ácido-base HL/L con $pK_a \approx 7.0$ se debe esperar que la CU_{SB} sea menor, aproximadamente 10^{-5} M, cuando $pK_a=5$ o $pK_a=9$ la CU_{SB} también será 10^{-4} M aproximadamente; y para $pK_a=3$ o $pK_a=11$, la $CU_{SB} \approx 10^{-2}$ M.

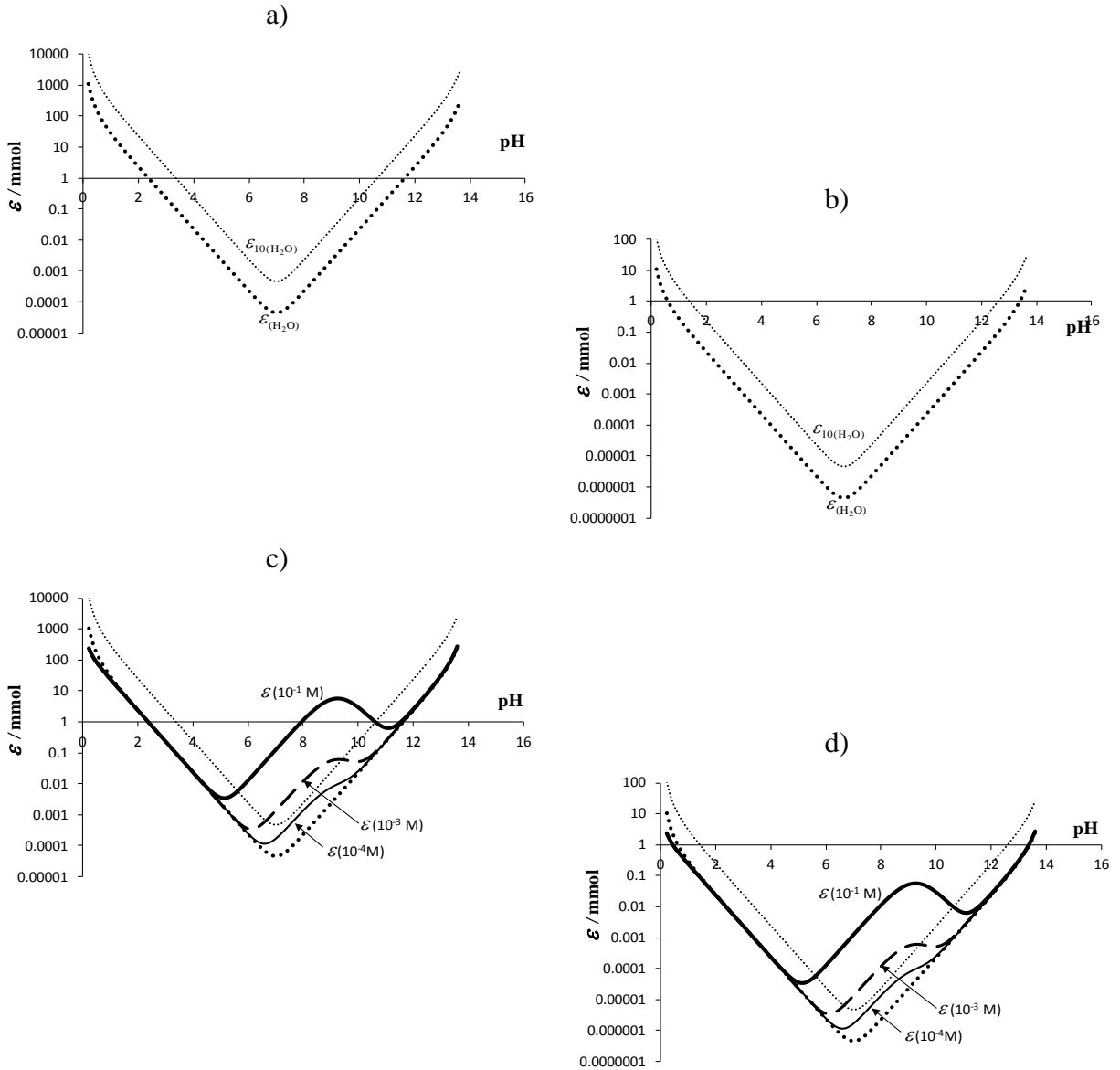


Figura 3.2.1.1. Curvas calculadas de $\epsilon_{(H_2O)}$ y de $\epsilon_{10(H_2O)}$ para $V_0=1000$ mL y $V_0=10$ mL de agua y sus partículas ácida y básica (línea $\bullet\bullet\bullet\bullet$ y línea $\dots\dots$, respectivamente). Curvas de ϵ_{SB} de soluciones buffer de NH_4^+/NH_3 a diferentes concentraciones, $[NH_3^+]_T = C_{SB}^o = C_{mez} = C_{SB}^{mez}$: — 10^{-1} M, - - - 10^{-3} M, — 10^{-4} M. $C_b=C_a=1$ M. $pK_a=9.25$. a) y c) 1000 mL. b) y d) 10 mL.

Además, en las figuras 3.2.1.1c y 3.2.1.1d también se observa que el intervalo útil del SB para fijar el pH, cuando la $C_{SB}^o = C_{mez} = C_{SB}^{mez} = 10^{-1}$ M, es $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$. Mientras que para $C_{SB}^o = C_{mez} = C_{SB}^{mez} = 10^{-3}$ M, el intervalo para fijar el pH es menor debido a que la ε_{SB} se hace más cercana a la $\varepsilon_{10(H_2O)}$.

Cuando la $\varepsilon_{SB} < \varepsilon_{10(H_2O)}$ se debe usar también ácido fuerte o base fuerte de concentración adecuada para imponer el pH. El uso de la base fuerte y del ácido fuerte, en estos extremos, se debe a que las partículas ácida y básica del solvente contribuyen más a ε que los componentes del sistema buffer.

Finalmente, al analizar las curvas de la figura 3.2.1.1, se determina que estos límites de pH del desempeño del buffer, así como la concentración umbral del sistema buffer no dependen del tamaño del sistema.

3.2.2 Imposición del pH del sistema buffer sobre el sistema original

Es necesario establecer nuevos límites (de pH y concentración del buffer) cuando se tiene una mezcla dada por un sistema de interés además del sistema buffer, ya que no basta considerar sólo el efecto del agua.

El pH de un sistema dado (OS) se fija al agregar un sistema buffer (BS), para lograrlo, la concentración de los componentes del buffer en la mezcla (C_{SB}^{mez}) debe ser más grande que la concentración de los solutos del sistema original (C_{SO}^{mez}) debido a que ambos sistemas tienen su propia ε , pero ¿qué tan grande? (Figura 2.1.1).

Imposición del pH a un valor de 9.0 a una solución de acetilacetona empleando buffer de NH_4^+/NH_3

A continuación, se da un ejemplo del uso de ε , para evaluar la imposición del pH a un valor de 9.0 a 100 mL (V_{SO}) de una solución de acetilacetona (acac') (SO), de concentración 10^{-3} M (C_{SO}^o), a diferentes concentraciones del buffer de NH_4^+/NH_3 en la mezcla (C_{SB}^{mez}).

La acetilacetona ya tiene una ε por sí misma. En la figura 3.2.2.1a se muestra la ε de la solución de acetilacetona (SO), definida en el párrafo anterior (ε_{SO} , línea $\times\times\times\times$), la *eficacia buffer amplificada diez veces del sistema original* (ε_{10SO} , línea -----), y también se presenta la curva de $\varepsilon_{(H_2O)}$ (línea $\bullet\bullet\bullet\bullet$).

En la figura 3.2.2.1b se muestran, además de la curva de $\varepsilon_{(H_2O)}$, las curvas de ε_{SB} de 100 mL de solución del sistema NH_4^+/NH_3 a diferentes concentraciones, ya que el sistema buffer también tiene una eficacia buffer por sí misma (ε_{SB}). Se observa que la magnitud de ε_{SO} del sistema buffer depende de la concentración, y que ésta disminuye hasta alcanzar una CU_{SB} ; dada cuando la curva de ε_{SB} casi se iguala a la curva de $\varepsilon_{10(H_2O)}$. En este caso, $CU_{SB} \approx 10^{-4}$ M.

Para imponer el pH del sistema original, la eficacia buffer de la mezcla (ε_{mez}) deberá ser más grande o, al menos igual que ε_{10SO} .

Ahora, si el sistema buffer (SB) se agrega al sistema original (SO) para imponer el pH, la ε_{mez} tiene contribuciones del SO y del SB; así, el buffer no siempre impone el pH en el sistema como se muestra en la figura 3.2.2.1c. La curva 1, que representa a ε_{SO} , es prácticamente igual a la curva 2 correspondiente a una mezcla del sistema original con la solución buffer con concentración 10 veces más pequeña que los solutos en el sistema original: en estos casos, el pH del sistema depende sólo del sistema original, porque $\varepsilon_{mez} \approx \varepsilon_{SO}$. La curva 3, muestra que el buffer con concentración 10^{-3} M ya contribuye a la ε_{mez} además del sistema original, pero todavía no impone el pH porque $\varepsilon_{SO} < \varepsilon_{mez} < \varepsilon_{10SO}$.

Finalmente, en la figura 3.2.2.1c; la curva 4 corresponde a ε_{10SO} , mientras que la curva 5 representa una ε_{mez} correspondiente a la *concentración umbral para los componentes del sistema buffer en la mezcla*, CU_{SB}^{mez} (cuando se quiere imponer el pH a un valor de 9.0), para la cual $\varepsilon_{mez} \approx \varepsilon_{SB} = \varepsilon_{10SO}$, y por lo tanto, hay un desempeño adecuado del buffer para imponer el pH del sistema en un intervalo de $8.25 < pH < 10.0$. Se debe notar que si se requiere imponer valores de $pH > 10.0$, se debe usar, además del sistema buffer, base fuerte. A medida que $\varepsilon_{mez} \gg \varepsilon_{10SO}$ el desempeño del buffer para imponer el pH al sistema es mejor. Aproximadamente CU_{SB}^{mez} debe ser 10 veces más grande que la C_{SO}^{mez} . Por lo tanto, se establece que

$$C_{SB}^{mez} \geq CU_{SB}^{mez} \approx 10C_{SO}^{mez} \quad (3.2.2.1)$$

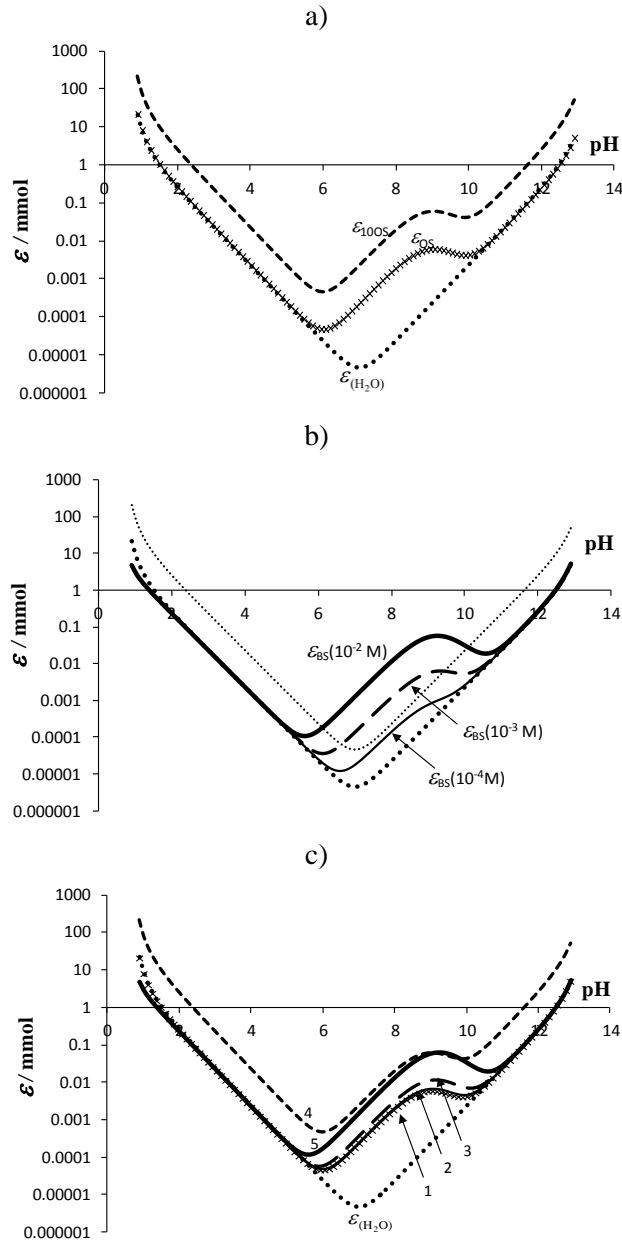


Figura 3.2.2.1. Curvas de $\epsilon=f(\text{pH})$ para 100 mL de soluciones relacionadas con la figura 2.1.1. La línea $\bullet\bullet\bullet\bullet$ en todos los casos representa la eficacia buffer del agua, $\epsilon_{(H_2O)}$, y sus partículas ácida y básica. a) Curvas ϵ_{SO} y ϵ_{10SO} de una solución de acac 10^{-3} M ($[\text{acac}]_T = C_{SO}^o = C_{mez} = C_{SO}^{mez}$) en ausencia del sistema buffer. b) Curvas ϵ_{SB} del buffer de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a diferentes concentraciones, $[\text{NH}_3]_T = C_{SB}^o = C_{mez} = C_{SB}^{mez}$: — 10^{-2} M, --- 10^{-3} M, --- 10^{-4} M. c) Curvas ϵ_{SO} , ϵ_{10SO} y ϵ_{mez} , de soluciones que contienen acac 10^{-3} M más buffer de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 10^{-2} M, 10^{-3} M, y 10^{-4} M en la mezcla. 1: ϵ_{SO} , 2: $C_{SO}^{mez} = 10^{-3}$ M + $C_{SB}^{mez} = 10^{-4}$ M, 3: $C_{SO}^{mez} = 10^{-3}$ M + $C_{SB}^{mez} = 10^{-3}$ M, 4: ϵ_{10SO} , y 5: $C_{SO}^{mez} = 10^{-3}$ M + $C_{SB}^{mez} = 10^{-2}$ M. $\text{Hacac}/\text{acac}^-$: $\text{pK}_a = 9.0$ [43] y $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{pK}_a = 9.25$ [43]. $C_b = C_a = 0.2$ M.

La ecuación (3.2.2.1) es específica para el caso donde el sistema original se fija a un pH de 9.0 cuando este sistema tiene un par ácido-base con $pK_a=9.0$ (Hacac/acac⁻) [43]. Este ejemplo es el caso más difícil debido a que este par ácido-base del SO compite casi por igual con el par ácido-base del SB (NH₄⁺/NH₃, $pK_a=9.25$) para imponer el pH del sistema.

En general, un buffer tendrá mejor desempeño a medida que el pK_a del sistema original se aleje del valor de pH que se desea imponer con el sistema buffer, lo que provoca que el factor de 10 en la ecuación (3.2.2.1) pueda ser menor, siempre y cuando se elija bien el sistema buffer.

No se debe olvidar que el sistema buffer debe tener un par ácido-base conjugado con un valor de pK_a cercano al pH que se desea imponer.

Como se observa en figura 3.2.2.1c, en este caso, es difícil que el sistema buffer imponga el pH aun valor de 9.0 porque ambos sistemas (SB y SO) tienen valores de pK_a parecidos a ese valor de pH. Cabe aclarar que el buffer de NH₄⁺/NH₃ impone con mayor facilidad el pH a un valor de 9.0 a medida que el pK_a del par ácido-base del sistema original se va alejando del pH=9.0; entonces la CU_{SB}^{mez} va disminuyendo hasta llegar a un valor límite dado por $\epsilon_{10(H_2O)}$.

Imposición del pH a un valor de 9.0 a una solución de acetilacetona empleando buffer de Britton-Robinson

A continuación, se va a imponer el pH a 9.0 a 100 mL (V_{SO}) de una solución de acetilacetona (acac⁻) (SO), de concentración 10^{-3} M (C_{SO}^o), pero ahora utilizando un buffer de amplio espectro como lo es el buffer de Britton-Robinson a diferentes concentraciones. Para este ejemplo, la ϵ_{SO} , ϵ_{10SO} y $\epsilon_{(H_2O)}$ son las mismas que se representan en la figura 3.2.2.1a.

En la figura 3.2.2.2a se muestran, además de la curva de $\epsilon_{(H_2O)}$, las curvas de ϵ_{SB} de 100 mL de solución del buffer de Britton-Robinson a diferentes concentraciones. En este caso, también se observa que la $C_{SB}^o = C_{mez} = C_{SB}^{mez}$ disminuye hasta alcanzar una CU_{SB} , la cual tiene un valor de $CU_{SB} \approx 10^{-5}$ M porque en este punto, la ϵ_{BS} casi se iguala a la curva de $\epsilon_{10(H_2O)}$.

Como se ha mencionado, la ϵ_{mez} deberá ser más grande o, al menos, igual que ϵ_{10SO} . Nuevamente, la eficacia buffer de la mezcla (ϵ_{mez}) tiene contribuciones del sistema de acac⁻ y del buffer de Britton-

Robinson; así, el buffer no siempre impone el pH en el sistema como se muestra en la figura 3.2.2.2b. La curva 1 representa a ε_{SO} , y es prácticamente igual a la curva 2 correspondiente a una mezcla del sistema original con la solución buffer con concentración 100 veces más pequeña que los solutos en el sistema original: en estos casos, el pH del sistema depende sólo del sistema original, porque $\varepsilon_{mez} \approx \varepsilon_{SO}$. La curva 3, muestra que en el intervalo de $4.5 < \text{pH} < 7.4$, el buffer con concentración 10^{-3} M contribuye más a la ε_{mez} que el sistema original, y que por consecuencia, el buffer tiene la capacidad de fijar el pH en este intervalo pero no a $\text{pH}=9.0$ como se requiere en este ejemplo. La curva 3, también tiene otra región donde ambos sistemas contribuyen casi lo mismo a la ε_{mez} ($7.4 < \text{pH} < 10.7$) y que al ser $\varepsilon_{mez} < \varepsilon_{10SO}$, el buffer no es capaz de cumplir su función en este intervalo.

En la figura 3.2.2.2b también se muestra la curva 4 correspondiente a ε_{10SO} y la curva 5 que representa una ε_{mez} correspondiente a la *concentración umbral para los componentes del sistema buffer en la mezcla*, CU_{SB}^{mez} (cuando el pH a imponer es 9.0), para la cual $\varepsilon_{mez} \approx \varepsilon_{SB} = \varepsilon_{10SO}$. A esta misma concentración de los componentes del sistema buffer, se tiene un buen desempeño del mismo para imponer el pH no sólo a 9.0 sino en un intervalo de $3.8 < \text{pH} < 10.0$, el cual es grande por tratarse de un buffer de amplio espectro. Aproximadamente CU_{SB}^{mez} debe ser 10 veces más grande que la C_{SO}^{mez} como lo establecido en la ecuación (3.2.2.1), porque uno de los pares ácido-base del buffer de Britton-Robinson es el de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$ con un valor de $\text{p}K_a=9.15$. Se debe remarcar que si se pretende imponer el pH a otro valor ($\text{pH} < 8.1$), la TC_{SB}^{mez} es menor.

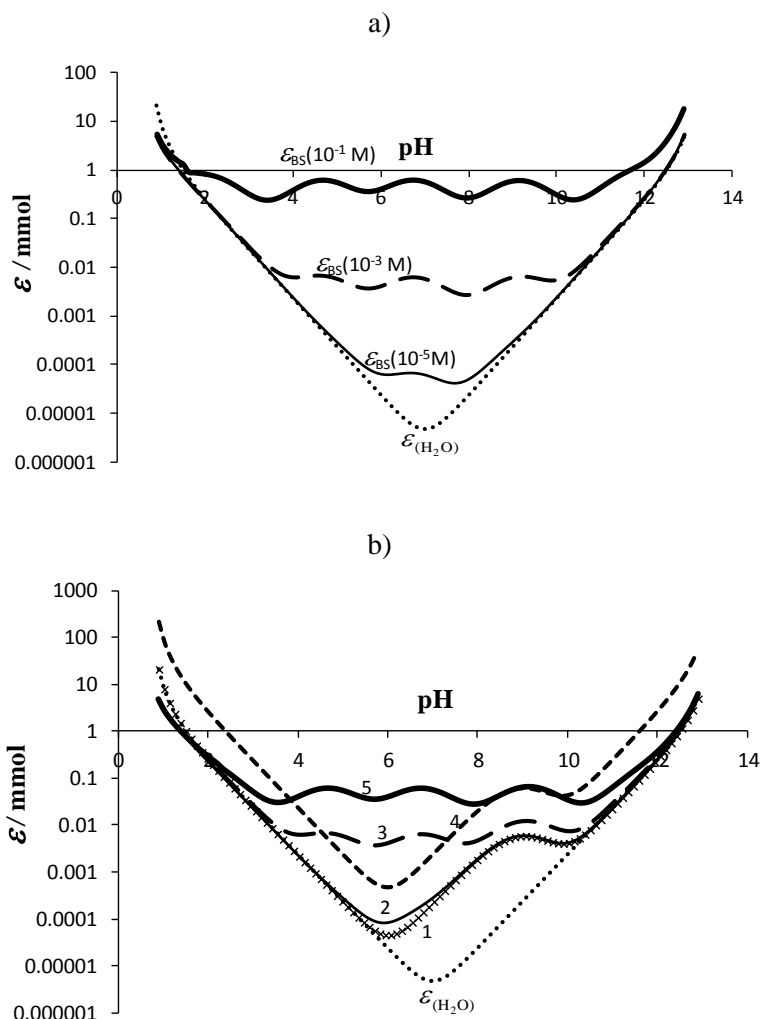


Figura 3.2.2.2. Curvas de $\varepsilon=f(\text{pH})$ para 100 mL de soluciones relacionadas con la [figura 2.1.1.1](#). La línea punteada en todos los casos representa la eficacia buffer del agua, $\varepsilon_{(\text{H}_2\text{O})}$, y sus partículas ácida y básica. a) Curvas ε_{SB} de soluciones equimolares del buffer de Britton-Robinson a diferentes concentraciones, $[\text{AcO}^-]_{\text{T}}=[\text{PO}_4^-]_{\text{T}}=[\text{BO}_3^-]_{\text{T}}=C_{\text{SB}}^o=C_{\text{SB}}^{\text{mez}}$: — 10^{-1} M, - - - 10^{-3} M, — 10^{-5} M. b) Curvas ε_{mez} , ε_{SO} y $\varepsilon_{10\text{SO}}$ de soluciones que contienen acac^- 10^{-3} M más buffer de Britton-Robinson 10^{-2} M, 10^{-3} M, y 10^{-5} M en la mezcla. Curva 1: ε_{SO} . Curva 2: $[\text{acac}^-]=C_{\text{SO}}^{\text{mez}}=10^{-3}$ M + $C_{\text{SB}}^{\text{mez}}=10^{-5}$ M. Curva 3: $[\text{acac}^-]=C_{\text{SO}}^{\text{mez}}=10^{-3}$ M + $C_{\text{SB}}^{\text{mez}}=10^{-3}$ M. Curva 4: $\varepsilon_{10\text{SO}}$. Curva 5: $[\text{acac}^-]=C_{\text{SO}}^{\text{mez}}=10^{-3}$ M + $C_{\text{SB}}^{\text{mez}}=10^{-2}$ M. Los valores de pK_a usados en el modelo son: $\text{pK}_a=9.0$ para acac^- [43]; $\text{pK}_a=4.56$ para ácido acético [54]; $\text{pK}_{a1}=2.1$ [39], $\text{pK}_{a2}=6.75$ [40] y $\text{pK}_{a3}=11.71$ [41] para ácido fosfórico; y $\text{pK}_a=9.15$ para ácido bórico [58]. $\text{pK}_w=13.73$ [55] [56]. $C_b=C_a=0.2$ M.

3.3 Aplicación de ε : volumen umbral del sistema buffer

La concentración de los componentes del buffer en la mezcla (C_{SB}^{mez}) debe ser más grande que la concentración de solutos del sistema a considerar (C_{SO}^{mez}) para imponer el pH del sistema. Sin embargo, también es necesario conocer el volumen mínimo del buffer que se debe agregar al sistema original con el fin de cumplir su función (Figura 2.1.1).

A continuación se da un ejemplo para determinar este volumen mínimo sobre el caso de acetilacetona empleando buffer de Britton-Robinson para imponer el pH del sistema a 9.0.

Si se tienen 100 mL de una solución de acac (SO_1), de concentración 10^{-3} M ($C_{SO_1}^o$), y dos soluciones buffer (SB_1 y SB_2) con concentración de componentes 10^{-1} M ($C_{SB_1}^o$) y 1 M ($C_{SB_2}^o$): ¿cuál es el volumen mínimo que hay que agregar de cada solución buffer para imponer el pH del sistema a un valor de 9.0?

En la figura 3.3.1a se observa que la ε_{10SO} se alcanza cuando 10 mL de la solución buffer con concentración de componentes 10^{-1} M (SB_1), son agregados al sistema original. Entonces, este volumen mínimo es el *volumen umbral* (VU_{SB_1}) para esta solución buffer específica.

Si ahora, la solución buffer de concentración de componentes 1 M (SB_2) se agrega al sistema de interés, el volumen umbral es diferente como se puede ver en la figura 3.3.1b, bajo estas condiciones el $VU_{SB_2}=1$ mL.

El VU_{SB} está relacionado con la CU_{SB}^{mez} en las mezclas, con volúmenes totales de 110 mL para el primer caso, y 101 mL para el segundo caso, porque las CU_{SB}^{mez} son 10 veces más grandes que las concentraciones de los solutos del sistema original en la mezcla (C_{SO}^{mez}), en ambos casos.

Si ahora, se utiliza una concentración más alta del sistema original, por ejemplo 10^{-2} M ($C_{SO_2}^o$), es necesario usar el buffer más concentrado para imponer el pH, por ejemplo SB_2 , de concentración de componentes 1 M ($C_{SB_2}^o$).

Es claro que si la concentración de solutos del sistema original en la mezcla (C_{SO}^{mez}) crece, la CU_{SB}^{mez} también crece, y por consecuencia, VU_{SB} lo hace también.

Al observar las ecuaciones que se muestran en la figura 2.1.1, es posible demostrar que el volumen umbral, VU_{SB} , se puede determinar a partir de las condiciones iniciales de trabajo empleando la ecuación (3.2.2.1)

$$C_{SB}^{mez} \geq CU_{SB}^{mez} = 10C_{SO}^{mez}$$

la cual puede reescribirse como

$$\frac{C_{SB}^o V_{SB}}{V_o} \geq \frac{C_{SB}^o VU_{SB}}{V_o} = 10 \frac{C_{SO}^o V_{SO}}{V_o} \quad (3.3.1)$$

A partir de la ecuación anterior se obtiene que

$$V_{SB} \geq VU_{SB} = 10 \left(\frac{C_{SO}^o V_{SO}}{C_{SB}^o} \right) \quad (3.3.2)$$

La figura 3.3.1c muestra que VU_{SB} es igual a 10 mL, aunque sea un volumen agregado de la solución buffer con concentración de componentes 1 M, porque el sistema original está constituido por 100 mL y con concentración de solutos 10^{-2} M ($C_{SO_2}^o$). Se puede comprobar que el CU_{SB} cumple la condición de ser 10 veces mayor que la concentración de solutos en la solución original.

Así como en el caso de la concentración umbral (CU_{SB}^{mez}) de la ecuación (3.2.2.1), la ecuación (3.3.2) también corresponde al caso más difícil. El factor de 10 puede ser menor a medida que los valores de pK_a del sistema original se alejen del pH que se quiere imponer.

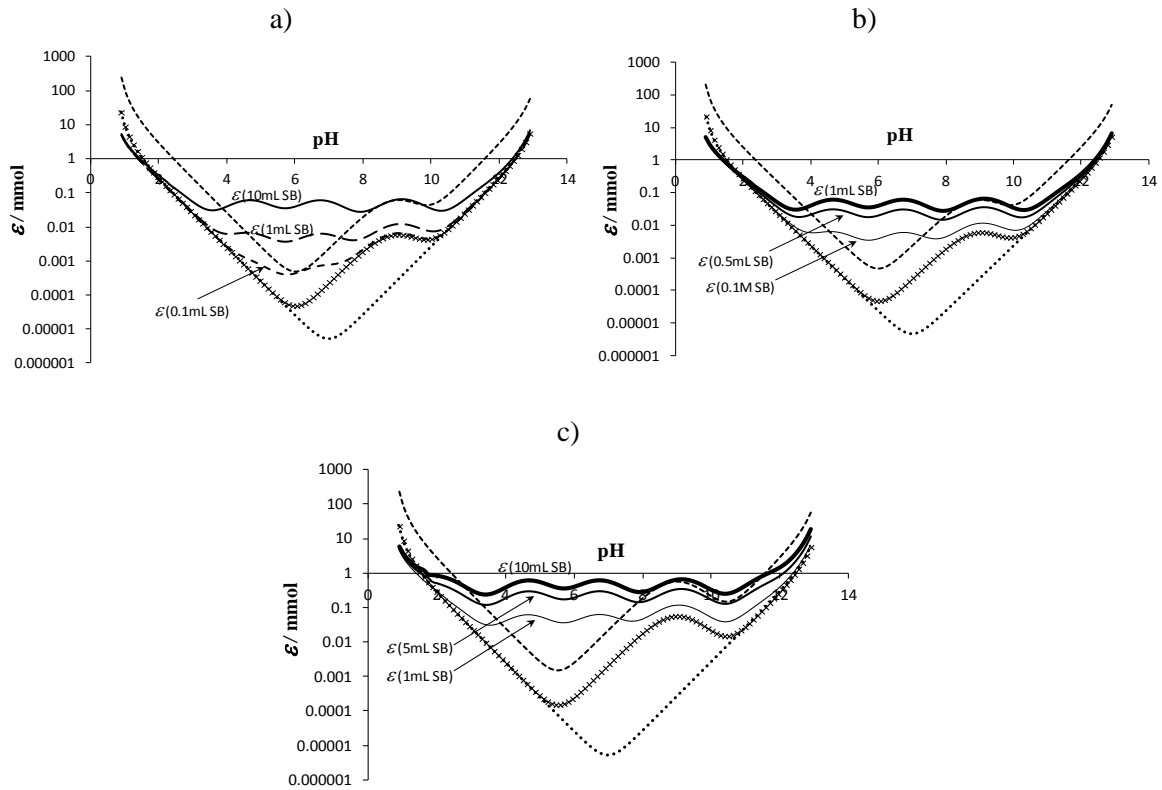


Figura 3.3.1. Curvas de $\varepsilon=f(\text{pH})$ para 100 mL de diferentes soluciones. La línea punteada en todos los casos representa la eficacia buffer del agua, $\varepsilon_{(\text{H}_2\text{O})}$, y sus partículas ácida y básica. Curvas de ε_{SO} y $\varepsilon_{10\text{SO}}$ de soluciones de acac en ausencia del sistema buffer (xxxxxx ε_{SO} , ---- $\varepsilon_{10\text{SO}}$ respectivamente). a) Curvas ε_{SO} y $\varepsilon_{10\text{SO}}$ conteniendo los 100 mL de solución de acac con concentración de solutos 10^{-3} M, curva ε_{mez} conteniendo la misma solución de acac que ε_{SO} y diferentes volúmenes agregados de la solución buffer de concentración $C_{\text{SB}}=0.1$ M. Volúmenes agregados: —10 mL, - - -1 mL y, ---0.1 mL. b) Las curvas ε_{SO} y $\varepsilon_{10\text{SO}}$ son las mismas que en el inciso a, curvas ε_{mez} conteniendo la misma solución de acac y diferentes volúmenes agregados de una solución buffer con $C_{\text{SB}}=1$ M. Volúmenes agregados: — 1 mL, — 0.5 mL and, — 0.1 mL. c) Curvas ε_{SO} y $\varepsilon_{10\text{SO}}$ conteniendo 100 mL de la una solución de acac con concentración de solutos 10^{-2} M, curvas ε_{mez} conteniendo los 100 mL de la solución de acac con concentración de solutos 10^{-2} M y diferentes volúmenes agregados de la solución buffer con $C_{\text{SB}}=1$ M. Volúmenes agregados: — 10 mL, — 5 mL and, — 1 mL.

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4. APLICACIÓN DEL MODELO PARA DETERMINAR DIFERENTES PROPIEDADES DE EQUILIBRIO CON SU COMPOSICIÓN QUÍMICA EN UNA VALORACIÓN ÁCIDO-BASE DE BRØNSTED

4.1 Introducción

El modelo desarrollado en el capítulo 2, permite conocer las condiciones de equilibrio termodinámico de todas las especies de un sistema; valiéndonos de ello, es posible aplicar el modelo para determinar diferentes propiedades de equilibrio con su composición química en una valoración ácido-base de Brønsted conociendo la relación funcional entre la propiedad y la composición química del sistema. Algunas propiedades que se pueden determinar son: conductividad, absorbancia, etc.

4.1.1 Conductimetría

La conductividad eléctrica es un fenómeno de transporte en el cual la carga eléctrica (en forma de electrones o iones) se mueve a través del sistema. La *corriente eléctrica* I se define como la cantidad de carga a través del material conductor:

$$I \equiv dQ / dt \quad (4.1.1.1)$$

donde dQ es la carga que pasa a través de una sección transversal del conductor en el tiempo dt . La *densidad de corriente eléctrica* j se define como la corriente eléctrica por unidad de área de sección transversal [59]:

$$j \equiv I / A \quad (4.1.1.2)$$

donde A es el área de la sección transversal del conductor, en unidades del SI de metros cuadrados (m^2). La unidad del SI de corriente es el amperio (A), $1A=1C/s$. Por lo tanto, las unidades en SI de j son A/m^2 .

La carga circula porque experimenta una fuerza eléctrica, así que debe haber un campo eléctrico en un conductor que transporta corriente. La *conductividad* κ de una sustancia está definida como sigue [59]:

$$\kappa = \frac{j}{E} \quad \text{o} \quad j = \kappa E \quad (4.1.1.3)$$

donde E es la *intensidad del campo eléctrico* (en unidades en el SI de volts por metro (V/m). Entonces, la conductividad κ es la densidad de corriente electrolítica dividida por la intensidad de campo eléctrico; está expresada en siemens por centímetro (S cm^{-1} o $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [60]. Cuanto mayor es la conductividad κ , mayor es la densidad de corriente j que circula, para un campo eléctrico aplicado. Para muchas sustancias, κ es independiente de la magnitud del campo eléctrico aplicado E y por lo tanto es independiente de la magnitud de la densidad de corriente. Se dice que tales sustancias obedecen la **ley de Ohm**, la cual establece que κ permanece constante cuando E cambia. Para una sustancia que obedece la ley de Ohm, una representación de j frente a E da una línea recta con pendiente κ . El inverso de la conductividad es la *resistividad* ρ :

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{E}{j} \quad (4.1.1.4)$$

La resistividad ρ es la intensidad de campo eléctrico dividido por la densidad de corriente cuando no existe fuerza electromotriz dentro del conductor; tiene unidades de ohm por centímetro (Ωcm^{-1}).

La resistencia R de un conductor se define como,

$$R \equiv \frac{\Delta \mathcal{E}}{I} \quad (4.1.1.5)$$

donde $\Delta \mathcal{E}$ es la diferencia de potencial eléctrico entre los extremos del conductor; normalmente, se refiere a la cantidad $\Delta \mathcal{E}$ como <<voltaje>>. La resistencia R tiene unidades de ohm (Ω), $1\Omega=1\text{V/A}$.

La resistividad ρ se relaciona con la resistencia R mediante la siguiente ecuación,

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{donde} \quad H = \frac{l}{A} \quad (4.1.1.6)$$

De acuerdo a esta ecuación, ρ tiene unidades de ohmios por longitud, es decir Ωm . Siendo H la llamada “constante de la celda” que tiene unidades recíprocas a la longitud (cm^{-1}). En soluciones de electrolitos es más frecuente expresar las medidas en términos del recíproco de la resistencia R , que se conoce como **conductancia** G (en unidades del SI de siemens, S, u Ω^{-1}); esto es:

$$G = \frac{1}{R} \quad (4.1.1.7)$$

G es la propiedad eléctrica de la solución que establece la habilidad inherente con la cual se transportan las cargas eléctricas, bajo la influencia de un campo eléctrico. El valor de G para un segmento de solución inmerso en un campo eléctrico depende de parámetros geométricos del

conductor y de la temperatura, es proporcional al área de la sección transversal perpendicular al vector del campo y es inversamente proporcional a la longitud (l) del conductor. Por lo tanto, R depende en forma inversa de estos parámetros. Las propiedades análogas que se hacen independientes de la geometría del conductor son la *resistividad* (ρ) y la *conductividad* (κ), que se relacionan con la R y la G de acuerdo a las ecuaciones [61]:

$$R = \rho H \quad (4.1.1.8)$$

$$G = \frac{\kappa}{H} \quad ; \quad G = \kappa \frac{A}{l} \quad (4.1.1.9)$$

La constante de proporcionalidad es la *conductividad* κ , la cual es una propiedad intrínseca de la solución. Puesto que el paso de corriente a través de la solución se lleva a cabo por el movimiento independiente de diferentes especies, κ es la suma de las contribuciones de todas las especies iónicas i , lo que se conoce como *ley de la migración independiente de los iones* o *ley de Kohlrausch*, que establece que la conductividad eléctrica de una disolución está compuesta por las contribuciones individuales de cada ion:

$$\kappa = \sum_{i=1}^n |z_{X_i}| \lambda_{X_i}^{\circ} [X_i] \quad (4.1.1.10)$$

Cada ion puede representarse como $X_i^{z_i}$ y n es el número total de cationes y aniones en el mismo.

Es intuitivo que cada componente de κ es proporcional a la concentración molar del ion $[X_i]$, al valor absoluto de su carga $|z_{X_i}|$, y algún índice de su velocidad de *migración* intrínseca como la conductividad equivalente límite $\lambda_{X_i}^{\circ}$ (a dilución infinita) [60] [62]. Comúnmente las unidades de la carga del ion pueden considerarse en equivalentes de carga por mol (eq/mol), y las de conductividad equivalente en $S \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$. La conductividad de las soluciones de las sustancias iónicas se incrementa con la concentración total de iones y también es mayor para los iones de carga superior [63]. La ecuación (4.1.1.10), estrictamente hablando, sólo es válida a dilución infinita, por lo que cuando se emplean concentraciones más grandes, se deben estimar valores de λ_{X_i} como parámetros de ajuste en vez de $\lambda_{X_i}^{\circ}$. Los valores de $\lambda_{X_i}^{\circ}$ de numerosos iones se encuentran tabulados en la literatura. La conductividad de las disoluciones es medida a través de un conductímetro, el cual posee una celda que permite medir los cambios de esta magnitud física ante la adición continua y uniforme de reactivo titulante.

Puesto que $\kappa=j/E$ de acuerdo a la ley de Ohm, la relación que existe entre la **movilidad** de los iones u_{X_i} y la conductividad κ de una disolución electrolítica es [52] [60] [59]:

$$\kappa = \sum_{i=0}^n |z_{X_i}| F \frac{v_{X_i}}{E} [X_i] \quad ; \quad \frac{v_{X_i}}{E} = \text{cte} = u_{X_i} \quad (4.1.1.11)$$

donde F es la constante de Faraday (96485.3415 C/mol [64],) v_{X_i} y u_{X_i} son la velocidad y la movilidad eléctrica del ion i . La **movilidad** es la velocidad límite del ion en un campo eléctrico de fuerza, y usualmente tiene unidades de cm/s por V/cm (o $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [60]. Por lo tanto, κ toma la forma

$$\kappa = \sum_{i=0}^n |z_{X_i}| F u_{X_i} [X_i] \quad (4.1.1.12)$$

Esta ecuación demuestra que es posible hallar la conductividad a partir de su movilidad. Además se pueden construir curvas de $u_{X_i} = f(\text{pH})$. Con las ecuaciones (4.1.1.10) y (4.1.1.12) se obtiene,

$$F u_{X_i} = \lambda_{X_i}^{\circ} \quad (4.1.1.13)$$

Haciendo un análisis dimensional, es conveniente escribir la ecuación anterior como [65]:

$$\lambda_{X_i}^{\circ} = \frac{F u_{X_i}}{|z_i|} \quad (4.1.1.14)$$

La ecuación (4.1.1.10) demuestra que existe una **relación lineal** de la conductividad con las concentraciones de los iones. Durante el curso del volumen de valoración, ocurren cambios en el número y el tipo de los iones presentes en la solución que se valora [66]; además, el volumen total de la solución va en aumento, siendo necesario hacer la corrección por dilución en el valor medido de la conductividad [52] [66] [67] [68] [69] [70] [71] de acuerdo a la expresión:

$$\kappa_{\text{corr}} = \kappa \frac{(V_o + V)}{V_o} \quad (4.1.1.15)$$

donde κ_{corr} es la conductividad corregida por efecto de dilución, V_o es el volumen inicial del sistema que se valora y V es el volumen agregado del valorante. En la literatura se menciona que existen relaciones lineales (por segmentos), de la κ_{corr} con el volumen del valorante con pendientes diferentes a cada lado del punto de equivalencia, siempre y cuando las reacciones de valoración sean cuantitativas y que no haya efecto de dilución (o que este se haya corregido en el sistema) [70] [71] [72]. Las curvas de $\kappa_{\text{corr}} = f(V)$, se desvían de la linealidad en las proximidades del punto de equivalencia cuando las reacciones son poco cuantitativas; es decir, cuando el ángulo de intersección

es menos agudo, y cuando la solución está más diluida. Así, los comportamientos lineales de dichas curvas se observan solamente en puntos alejados de los puntos de equivalencia [52] [66] [67] [69]. Por lo tanto, en sistemas donde hay varias reacciones de valoración con pendientes relativamente pequeñas, es difícil decidir qué puntos se pueden considerar dentro de las tendencias lineales del gráfico.

Aplicando esta teoría a un sistema polidonador de protones, la ecuación (4.1.1.10) toma la forma,

$$\kappa = \sum_{j=0}^n \left| z_{\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}} \right| \lambda_{\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}}^{\circ} [\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}] \quad (4.1.1.16)$$

Expresando esta ecuación en forma desarrollada para una valoración, se tiene [61]

$$\begin{aligned} \kappa &= \left\{ \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} [\text{H}^+] + \lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} [\text{OH}^-] + \sum_{j=0}^n |j-a| \lambda_j^{\circ} [\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}] \right\} + \left\{ |z_{\text{Q}_T}| \lambda_{\text{Q}_T}^{\circ} [\text{Q}_T] + \sum_{j=0}^n |j-a| \lambda_{\text{Q}_j}^{\circ} [\text{Q}_j] \right\} = \\ &= \left\{ \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} [\text{H}^+] + \lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{V_o C_o}{V_o + V} \sum_{j=0}^n |j-a| \lambda_{\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}}^{\circ} f_{\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}} \right\} + \left\{ |z_{\text{Q}_T}| \lambda_{\text{Q}_T}^{\circ} \frac{VC}{V_o + V} + \sum_{j=0}^n |j-a| \lambda_{\text{Q}_j}^{\circ} \frac{V_{oj} C_{oj}}{V_o + V} \right\} \approx \\ &\approx \left\{ \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} [\text{H}^+] + \lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{V_o C_o}{V_o + V} \sum_{j=0}^n |j-a| \lambda_{\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}}^{\circ} f_{\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}} \right\} + \left\{ |z_{\text{Q}_T}| \lambda_{\text{Q}_T}^{\circ} \frac{VC}{V_o + V} + \sum_{j=0}^n |j-a| \lambda_{\text{Q}_j}^{\circ} \frac{V_{oj} C_{oj}}{V_o + V} \right\} \end{aligned} \quad (4.1.1.17)$$

Donde Q_T representa el contraion del valorante, mientras que Q_j representa el contraion de las especies $\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}$; λ_x representa la conductividad equivalente del ion X lejos de las condiciones límite, que teóricamente debe ser menor o igual a λ_x° [60]. La dependencia del tercer, cuarto y quinto término en la ecuación (4.1.1.17) con el pH a través de V que aparece en el denominador, es muy pequeña y prácticamente nula si hay poca dilución durante el curso de la valoración.

El modelo termodinámico presentado en el capítulo 2, permite conocer las condiciones de equilibrio termodinámico de todas las especies de un sistema que contiene una mezcla de especies de uno o de varios sistemas polidonadores. Por consiguiente, es posible determinar con exactitud κ y κ_{corr} de soluciones acuosas en valoraciones ácido-base de Brønsted proporcionando los parámetros de $\lambda_{\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}}^{\circ}$

o $\lambda_{\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}}$ de cada uno de los iones presentes en un sistema dado; y así, construir curvas de titulación conductimétricas de $\kappa=f(V_b)$ y $\kappa_{\text{corr}}=f(V_b)$. El modelo robusto conduce a la obtención de muchos más puntos en la curva con incrementos muy pequeños de pH y por lo tanto, incrementos pequeños de V, lo que permite estimar las derivadas a través de la relación de dichos incrementos: $dpH/dV \approx \Delta pH/\Delta V$ y $d\kappa/dV \approx \Delta \kappa/\Delta V$.

Para determinar los volúmenes de los puntos de equivalencia en las curvas conductimétricas, se hace un ajuste gráfico con rectas sobre los puntos experimentales de κ_{corr} donde haya un comportamiento lineal (antes y después de cada uno de esos volúmenes), los volúmenes de punto de equivalencia se dan en las intersecciones entre dos rectas [70] [73]. Las mediciones en la proximidad del punto de equivalencia, a diferencia de los métodos potenciométricos, no tienen ningún significado, dado que la curva será redondeada en una o ambas ramas. El modelo empleado en el presente apartado se confirma con resultados experimentales mostrados en el apartado 4.2.

4.1.2 Espectrofotometría

Las medidas espectroscópicas emplean la interacción de la radiación con la materia para obtener información sobre las muestras. Se obtiene información del analito al cuantificar la radiación electromagnética que se absorbe como resultado de la excitación. Cuando se estimula la muestra con una fuente externa de radiación electromagnética, parte de la radiación incidente se puede absorber y por lo tanto estimular una parte de la especie del analito a un estado excitado (Figura 4.1.2.1). En *espectroscopia de absorción*, se mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda, lo que proporciona información cuantitativa y cualitativa de la muestra [4].

Cada especie molecular puede absorber sus propias frecuencias de radiación electromagnética. Este proceso transfiere energía a la molécula y disminuye la intensidad de radiación incidente. Así, la absorción de la radiación atenúa (disminuye la energía) el haz de acuerdo con la ley de absorción, también llamada *ley de Beer*, la cual indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación depende de la concentración de las moléculas absorbentes y de la longitud del paso óptico a través de la muestra.

La transmitancia T de la solución es la fracción de radiación incidente que se transmite en la solución. Es frecuente que se exprese como un porcentaje.

$$T = \frac{P_t}{P_o} \quad (4.1.2.1)$$

La absorbancia A de una solución se relaciona con la transmitancia de manera logarítmica, como lo indica la ecuación (4.1.2.2). Obsérvese que se reduce la transmitancia a medida que aumenta la absorbancia de la solución.

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \log \frac{P_o}{P_t} \quad (4.1.2.2)$$

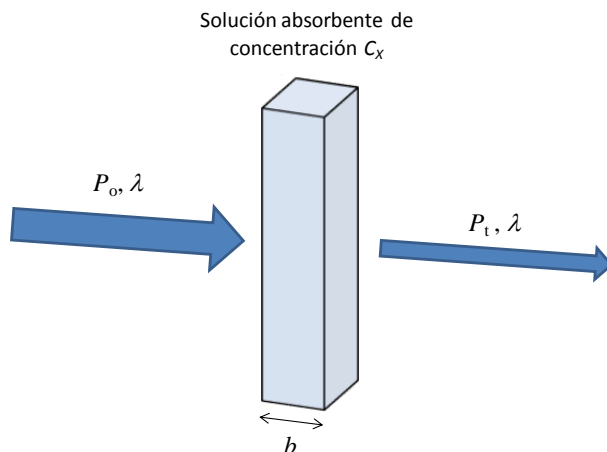


Figura 4.1.2.1. La radiación de la energía *radiante incidente* P_o puede ser absorbida por el analito, lo que produce una *radiación transmitida* P_t de un haz de luz de menor energía radiante. La longitud del paso óptico que atraviesa el rayo en la solución absorbente es b , y la concentración de la especie absorbente es C_x . λ representa a la longitud de onda del rayo de luz monocromática.

Según la **ley de Beer**, la absorbancia de una especie ($A_x^{(\lambda)}$) es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente C_x y a la longitud del paso óptico b , como se expresa a continuación [4] [11] [73] [74].

$$A_x^{(\lambda)} = \epsilon_x^{(\lambda)} b C_x \quad (4.1.2.3)$$

Aquí, $A_x^{(\lambda)}$ depende de la longitud de onda del rayo de luz monocromática y de la naturaleza química de la especie X , $\epsilon_x^{(\lambda)}$ es la constante de proporcionalidad llamada **coeficiente de absortividad molar** cuando la C_x tiene unidades de mol/L y b en cm. Así, $\epsilon_x^{(\lambda)}$ posee la unidades $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [4], y es la característica de una sustancia que indica cuánta luz absorbe a una longitud de onda determinada [11]. Debido a que la solución que se estudia debe mantenerse en un recipiente (celda), puede haber pérdidas por reflexión y dispersión en las paredes o en la superficie de las moléculas o partículas grandes (polvo) en el disolvente y causar atenuación adicional del haz. La compensación de estos

efectos requiere comparar la energía de un haz que se transmite por una celda que contiene al analito con la energía de un haz que cruce una celda que sólo contiene el disolvente o un blanco [4]. La $A_X^{(\lambda)}$ está en función de variables como el disolvente, la composición de la solución y la temperatura.

Siempre y cuando no haya interacción de las diversas especies, la absorptividad total de un sistema de componentes múltiples a una sola longitud de onda es la suma de las absorbancias de todos ellos; a esto se le conoce como *ley de aditividad*. Es decir,

$$A_{\text{Total}}^{(\lambda)} = A_{X_1}^{(\lambda)} + A_{X_2}^{(\lambda)} + \dots + A_{X_n}^{(\lambda)} \quad (4.1.2.4)$$

Cada término del miembro derecho en esta ecuación, representa la contribución a la absorbancia del sistema de cada una de las especies que absorben luz. Los subíndices se refieren a las especies absorbentes X_1, X_2, \dots, X_n [4]. Cada una de las especies X_i que absorben, tienen la misma $A_{X_i}^{(\lambda)}$ cuando están solas que cuando están coexistiendo con varias especies que absorben.

Si además de que se cumpla la ley de aditividad, la ley de Beer de cada una de las especies que absorben en el sistema también se cumple, se obtiene la siguiente expresión:

$$A_{\text{Total}}^{(\lambda)} = \sum_{i=1}^n \epsilon_{X_i}^{(\lambda)} b C_{X_i} = \epsilon_{X_1}^{(\lambda)} b C_{X_1} + \epsilon_{X_2}^{(\lambda)} b C_{X_2} + \dots + \epsilon_{X_n}^{(\lambda)} b C_{X_n} \quad (4.1.2.5)$$

De acuerdo a la ecuación (4.1.2.5), hay una relación lineal de la absorbancia con la concentración C_{X_i} de las especies absorbentes de un sistema, por lo que es posible calcular la absorbancia $A_X^{(\lambda)}$ de cada especie conociendo C_{X_i} y b , además de los parámetros de $\epsilon_{X_i}^{(\lambda)}$. Se sugiere realizar experimentos previos para estimar valores de $\epsilon_{X_i}^{(\lambda)}$, o bien, considerarlos como parámetros de ajuste. El modelo termodinámico establecido en el capítulo 2, permite conocer las condiciones de equilibrio del sistema, por lo que las concentraciones C_{X_i} son conocidas.

En la figura 4.1.2.2 se muestra el esquema de un espectrofotómetro, así como el espectro de absorción el cual representa la cantidad de luz absorbida por una muestra como una función de la longitud de onda λ . El esquema es tomado del libro de Brown, LeMay y Bursten, novena edición [64].

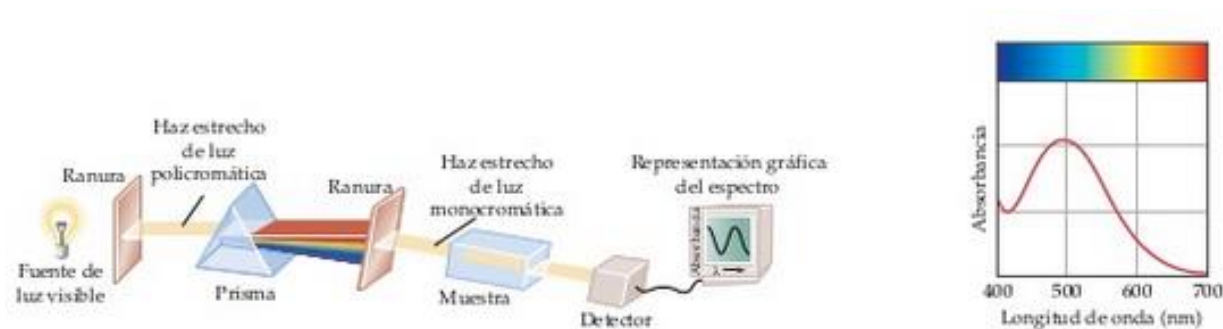


Figura 4.1.2.2. Diagrama esquemático de un experimento espectrofotométrico. Gráfico de un espectro de absorción. Retomado de la referencia [64].

4.2 Aplicación del modelo para curvas conductimétricas

Soluciones acuosas empleadas: Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico para preparar las disoluciones acuosas descritas en este documento en agua desionizada Tipo I (18.2 MΩ cm), de un equipo Milli-Q, Millipore. El NaOH utilizado fue libre de carbonato y se estandarizó con ftalato ácido de potasio siguiendo los procedimientos descritos por Harris [75]. El ftalato ácido de potasio (KHf) y el NaOH son electrolitos fuertes en disolución acuosa. H₂Ft: pK_{a1} = 2.9, pK_{a2} = 5.4. El intervalo de vire de la fenolftaleína es:

$$8.3 \leq \text{pH} \leq 10.0$$

Incoloro Magenta

El conjunto de valoraciones mostradas a continuación, se retoman del artículo del *J. Chem.* 2015 [61].

4.2.1 Valoración conductimétrica de H₂SO₄ y 430 mL de agua desionizada con NaOH

Se tomaron 20 mL de una solución acuosa de H₂SO₄ 0.024 M, se agregaron 430 mL de agua desionizada, dando como resultado V_o=450 mL y C_o=0.00107 M. Esta solución fue valorada con una solución acuosa de NaOH de concentración C_b=0.27433 M, midiendo la conductividad de la solución después de cada volumen de valorante agregado [61]. Se hicieron adiciones de volumen de 0.25 mL considerando hasta un exceso del 50% del reactivo titulante. La solución se agitó con un agitador magnético el cual se apagó aproximadamente 2 min para evitar perturbaciones en cada medición de conductividad (o conductancia si H=1 cm⁻¹). El conductímetro utilizado es de la marca Cole Parmer modelo 19101-00 con una incertidumbre de Δ_rG=0.001 (G=conductancia), conectado a una celda de conductividad eléctrica. Se corroboró que la celda quedara llena con la solución, de tal manera que el

nivel del líquido quedara 1 cm arriba de los agujeros de ventilación de la celda. Además, se desalojó todo el aire atrapado por el orificio que tiene la celda agitándola de arriba hacia abajo. Se seleccionó el rango adecuado de medición. Para calibrar la celda se usó una solución de KCl de concentración 0.01M, que debe dar una conductividad de $1413 \mu\text{S cm}^{-1} = 1.413 \text{ mS cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. En este experimento se ajustó a un valor de 1.397 mS cm^{-1} .

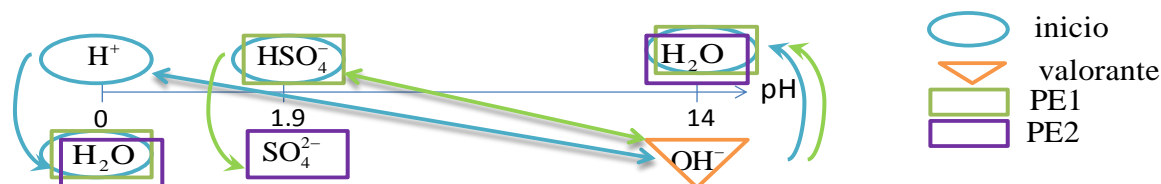


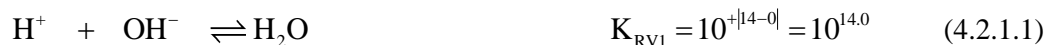
Figura 4.2.1.1. Escala de predicción de reacciones para la valoración de ácido sulfúrico con hidróxido de sodio.

Tabla 4.2.1.1. Tabla comparativa de los valores de pK_a y de las conductividades equivalentes límite $\lambda_{x_i}^\circ$ de diferentes fuentes a 298.15 K y fuerza iónica cero, con los valores de pKa y de las conductividades equivalentes λ_{x_i} usados para construir los gráficos de este apartado.

| Especie | pK _a a fuerza iónica cero | pK _a usados para el ajuste (Fig. 4.2.1.2) | pK _a usados para el ajuste (Fig. 4.2.2.1) | pK _a usados para el ajuste (Fig. 4.2.3.2) | pK _a usados para el ajuste (Fig. 4.2.4.2) |
|---|--|---|---|---|---|
| H ₂ O | 14.00 | 13.8 | 13.8 | 13.7 | 13.8 |
| HSO ₄ ⁻ | 1.98 [58], 1.94 [43] | 1.94 | 1.94 | | |
| CH ₃ COOH | 4.757 [58], 4.7 [43] | | | 4.7 | 4.62 |
| H ₃ BO ₃ | 9.24 [58], 9.2 [43] | | | 9.2 | 9.2 |
| H ₃ PO ₄ | 2.149 [58], 2.16 [43] | | | | 2.1 |
| H ₂ PO ₄ ⁻ | 7.207 [58], 7.21 [43] | | | | 7.1 |
| HPO ₄ ²⁻ | 12.346 [58], 12.32 [43] | | | | 12.3 |
| Ion X _i | $\lambda_{x_i}^\circ / \text{mS eq}^{-1} \text{ cm}^2$ | $\lambda_{x_i} / \text{mS eq}^{-1} \text{ cm}^2$ (Fig. 4.2.1.3) | $\lambda_{x_i} / \text{mS eq}^{-1} \text{ cm}^2$ (Fig. 4.2.2.2) | $\lambda_{x_i} / \text{mS eq}^{-1} \text{ cm}^2$ (Fig. 4.2.3.3) | $\lambda_{x_i} / \text{mS eq}^{-1} \text{ cm}^2$ (Fig. 4.2.4.4) |
| H ⁺ | 349.6 [60] 350.0 [62] [59] 350.1 [70] | 350.1 | 349.8 | 349.6 | 350.1 |
| OH ⁻ | 198.0 [60] 199.2 [59] [70] | 199.0 | 185.0 | 189.0 | 175.0 |
| Na ⁺ | 50.11 [60] [70] 50.2 [62] | 50.11 | 30.0 | 40.1 | 50.2 |
| HSO ₄ ⁻ | 50.0 [70] | 50.0 | 46.6 | | |
| SO ₄ ²⁻ | 79.8 [60] 80.0 [70] | 86.0 | 80.0 | | |
| CH ₃ COO ⁻ | 40.9 [60] 40.8 [59] 41.0 [70] | | | 49.0 | 41.0 |
| H ₂ BO ₃ ⁻ | ~44.5* [70] | | | 29.0 | 20.0 |
| H ₂ PO ₄ ⁻ | 36.9 [70] | | | | 25.0 |
| HPO ₄ ²⁻ | 57.0 [70] | | | | 40.0 |
| PO ₄ ³⁻ | 69.0 [62] [70] | | | | 45.0 |

* retomado del ion HCO₃⁻.

Se sabe que NaOH y H₂SO₄ son electrolitos fuertes en disolución acuosa; la primera disociación del H₂SO₄ es fuerte, su valor de pK_a del par HSO₄⁻/ SO₄²⁻ es de 1.94 [43]. De acuerdo a la escala de predicción de reacciones que se muestra en la figura 4.2.1.1, las reacciones de valoración que ocurren durante la valoración son las que se muestran en las ecuaciones (4.2.1.1) y (4.2.1.2).



Para construir las curvas calculadas potenciométrica (pH=f(V_b)) y conductimétrica (κ=f(V_b)) para la estandarización de H₂SO₄ con NaOH se usaron los parámetros que se muestran en la tabla 4.2.1.1 a 298.15 K.

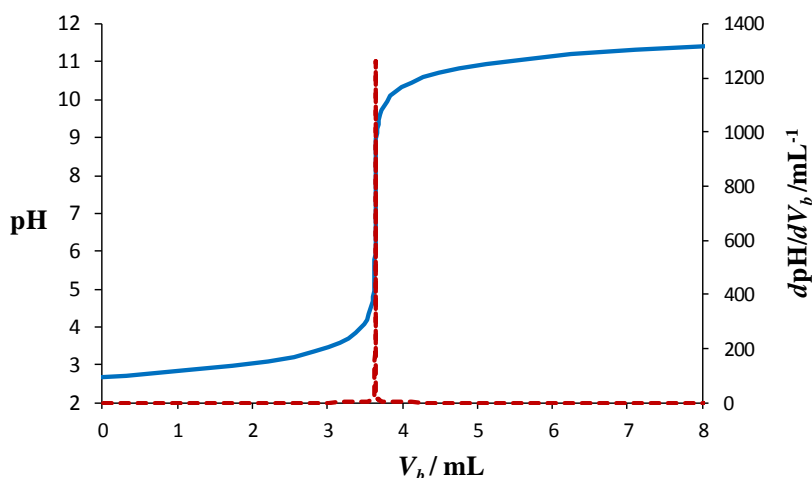


Figura 4.2.1.2. Curva calculada de pH=f(V_b) a partir de 20 mL de H₂SO₄ 0.024 M, más 430 mL de agua con NaOH 0.27433 M. a 25 °C. pK_a del par HSO₄⁻/ SO₄²⁻ es de 1.94 [43]. pK_w=13.8. La línea continua representa la curva pH=f(V_b) y la línea segmentada representa la curva de la primera derivada de la curva de valoración, dpH/dV_b=f(V_b).

De acuerdo al modelo termodinámico mostrado en el capítulo 2, la curva de valoración pH=f(V_b) y la curva de su primera derivada para la valoración descrita es la que se muestra en la figura 4.2.1.2. El volumen del punto de equivalencia de este método potenciométrico que se logra observar es de 3.6 mL correspondiente a la segunda reacción (RV2) mostrada en la ecuación (4.2.1.2) por ser cuantitativa, mientras que la primera reacción de valoración (RV1) no lo es. La expresión de V_b para este experimento toma la forma siguiente

$$V_b = \frac{V_o C_o (f_{\text{HSO}_4^-} + 2f_{\text{SO}_4^{2-}}) + V_o \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right)}{C_b + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}} \quad (4.2.1.3)$$

Para esta valoración, la ecuación de κ en función del pH, toma la forma siguiente,

$$\kappa \approx \lambda_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + \lambda_{\text{OH}^-} \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{V_o C_o}{V_o + V} \left(\lambda_{\text{HSO}_4^-} f_{\text{HSO}_4^-} + 2\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} f_{\text{SO}_4^{2-}} \right) + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{V_b C_b}{V_o + V_b} \quad (4.2.1.4)$$

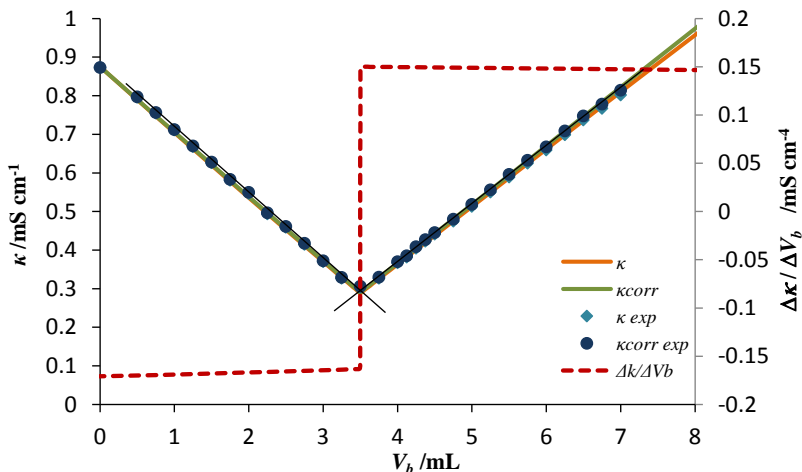


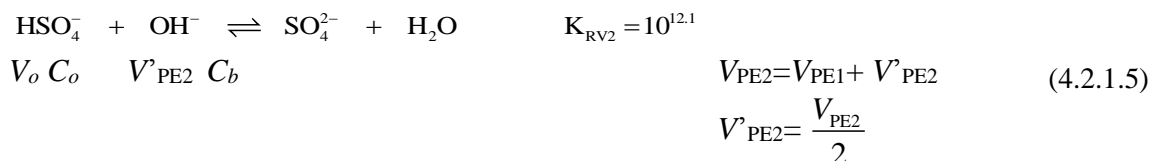
Figura 4.2.1.3. Curvas calculadas de κ y κ_{corr} en función del V_b (línea — y línea — respectivamente), y curvas experimentales de κ y κ_{corr} (marcadores ♦ y •) para el sistema de valoración mencionado en la figura 4.2.1.2. La línea ----- representa la curva de la primera derivada numérica $\Delta\kappa/\Delta V_b$. Las conductividades límite (en unidades de $\text{S cm}^2 \text{eq}^{-1}$) usadas para hacer el ajuste son: $\lambda_{\text{H}^+}^o = 350.1$, $\lambda_{\text{OH}^-}^o = 199.0$, $\lambda_{\text{Na}^+}^o = 50.11$, $\lambda_{\text{HSO}_4^-}^o = 50.0$ y $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^o = 86.0$. pK_a del par $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ es de 1.94 [43].

La figura 4.2.1.3, muestra las curvas calculadas de conductividad (κ) y conductividad corregida (κ_{corr}) (en unidades de mS cm^{-1}) como función del volumen agregado (V_b) para la valoración descrita anteriormente (línea — y línea — respectivamente). También se muestran las curvas de κ y κ_{corr} experimentales (marcadores ♦ y • respectivamente), así como la curva de la primera derivada de κ como una función del volumen (línea -----). Es importante subrayar que al superponerse la curva calculada de κ con los datos experimentales, se confirma que la teoría mostrada para calcular la conductividad eléctrica predice bien lo que se espera obtener en la valoración experimental; por consiguiente, ocurre lo mismo con κ_{corr} . Para determinar los volúmenes de punto de equivalencia se ajustan rectas en donde existan comportamientos lineales en los datos experimentales de κ_{corr} , la

intersección de éstas es el volumen de punto de equivalencia, que en este caso sólo se observa un punto de equivalencia corresponde a la reacción mostrada en la ecuación 4.2.1.2.

De acuerdo a la figura 4.2.1.3, el volumen del punto de equivalencia teórico y experimental de acuerdo a la curva de κ_{corr} y a la curva de $\Delta\kappa/\Delta V_b$ es prácticamente el mismo (3.55 mL), el cual corresponde a la segunda reacción de valoración, 2RV, la cual es cuantitativa (ecuación 4.2.1.2). Antes del primer punto de equivalencia observable, está presente el HSO_4^- con un exceso de H^+ provenientes del H_2SO_4 , siendo el HSO_4^- un ácido de fuerza media lo suficientemente disociado ($\approx 80\%$ de acuerdo a K_a/C_o) que tiende a fuerte a medida que avanza la valoración (debido a la dilución).

Para determinar la concentración exacta del H_2SO_4 mediante el método conductimétrico, se hace lo siguiente



Por lo tanto,

$$C_o = \frac{C_b \frac{V_{\text{PE}2}}{2}}{V_o} = \frac{(0.27433\text{M}) \left(\frac{3.55\text{mL}}{2} \right)}{450\text{mL}} = 1.082 \times 10^{-3} \text{M} \quad (4.2.1.6)$$

Dando una concentración de H_2SO_4 antes de diluir con los 430 mL de agua de,

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{(1.082 \times 10^{-3} \text{M})(450\text{mL})}{20\text{mL}} = 0.024\text{M} \quad (4.2.1.57)$$

4.2.2 Valoración conductimétrica de H_2SO_4 y 20 mL de agua desionizada con NaOH

Se tomaron 20 mL de una solución acuosa de H_2SO_4 0.024 M y se agregaron 20 mL de agua desionizada, dando como resultado $V_o=40$ mL y $C_o=0.012$ M. Esta solución se valoró con una solución acuosa de NaOH de concentración $C_b=0.27433$ M, midiendo la conductividad de la solución después de cada volumen del reactivo valorante agregado [61]. Se hicieron adiciones de volumen de

0.25 mL considerando hasta un exceso del 50% del reactivo titulante. Se agitó la solución con agitador magnético, el cual se apagó aproximadamente 2 min para evitar perturbaciones en cada medición de conductividad. El conductímetro utilizado es modelo CDM230 Conductivity Meter, MeterLab, Radiometer Copenhagen, el cual se equipó con una celda de conductividad CDC641T con electrodos de platino platinizado con una constante de la celda de 0.85 cm^{-1} . Se adaptó un sensor de temperatura y un cable A94P002 con una resistencia de 0.260Ω . La incertidumbre de cada medición de conductividad es de 0.01 de acuerdo al número de dígitos del equipo (por resolución). Para calibrar la celda se usó una solución estándar de KCl de concentración 0.01M, que debe dar una conductividad de $1413 \mu\text{S cm}^{-1} = 1.413 \text{ mS cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para construir las curvas calculadas potenciométrica ($\text{pH}=f(V_b)$) y conductimétrica ($\kappa=f(V_b)$) para la estandarización de H_2SO_4 con NaOH se usaron los parámetros que se muestran en la tabla 4.2.1.1, a 298.15 K.

Para esta valoración, la curva de valoración $\text{pH}=f(V_b)$ que se obtiene empleando el modelo mostrado en el capítulo 2, es la que se muestra en la figura 4.2.2.1. El volumen del punto de equivalencia que se observa es de 3.8 mL correspondiente a la segunda reacción de valoración (RV2) mostrada en la ecuación (4.2.1.2).

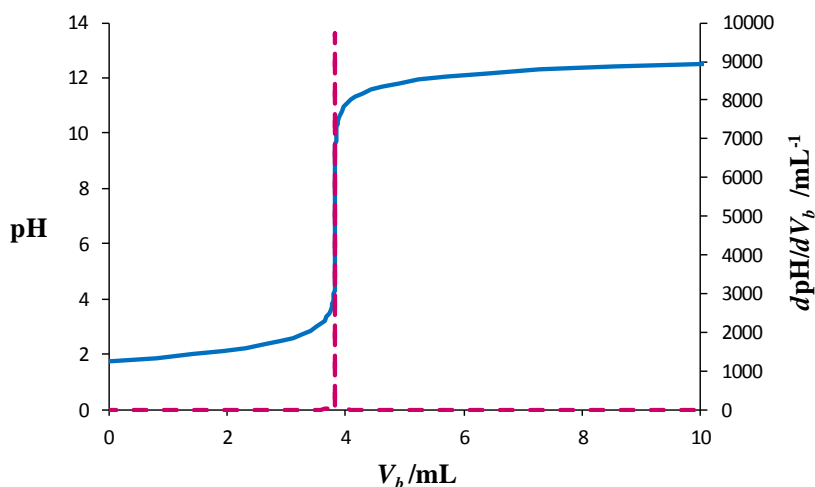


Figura 4.2.2.1. Curva calculada de $\text{pH}=f(V_b)$ a partir de 20 mL de H_2SO_4 0.024 M, más 20 mL de agua con NaOH 0.27433 M. a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. pK_a del par $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ es de 1.94 [43]. $\text{pK}_w=13.8$. La línea continua representa la curva $\text{pH}=f(V_b)$ y la línea segmentada representa la curva de la primera derivada de la curva de valoración, $d\text{pH}/dV_b=f(V_b)$.

La figura 4.2.2.2, muestra las curvas calculadas (líneas continuas) y experimentales (marcadores) de κ y κ_{corr} (en unidades de mS cm^{-1}) como función del volumen agregado (V_b), para la valoración de 20 mL de H_2SO_4 0.024 M y 20 mL de agua desionizada con NaOH 0.27433 M. En esta figura, también se muestra la curva de la primera derivada de κ como una función del volumen (línea segmentada). Se observa que la corrección por dilución aumenta los valores de la conductividad con respecto a los valores experimentales. Para determinar los volúmenes de punto de equivalencia se ajustan rectas sobre los datos experimentales de κ_{corr} en donde existan comportamientos lineales, la intersección de las mismas es el volumen de punto de equivalencia, que en este caso corresponde a la reacción de valoración RV2 mostrada en la ecuación 4.2.1.2. En esta figura, también se observa que el modelo termodinámico se ajusta bien a los datos experimentales, por lo que se afirma que el modelo predice correctamente lo que se espera observar experimentalmente.

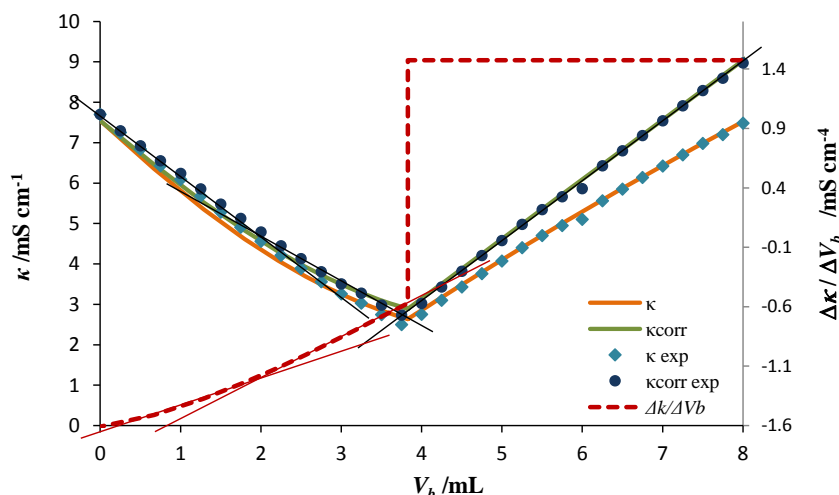


Figura 4.2.2.2. Curvas calculadas de κ y κ_{corr} en función del V_b (línea — y línea — respectivamente), y curvas experimentales de κ y κ_{corr} (marcadores \blacklozenge y \bullet) para el sistema de valoración mencionado en la figura 4.2.2.1. La línea - - - - representa la curva de la primera derivada numérica $\Delta\kappa/\Delta V_b$. Las conductividades límite (en unidades de $\text{S cm}^2 \text{eq}^{-1}$) usadas para hacer el ajuste son: $\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} = 349.8$, $\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} = 185.0$, $\lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} = 30.00$, $\lambda_{\text{HSO}_4^-}^{\circ} = 46.6$ y $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 80.0$. pK_a del par $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ es de 1.94 [43].

En la figura 4.2.2.2, se observa que para ajustar los datos, se deben trazar tres rectas, dando lugar a dos puntos de equivalencia correspondientes a las reacciones de valoración RV1 y RV2 mostradas en las ecuaciones (4.2.1.1) y (4.2.1.2). A pesar de que la RV1 no es cuantitativa, a estas condiciones de trabajo y con este método conductimétrico, se logran observar dos puntos de equivalencia, lo que no se logra cuando la solución de H_2SO_4 0.024 M se diluye agregando 430 mL de agua (apartado 4.2.1).

Los volúmenes considerando la curva de κ_{corr} y la curva de $\Delta\kappa/\Delta V_b$ son $V_{bPE1}=1.75$ mL y $V_{bPE2}=3.76$ mL. El ion HSO_4^- es un ácido de fuerza media no tan disociado ($\approx 50\%$) aunque también tiende a fuerte a medida que avanza la valoración (debido a la dilución).

Para determinar la concentración exacta del H_2SO_4 mediante el método conductimétrico, se hace lo siguiente



Por lo tanto, la concentración de H_2SO_4 en el volumen de 40 mL, se determina como sigue,

$$C_o = \frac{V_{\text{PE1}} C}{V_o} = \frac{(1.75\text{mL})(0.27433\text{M})}{40\text{mL}} = 0.0120\text{M} \quad (4.2.2.2)$$

Dando una concentración de H_2SO_4 antes de diluir con los 20 mL de agua desionizada de,

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{(0.0120\text{M})(40\text{mL})}{20\text{mL}} = 0.024\text{M} \quad (4.2.2.63)$$

Debido a que ambas valoraciones conductimétricas (apartados 4.2.1 y 4.2.2), parten de la misma solución de H_2SO_4 , la concentración exacta de esta solución es de 0.024 M. La curva conductimétrica se muestra en la figura 4.2.1.3 comprende dos secciones prácticamente lineales porque hay muy poca dilución en el sistema, ya que después de la adición de 8.0 mL a un volumen inicial 450.0 mL, el volumen total resultante sólo aumentó 1,7%, en cambio, en la figura 4.2.2.2 la curva conductimétrica está formado por dos regiones curvas, dando lugar a tres secciones lineales porque cuando se agregan 8.0 mL del valorante a un volumen inicial 40.0 mL, el volumen total se incrementó 20%.

4.2.3 Valoración conductimétrica de una mezcla de AcOH y B(OH)_3 con NaOH

Se preparó una mezcla formada por 250 mL de ácido acético (AcOH) 0.1 M y 250 mL de ácido bórico (B(OH)_3 o H_3BO_3) 0.2 M. Para obtener las concentraciones exactas de ambos ácidos, se tomó una alícuota de 20 mL de la mezcla y se valoró con una solución acuosa de NaOH de concentración 0.27433 M [61]. Se realizaron adiciones de 0.125 mL considerando hasta un exceso del reactivo titulante, se midió la conductividad de la solución después de cada volumen de titulante agregado. Se agitó la solución con agitador magnético el cual se apagó aproximadamente dos minutos antes de

tomar la medición de conductividad, esto para evitar perturbaciones en la medida. El conductímetro utilizado es modelo CDM230 Conductivity Meter, MeterLab, Radiometer Copenhagen, equipado con una celda de platino platinizado con una constante de la celda de 0.85 cm^{-1} , la resistencia del cable es de 0.260Ω . La incertidumbre de cada medición de conductividad es de 0.001 de acuerdo al número de dígitos del equipo (por resolución). Para calibrar la celda se usó una solución estándar de KCl de concentración 0.01M, que debe dar una conductividad de 1.413 mS cm^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El valor de κ que presentó la solución de KCl 0.01 fue de 1.696 mS cm^{-1} .

La escala de predicción de reacciones para este sistema de valoración se muestra en la figura 4.2.3.1.

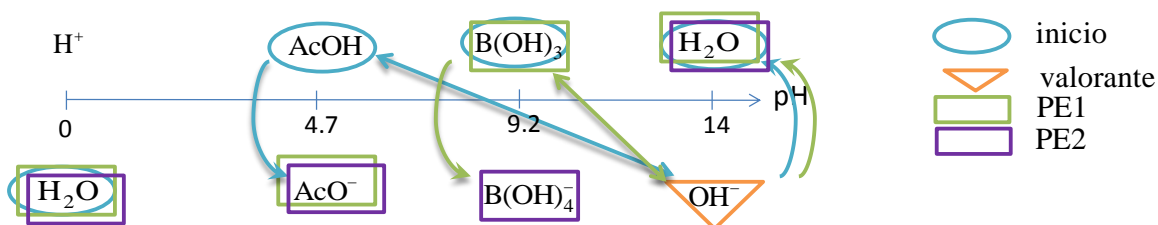
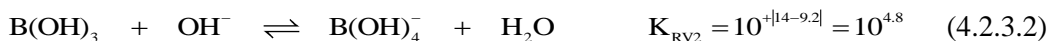


Figura 4.2.3.1. Escala de predicción de reacciones para la valoración de una mezcla de AcOH y B(OH)_3 con NaOH.

A partir de la escala de predicción de reacciones, las reacciones de valoración que ocurren durante el proceso de valoración son



Para construir las curvas calculadas potenciométrica ($\text{pH}=f(V_b)$) y conductimétrica ($\kappa=f(V_b)$) para esta estandarización de la mezcla de AcOH y B(OH)_3 con NaOH se usaron los parámetros que se muestran en la tabla 4.2.1.1, a 298.15 K .

Haciendo uso del modelo termodinámico mostrado en el capítulo 2, la curva de valoración $\text{pH}=f(V_b)$ que se obtiene en la valoración antes mencionada, es la que se muestra en la figura 4.2.3.2. Se observa que hay dos puntos de equivalencia de acuerdo a la curva de $d\text{pH}/dV_b$: el primero corresponde a la reacción de OH^- con AcOH (RV1), y el segundo corresponde a la reacción entre el OH^- y el B(OH)_3 (RV2). Los volúmenes de los puntos de equivalencia calculados son 3.87 mL y 11.24 mL respectivamente.

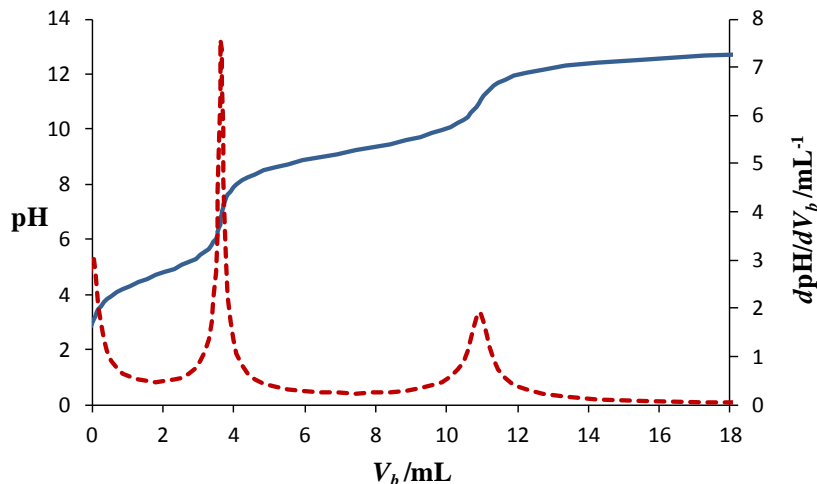


Figura 4.2.3.2. Curva calculada de $\text{pH}=f(V_b)$ a partir de 20 mL de una mezcla de AcOH y $\text{B}(\text{OH})_3$ con NaOH 0.27433 M a 25 °C. AcOH: $\text{pK}_a = 4.7$ y $\text{B}(\text{OH})_3$: $\text{pK}_a = 9.2$ [43]. $\text{pK}_w = 13.8$. La línea continua representa la curva $\text{pH}=f(V_b)$ y la línea segmentada representa la curva de la primera derivada de la curva de valoración, $\text{dpH}/\text{d}V_b=f(V_b)$.

La figura 4.2.3.3, muestra las curvas calculadas de κ y κ_{corr} (en unidades de mS cm^{-1}) como función del volumen agregado (V_b) (líneas continuas), para la valoración la mezcla de AcOH y $\text{B}(\text{OH})_3$ con NaOH descrita al principio de este apartado. También se muestran las curvas experimentales de κ y κ_{corr} para la misma valoración (marcadores), así la curva de la primera derivada de κ como una función del volumen (línea segmentada). Se trazan rectas sobre los datos experimentales donde se tengan comportamientos lineales, se observa que hay tres rectas dando lugar a dos volúmenes de puntos de equivalencia situados en las intersecciones de estas rectas. Sus valores a partir de los datos experimentales son: 3.9 mL y 11.2 mL. En la figura 4.2.3.3, se observa que el modelo termodinámico se ajusta bien a los datos experimentales, por lo tanto, el modelo predice correctamente lo que se espera observar experimentalmente.

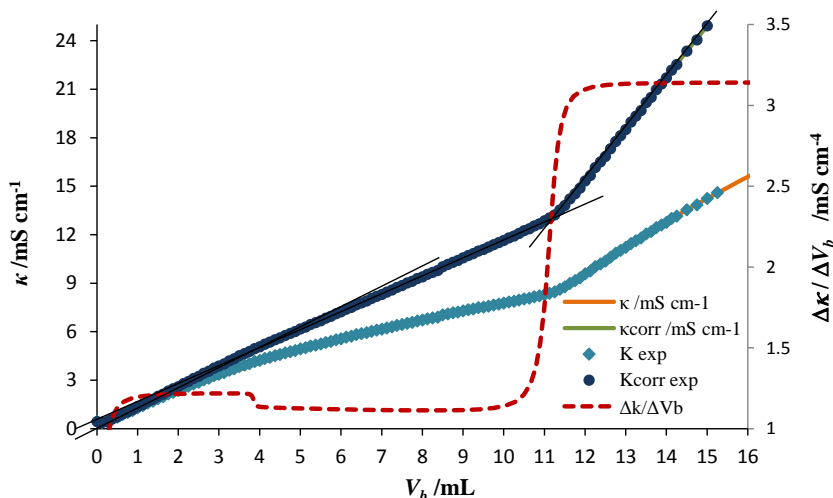


Figura 4.2.3.3. Curvas calculadas de κ y κ_{corr} en función del V_b (línea — y línea — respectivamente), y curvas experimentales de κ y κ_{corr} (marcadores \blacklozenge y \bullet) para el sistema de valoración de 20 mL de una mezcla de AcOH y B(OH)₃ con NaOH 0.27433 M. La línea - - - - representa la curva de la primera derivada numérica $\Delta\kappa/\Delta V_b$. Las conductividades límite (en unidades de S cm² eq⁻¹) usadas para hacer el ajuste son: $\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} = 349.6$, $\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} = 189.0$, $\lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} = 40.1$, $\lambda_{\text{AcO}^-}^{\circ} = 49.0$ y $\lambda_{\text{B(OH)}_4^-}^{\circ} = 29.0$. AcOH: pK_a = 4.7 y B(OH)₃: pK_a = 9.2 [43].

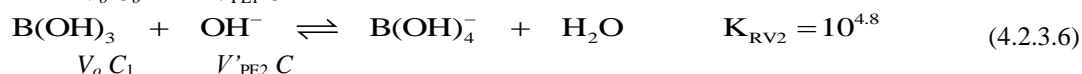
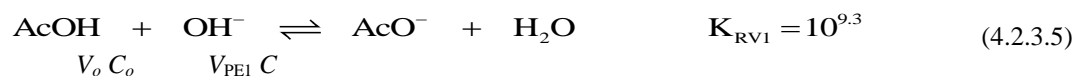
Para determinar la concentración exacta de ambos ácidos mediante el método conductimétrico, se hace lo siguiente.

Se calculan las concentraciones nominales de cada ácido en la mezcla:

$$C_o = [\text{AcOH}] = \frac{(250\text{mL})(0.1\text{M})}{500\text{mL}} = 0.05\text{M} \quad (4.2.3.3)$$

$$C_1 = [\text{B(OH)}_3] = \frac{(250\text{mL})(0.2\text{M})}{500\text{mL}} = 0.1\text{M} \quad (4.2.3.4)$$

Con los volúmenes de punto de equivalencia se determinan las concentraciones de AcOH y de B(OH)₃ de la siguiente manera,



Aquí, $V_{\text{PE2}} = V_{\text{PE2}} + V'_{\text{PE2}}$.

Por lo tanto, la concentración de AcOH y de B(OH)₃ en el volumen de 20 mL, se determina como sigue,

$$C_o = [\text{AcOH}]_{\text{mez}} = \frac{V_{\text{PE1}} C}{V_o} = \frac{(3.9\text{mL})(0.27433\text{M})}{20\text{mL}} = 0.053 \text{ M} \quad (4.2.3.7)$$

$$C_1 = [\text{B(OH)}_3]_{\text{mez}} = \frac{V'_{\text{PE2}} C}{V_o} = \frac{(7.3\text{mL})(0.27433\text{M})}{20\text{mL}} = 0.100 \text{ M} \quad (4.2.3.8)$$

Estas concentraciones son muy similares a las concentraciones nominales con las que se contaba. La concentración de AcOH y de B(OH)₃ antes de mezclarse son,

$$C_{\text{AcOH}} = \frac{(0.053\text{M})(500\text{mL})}{250\text{mL}} = 0.106\text{M} \quad (4.2.3.9)7$$

$$C_{\text{B(OH)}_3} = \frac{(0.100\text{M})(500\text{mL})}{250\text{mL}} = 0.2\text{M} \quad (4.2.3.108)$$

4.2.4 Valoración conductimétrica de una solución equimolar de Britton-Robinson con NaOH

Se preparó una mezcla equimolar de los ácidos fosfórico, acético y bórico, agregando 30 mL de cada uno de ellos con concentraciones nominales 0.015 M antes de mezclar, se agregaron 260 mL de agua desionizada, obteniendo una concentración nominal de cada ácido en la mezcla de 0.001286 M y un $V_o=350.0$ mL. De acuerdo a lo que se pesó o midió de cada ácido, las concentraciones de cada uno de ellos en la mezcla son: $C_o=[\text{H}_3\text{PO}_4]=0.0013$ M, $C_1=[\text{AcOH}]=0.0011$ M y $C_2=[\text{B(OH)}_3]=0.0011$ M, estas concentraciones son las que se emplean en el modelo termodinámico para lograr el ajuste entre el modelo y los datos experimentales. Se realizó una valoración conductimétrica de esta solución con NaOH 0.05 M como reactivo valorante [61]. Se realizaron adiciones de 0.5 mL considerando hasta un exceso del reactivo titulante. Para cada volumen agregado de valorante, se midió el pH, la diferencia de potencial ($\Delta\mathcal{E}$) y la conductividad (κ). Como los reactivos utilizados para preparar las soluciones de los ácidos no eran patrones primarios, su análisis cuantitativo se realiza desde la valoración potenciométrica.

Para medir el pH y el potencial se utilizó un potenciómetro PHM210 Standard pH Meter, MeterLab, Radiometer. El electrodo empleado es un electrodo combinado de vidrio, Ag/AgCl Radiometer Analytical tipo pH3001-8. El conductímetro empleado fue de la marca Conductrónica, modelo PC40,

equipado con un sensor de temperatura y una celda de conductividad C1 de 8 mL de capacidad y electrodos de níquel platinizado, la constante de la celda es de $H=1 \text{ cm}^{-1}$.

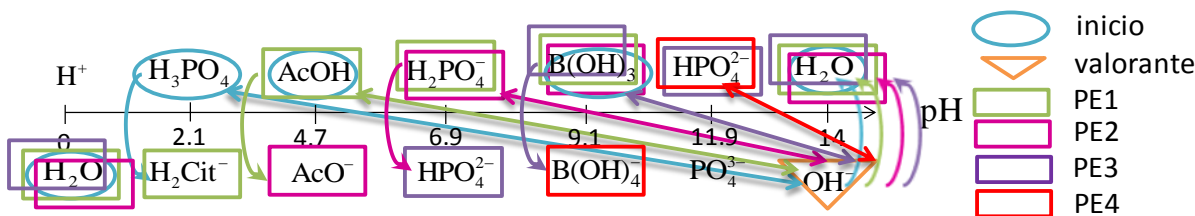


Figura 4.2.4.1. Escala de predicción de reacciones para la valoración de una solución equimolar del buffer de Britton-Robinson (H_3PO_4 , AcOH y $\text{B}(\text{OH})_3$) con NaOH .

Al sumergir la celda de conductividad, se corroboró que el nivel del líquido estuviera unos 3 cm arriba de los agujeros de ventilación de la celda. Se agitó la celda de arriba hacia abajo para desalojar las burbujas de aire atrapadas en la celda. El equipo fue calibrado con una solución acuosa estándar de KCl 0.01 M con conductividad 1.413 mS cm^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La solución se agitó vigorosamente durante 2 minutos después de cada adición de reactivo valorante con un agitador magnético; después, la agitación fue suspendida a fin de tener una medición estable de la conductividad.

La escala de predicción de reacciones de este sistema de valoración se muestra en la figura 4.2.4.1. A partir de la escala de predicción de reacciones, es posible observar que existen las siguientes reacciones de valoración:



Para construir las curvas calculadas potenciométrica ($\text{pH}=f(V_b)$) y conductimétrica ($\kappa=f(V_b)$) para esta estandarización de la mezcla de AcOH y $\text{B}(\text{OH})_3$ con NaOH se usaron los parámetros que se muestran en la tabla 4.2.1.1, a 298.15 K .

La curva de valoración de $\text{pH}=f(V_b)$ que se obtiene al valorar la solución de Britton-Robinson con NaOH 0.05 M teórica y experimental, se muestra en la figura 4.2.4.2. Debido a que la mezcla tiene un sistema tridonador (PO_4^{3-}) y dos sistemas monodonadores (AcO^- y BO_3^{3-}), en la curva de valoración se esperaría observar cinco puntos de equivalencia, esto no es así, ya que la quinta reacción de

valoración (RV5, ecuación 4.2.4.5) no es cuantitativa y sólo se observan los puntos de equivalencia de la primera, segunda, tercera y cuarta reacciones de valoración, RV1, RV2, RV3 y RV4 (ecuaciones 4.2.4.1-4.2.4.4). Esto se explica empleando el método de Charlot basado en la teoría ácido-base de Brønsted. En la figura 4.2.4.2, la curva de la primera derivada muestra cuatro máximos correspondientes a las reacciones cuantitativas (de la RV1 a la RV4). Se observa que el modelo termodinámico se ajusta bien a los datos experimentales.

Como ya se ha mencionado, la primera derivada también permite determinar de la capacidad buffer con dilución de los sistemas, ya que $\beta_{dil} = C_b(dV_b/dpH)$. Esta gráfica se presenta en la figura 4.2.4.3, la cual muestra que, en efecto, la cantidad de base fuerte o ácido fuerte que la solución necesita para pasar por los mínimos es a lo más un tercio del valor de los máximos de la curva, en el intervalo de 2 a 12, por lo que se considera como un sistema buffer universal.

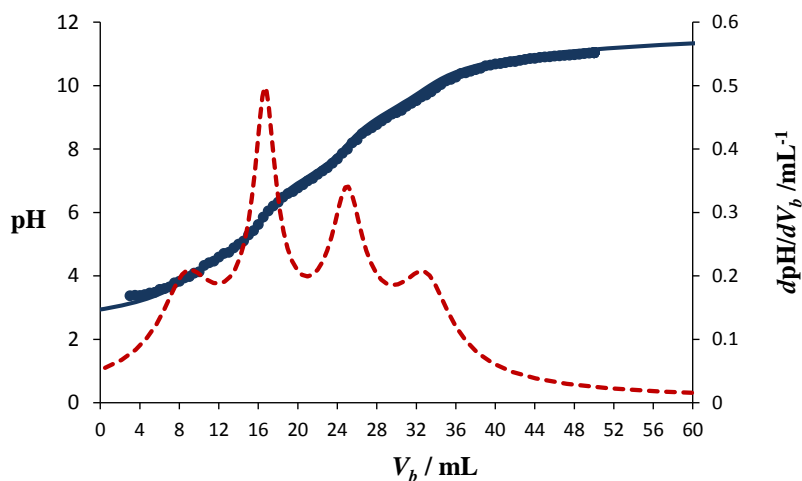


Figura 4.2.4.2. Curva calculada y experimental de $\text{pH}=f(V_b)$ a partir de 250 mL de una mezcla equimolar del buffer de Britton-Robinson de concentración nominal 0.001286 M con NaOH 0.05 M a 25 °C. Valores de pK_a , PO_4^- : 2.1, 7.1 y 12.3; AcO^- : 4.62 y BO_3^- : 9.2. $\text{pK}_w=13.8$. La línea continua representa la curva calculada de $\text{pH}=f(V_b)$, la línea segmentada representa la curva calculada de la primera derivada de la curva de valoración, $d\text{pH}/dV_b=f(V_b)$, y la curva con marcadores corresponde a la curva experimental de $\text{pH}=f(V_b)$. Se usaron las ecuaciones de V_b y de $d\text{pH}/dV_b$ del modelo mostrado en el apartado 2.6.

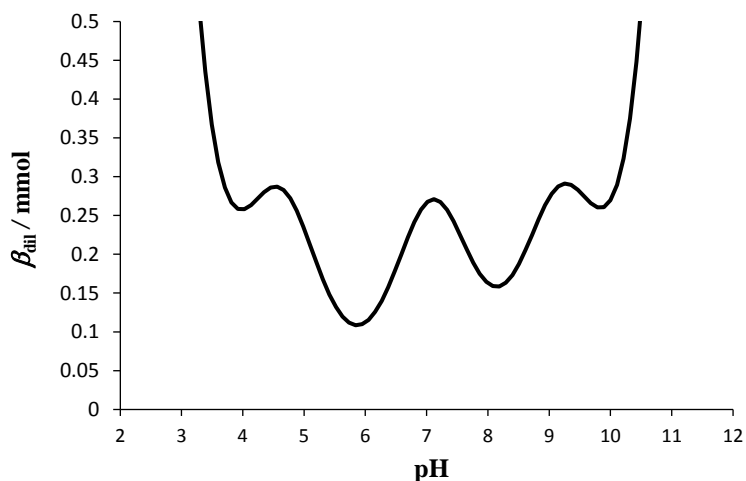


Figura 4.2.4.3. Curva calculada de $\beta_{dii}=f(\text{pH})$ a partir de la valoración mencionada en la figura 4.2.4.2.

La figura 4.2.4.4, muestra las curvas calculadas de κ y κ_{corr} (en unidades de mS cm^{-1}) como función del volumen agregado (V_b) (líneas continuas), para la valoración de un volumen inicial $V_o= 350 \text{ mL}$ de una mezcla de tres ácidos con $\text{NaOH } 0.05 \text{ M}$. También se muestran las curvas experimentales de κ y κ_{corr} para la misma valoración (marcadores), así la curva de primera derivada de los datos calculados (línea discontinua). En la curva de κ_{corr} se esperan cuatro cambios de pendiente en las tendencias lineales, que se relacionan con los puntos de equivalencia que se pueden observar. La incertidumbre asociada a las mediciones hace que sea más difícil seleccionar la región de la curva con tendencia lineal, por lo tanto, los puntos de equivalencia se vuelven más fáciles de ver en la curva de la primera derivada. La detección de los puntos de equivalencia es comparable a la del método potenciométrico.

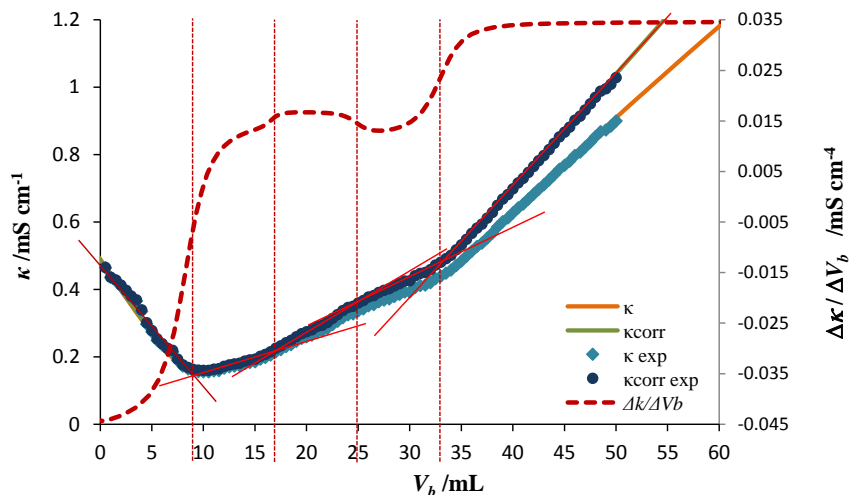


Figura 4.2.4.4. Curvas calculadas de κ y κ_{corr} en función del V_b (línea — y línea — respectivamente), y curvas experimentales de κ y κ_{corr} (marcadores \blacklozenge y \bullet respectivamente) para el sistema de valoración mencionado en la figura 4.2.4.2. Las conductividades límite (en unidades de $\text{S cm}^2 \text{eq}^{-1}$) usadas para hacer el ajuste son: $\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} = 350.1$, $\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} = 175.0$, $\lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} = 50.2$, $\lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\circ} = 25.0$, $\lambda_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\circ} = 40.0$, $\lambda_{\text{PO}_4^{3-}}^{\circ} = 45.0$, $\lambda_{\text{AcO}^-}^{\circ} = 41.0$ y $\lambda_{\text{B(OH)}_4^-}^{\circ} = 20.0$.

En la figura 4.2.4.4, se observa que el modelo termodinámico para estudiar la conductividad de soluciones ácido-base se ajusta bien a los datos experimentales, por lo que se afirma que es útil para predecir lo que sucede experimentalmente.

CAPÍTULO 5

CAPÍTULO 5. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD BUFFER BAJO CONDICIONES DE SATURACIÓN

5.1 Introducción

En los antecedentes de mencionó que Janjić y col. [26] y Fishtik y Povar [27], realizaron estudios sobre capacidad buffer de sistemas químicos involucrando fases sólidas. Ahora, en este capítulo se estudian las curvas de $\text{pH}=f(V)$ y de $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$ cuando la especie neutra de un sistema polidonor satura la solución, desarrollando un modelo termodinámico que permite obtener ecuaciones generales de volumen agregado de base fuerte o ácido fuerte (V_b o V_a), ecuaciones de las primeras derivadas de $d\text{pH}/dV_b$ y $-d\text{pH}/dV_a$, así como ecuaciones de la capacidad buffer con efecto de dilución (β_{dil_b} y β_{dil_a}). Para ello, es indispensable estudiar y determinar la solubilidad de la especie neutra que satura la solución, $S_{\text{H}_a\text{L}\downarrow}$, involucrando a su vez la solubilidad intrínseca o molecular de esta especie. La solubilidad se introduce en la ecuación de electroneutralidad con la finalidad de determinar las expresiones mencionadas anteriormente.

Para ejemplificar el uso y la aprobación de la teoría que se propone en este capítulo para soluciones saturadas, se emplea la molécula de oxina (HOX, 8-hidroxiquinoleína, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$), ampliamente usada como fármaco y como agente de extracción para realizar experimentos potenciométricos. Las ecuaciones generales, así como el comportamiento de la curva de valoración y la curva de β_{dil} de soluciones saturadas, se comparan con el estudio mostrado en el apartado 4.2 donde la solución no está saturada. Además, se analiza el intervalo de pH en el cuál existe el precipitado.

Finalmente, con las nuevas expresiones obtenidas en el modelo, se hace un nuevo simulador elaborado en Excel, para que de forma automática se generen toda una serie de curvas mencionadas hasta ahora en éste trabajo, considerando condiciones saturadas del sistema.

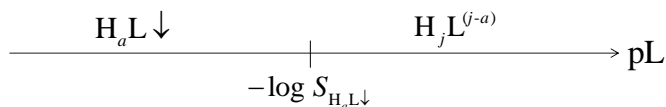
5.2 Modelo termodinámico bajo condiciones saturadas en una especie de un sistema polidonador

5.2.1 Expresiones para curvas de valoración de mezclas de especies de un mismo sistema polidonador bajo condiciones saturadas: V_b y V_a

Para establecer un modelo termodinámico que permita estudiar soluciones saturadas en una especie del sistema polidonador, se retoman los equilibrios de formación global que se muestran en la ecuación (2.2.1.2), así como las concentraciones de las especies $H_jL^{(j-a)}$ en términos de las constantes de equilibrio mostradas en la ecuación (2.2.1.3).

En la figura 5.2.1.1 se muestra un sistema formado por una mezcla de volúmenes V_{oj} de soluciones que contienen especies $H_jL^{(j-a)}$ con concentraciones molares C_{oj} , donde el volumen total de la mezcla es $V_o = \sum_{j=0}^n V_{oj}$; este sistema se valora con una base fuerte MOH de concentración C_b o con un ácido fuerte HX de concentración C_a . Durante el proceso, es posible que la especie neutra del sistema polidonador sature la solución alcanzando condiciones de equilibrio a T y P constantes. En este caso, todas las especies $H_jL^{(j-a)}$ están presentes en la solución y una cantidad de la especie neutra se encuentra en forma precipitada ($n_{H_aL\downarrow}$). La solución se dice que está saturada en la especie $H_aL\downarrow$.

De acuerdo a Rojas-Hernández y col. [76], es posible tener un sistema, a T y P constantes, donde dos fases coexisten, es decir, la solución y la fase pura $H_aL\downarrow$. Este sistema se puede representar gráficamente en una escala de pL como sigue



Esta gráfica es un diagrama de existencia debido a que si $-\log S_{H_aL\downarrow} = pL'_{sat} < pL'$ la solución no se satura y $H_aL\downarrow$ no puede coexistir con ella. En otras palabras, la solución se satura si $-\log S_{H_aL\downarrow} = pL'_{sat} \geq pL'$ (o $S_{H_aL\downarrow} < [L]_T$). En este caso,

$$[L] = [L]_T = \frac{\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj})}{V_o + V_b} \tag{5.2.1.1}$$

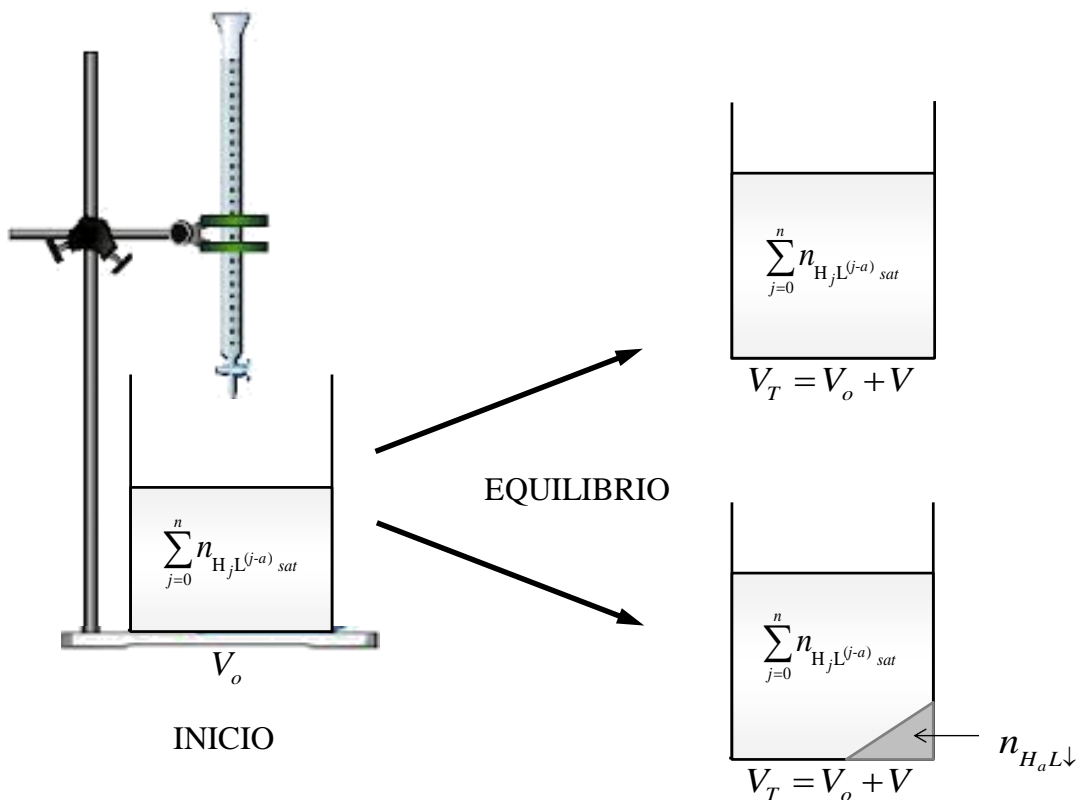


Figura 5.2.1.1. Sistema de L y H en solución acuosa. INICIO: Todas las especies de un sistema polidonor se encuentran en la solución (una sola fase). EQUILIBRIO: Durante una valoración ácido-base, la solución puede alcanzar condiciones insaturadas o saturadas; en este último caso, una cierta cantidad de la especie neutra del sistema polidonor está disuelta en la solución ($n_{H_a L}$), y otra cantidad de esa especie se encuentra en forma precipitada, ($n_{H_a L \downarrow}$).

Las especies generalizadas para el sistema polidonor en solución saturada son:

$$L'_{sat} \equiv L_{sat}^{a-} + HL_{sat}^{(-a+1)} + \dots + H_a L_{sat} + \dots + H_{(n-1)} L_{sat}^{(n-a-1)} + H_n L_{sat}^{(n-a)} = \sum_{j=0}^n H_j L_{sat}^{(j-a)} \quad (5.2.1.2)$$

$$L' \downarrow \equiv H_a L \downarrow = H_j L \downarrow$$

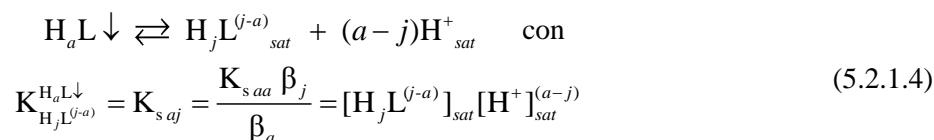
Bajo condiciones de saturación, existe el siguiente equilibrio de solubilidad [34], [76], [77]

$$H_a L \downarrow \equiv H_a L_{sat} \quad \text{con} \quad K_s = K_{saa} = \frac{[H_a L]_{sat}}{a_{H_a L \downarrow}} = [H_a L]_{sat} \quad (5.2.1.3)$$

donde K_s es la constante de equilibrio de *solubilidad intrínseca o molecular* de la sustancia pura $H_a L \downarrow$ en el solvente. El subíndice *sat* indica que la solución está saturada en condiciones de equilibrio.

La *solubilidad* de una sustancia pura se define como la cantidad máxima del soluto que se disuelve en una cantidad dada de disolvente, o bien, es la concentración de la solución saturada de una sustancia en un solvente dado a ciertas condiciones.

Cuando la solución está saturada, la especie $H_aL\downarrow$ puede coexistir con las especies $H_jL^{(j-a)}_{sat}$ en solución mediante los siguientes *equilibrios de solubilidad*,



donde $K_{H_jL^{(j-a)}}^{H_aL\downarrow} = K_{s_{aj}}$ es la constante del j -ésimo equilibrio de solubilidad, $K_{s_{aa}}$ es la constante del equilibrio de solubilidad intrínseca o molecular de la sustancia pura $H_aL\downarrow$, β_j son las constantes de formación global y β_a corresponde a la constante de formación global que involucra a la especie neutra. En el sistema existen $n+1$ equilibrios de solubilidad. Notar que dentro del conjunto de estos equilibrios de solubilidad, se encuentra el equilibrio de solubilidad intrínseca o molecular.

La solubilidad de la especie neutra, $S_{H_aL\downarrow}$, está dada por la suma de las concentraciones de las especies de L en la solución saturada; es decir, es la concentración total de L, $[L_T]_{sat}$.

$$S_{H_aL\downarrow} = [L_T]_{sat} = \sum_{n=0}^n [H_nL^{(n-a)}]_{sat} \quad (5.2.1.5)$$

$$= [L^{a-}]_{sat} + [HL^{(a-1)}]_{sat} + \dots + [H_aL]_{sat} + \dots + [H_{(n-1)}L^{(n-a-1)+}]_{sat} + [H_nL^{(n-a)}]_{sat}$$

Para calcular la solubilidad $S_{H_aL\downarrow}$ se puede sustituir cada concentración de las especies de L, en términos de las constantes de los equilibrios de solubilidad, $K_{H_jL^{(j-a)}}^{H_aL\downarrow}$ de acuerdo a la ecuación (5.2.1.4) [76].

$$S_{H_aL\downarrow} = \sum_{j=0}^n [H_jL^{(j-a)}]_{sat} = \sum_{j=0}^n \frac{K_{H_jL^{(j-a)}}^{H_aL\downarrow}}{[H^+]_{sat}^{(a-j)}} = \sum_{j=0}^n \frac{K_s \beta_j}{\beta_a [H^+]_{sat}^{(a-j)}} \quad (5.2.1.6)$$

Se observa claramente que $S_{H_aL\downarrow}$ es sólo función del pH.

Agregando base fuerte al sistema descrito en la figura 5.2.1.1, es posible escribir la ecuación de balance de concentración de sustancia para el componente L como sigue

$$\begin{aligned}
 S_{H_aL\downarrow} = [L]_{sat} = [L]_{T_{sat}} &= \left[\frac{\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj})}{V_o + V_b} \right]_{sat} = \sum_{j=0}^n [H_j L^{(j-a)}]_{sat} = \sum_{j=0}^n \beta_j [L^{a-}]_{sat} [H^+]^j = \\
 &= [L^{a-}]_{sat} (1 + \beta_1 [H^+] + \dots + \beta_n [H^+]^n) = [L^{a-}]_{sat} \left(\sum_{j=0}^n \beta_j [H^+]^j \right)
 \end{aligned} \tag{5.2.1.7}$$

Esta expresión es la misma que la ecuación (2.2.1.4) salvo por el subíndice *sat*, el cual indica condiciones de saturación.

Despejando $[L^{a-}]_{sat}$ de la ecuación anterior, se obtiene

$$[L^{a-}]_{sat} = \frac{S_{H_aL\downarrow}}{\sum_{j=0}^n \beta_j [H^+]^j} \tag{5.2.1.8}$$

Por lo tanto, sustituyendo la ecuación (5.2.1.8) en la ecuación (2.2.1.3) considerando que la solución está saturada, se obtiene

$$[H_j L^{(j-a)}]_{sat} = \beta_j [H^+]^j_{sat} \left[\frac{S_{H_aL\downarrow}}{\sum_{j=0}^n \beta_j [H^+]^j} \right] = f_j S_{H_aL\downarrow} \tag{5.2.1.9}$$

En esta expresión, f_j son las fracciones molares de las especies de L, las cuales sólo dependen del pH (sin importar exista o no el precipitado), definidas en la ecuación (2.2.1.8).

Por otro lado, la cantidad de sustancia total de L en el sistema, n_{L_T} , es la suma de las cantidades de las especies en solución saturada, más la cantidad de la especie insoluble. Es decir

$$n_{L_T} = \sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj}) = \sum_{j=0}^n n_{H_j L^{(j-a)}_{sat}} + n_{H_aL\downarrow} \tag{5.2.1.10}$$

donde

$$n_{H_j L^{(j-a)}_{sat}} = [H_j L^{(j-a)}]_{sat} V_T \tag{5.2.1.11}$$

y por lo tanto,

$$\sum_{j=0}^n n_{H_j L^{(j-a)}_{sat}} = S_{H_aL\downarrow} V_T \tag{5.2.1.12}$$

Recordando que $V_T = V_o + V_b$

La cantidad de la especie neutra que precipita se obtiene a partir de la ecuación (5.2.1.10), dando lugar a la siguiente ecuación

$$n_{H_a L \downarrow} = n_{L_T} - \sum_{j=0}^n n_{H_j L^{(j-a)}_{sat}} \quad (5.2.1.13)$$

Sustituyendo la ecuación (5.2.1.12) en la ecuación (5.2.1.13), se obtiene

$$n_{H_a L \downarrow} = n_{L_T} - S_{H_a L \downarrow} \cdot V_T \quad (5.2.1.14)$$

Utilizando la ecuación (5.2.1.9), es posible definir las fracciones molares de las especies de L en solución saturada, $f_{H_j L^{(j-a)}_{sat}}$, de la siguiente manera

$$f_{H_j L^{(j-a)}_{sat}} = \frac{n_{H_j L^{(j-a)}_{sat}}}{n_{L_{Tot}}} = \frac{[H_j L^{(j-a)}]_{sat} \cdot V_T}{n_{L_{Tot}}} = f_j \cdot \frac{S_{H_a L \downarrow} \cdot V_T}{n_{L_{Tot}}} \quad (5.2.1.15)$$

donde $j \in \{0, 1, \dots, n\}$

Con estas fracciones se describe la distribución de las especies del componente L en solución saturada con respecto a la de protones (pH).

Empleando la ecuación (5.2.1.14), la fracción molar de la especie insoluble está dada por,

$$f_{H_a L \downarrow} = \frac{n_{H_a L \downarrow}}{n_{L_T}} = \frac{n_{L_T} - S_{H_a L \downarrow} \cdot V_T}{n_{L_T}} = 1 - \frac{S_{H_a L \downarrow} \cdot V_T}{n_{L_T}} \quad (5.2.1.16)$$

La suma de las fracciones molares de las especies de L en solución saturada, más la fracción de la especie insoluble es igual a la unidad, es decir

$$\sum_{i=0}^n f_{H_i L^{(i-a)}_{sat}} + f_{H_a L \downarrow} = 1 \quad (5.2.1.17)$$

En la ecuación (5.2.1.17), se tienen $n+2$ términos; estos dos últimos términos corresponden a la especie neutra formando parte de la solución saturada y como precipitado.

A continuación se muestra la ecuación de electroneutralidad en términos de concentración de carga agregando base fuerte, para el sistema de valoración descrito en la figura 5.2.1.1.

$$\left[\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} \right]_{sat} + \left[\frac{\sum_{j=0}^{a-1} \{(a-j)(V_{oj} C_{oj})\}}{V_o + V_b} \right]_{sat} + \sum_{j=a+1}^n \{(j-a)[H_j L^{(j-a)}]_{sat}\} + [H^+]_{sat} = \left[\frac{\sum_{j=a+1}^n \{(j-a)(V_{oj} C_{oj})\}}{V_o + V_b} \right]_{sat} + \sum_{j=0}^{a-1} \{(a-j)[H_j L^{(j-a)}]_{sat}\} + [OH^-]_{sat} \quad (5.2.1.18)$$

Esta ecuación es la misma que la ecuación (2.2.1.5) salvo por el subíndice *sat* el cual indica condiciones de saturación.

Igualando la ecuación anterior a cero y asociando términos semejantes, se obtiene

$$\left[\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} \right]_{sat} - \left[\frac{\sum_{j=0}^n \{(j-a)(V_{oj} C_{oj})\}}{V_o + V_b} \right]_{sat} + \sum_{j=0}^n \{(j-a)[H_j L^{(j-a)}]_{sat}\} + [H^+]_{sat} - [OH^-]_{sat} = 0 \quad (5.2.1.19)$$

Sustituyendo la ecuación (5.2.1.9) en la ecuación (5.2.1.19), se obtiene la siguiente expresión

$$\left[\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} \right]_{sat} - \left[\frac{\sum_{j=0}^n \{(j-a)(V_{oj} C_{oj})\}}{V_o + V_b} \right]_{sat} + S_{H_a L \downarrow} \sum_{j=0}^n \{(j-a) f_j\} + [H^+]_{sat} - [OH^-]_{sat} = 0 \quad (5.2.1.20)$$

Al multiplicar la ecuación (5.2.1.20) por el volumen total en cada punto de la valoración y despejando el V_b , se obtiene la siguiente expresión para el volumen agregado de base fuerte en función del pH cuando la especie neutra, $H_a L \downarrow$, satura la solución. Esta ecuación es

$$V_b = \frac{-V_o \sum_{j=0}^n (j-a) f_j S_{H_a L \downarrow} + \sum_{j=0}^n \{(j-a) \{V_{oj} C_{oj}\}\} - V_o \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)}{\sum_{j=0}^n (j-a) f_j S_{H_a L \downarrow} + C_b + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}} \quad (5.2.1.21)$$

donde $\sum_{j=0}^n (j-a) f_j$ que aparece en el numerador y denominador, es la carga promedio \bar{q} , de las especies de L. A su vez, $f_j S_{LH_{n-b} \downarrow}$, es igual a $[H_j L^{(j-a)}]_{sat}$ de acuerdo a la ecuación (5.2.1.9).

Si la mezcla descrita anteriormente se valora con ácido fuerte HX de concentración C_a , las expresiones de la ecuación de electroneutralidad y de volumen agregado V_a , son

$$\left[\frac{\sum_{j=0}^{a-1} \{(a-j)(V_{oj} C_{oj})\}}{V_o + V_b} \right]_{sat} + \sum_{j=a+1}^n \{(j-a)[H_j L^{(j-a)}]_{sat}\} + [H^+]_{sat} = \left[\frac{\sum_{j=a+1}^n \{(j-a)(V_{oj} C_{oj})\}}{V_o + V_b} \right]_{sat} + \sum_{j=0}^{a-1} \{(a-j)[H_j L^{(j-a)}]_{sat}\} + [OH^-]_{sat} + \left[\frac{V_a C_a}{V_o + V_a} \right]_{sat} \quad (5.2.1.22)$$

$$V_a = \frac{V_o \sum_{j=0}^n (j-a) f_j S_{H_a L \downarrow} - \sum_{j=0}^n \left\{ (j-a) \left\{ V_{oj} C_{oj} \right\} \right\} + V_o \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)}{- \sum_{j=0}^n (j-a) f_j S_{H_a L \downarrow} + C_a - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}} \quad (5.2.1.23)$$

De esta manera, ya es posible calcular el volumen de base fuerte o ácido fuerte agregado a una solución que contiene un sistema polidonor a diferentes valores de pH, considerando que en algún momento de la valoración la solución se satura. Por consiguiente, también es posible construir curvas de valoración de $pH=f(V)$.

5.2.2 Expresiones para la primera derivada de la curva de valoración de mezclas de especies de un sistema polidonor bajo condiciones saturadas: dpH/dV_b y dpH/dV_a

Las ecuaciones (5.2.1.19), (5.2.1.20), (5.2.1.21) y (5.2.1.23) consideran el efecto de dilución del sistema en cualquier punto de la valoración, son funciones de una sola variable que es el pH, y por lo tanto, es posible obtener las expresiones analíticas para sus primeras derivadas de forma similar a como se procedió en el apartado 2.2.2. Estas expresiones son,

$$\frac{dpH}{dV_b} = \frac{\sum_{j=0}^n (j-a) f_j S_{H_a L \downarrow} + C_b + [H^+] - [OH^-]}{2.303(V_o + V_b) \left[\left(\sum_{j=0}^n (j-a) f_j \frac{K_s}{\beta_a} \left(\sum_{j=0}^n (j-a) \frac{\beta_j}{[H^+]^{(a-j)}} \right) \right) + S_{H_a L \downarrow} \left\{ \left(\sum_{j=0}^n (j-a) j f_j \right) - \left(\sum_{j=0}^n (j-a) f_j \right) \left(\sum_{j=0}^n j f_j \right) \right\} \right]} + 2.303(V_o + V_b) ([H^+] + [OH^-]) \quad (5.2.2.1)$$

$$\frac{dpH}{dV_a} = \frac{- \sum_{j=0}^n (j-a) f_j S_{H_a L \downarrow} + C_a - [H^+] + [OH^-]}{2.303(V_o + V_b) \left[\left(\sum_{j=0}^n (j-a) f_j \frac{K_s}{\beta_a} \left(\sum_{j=0}^n (j-a) \frac{\beta_j}{[H^+]^{(a-j)}} \right) \right) + S_{H_a L \downarrow} \left\{ \left(\sum_{j=0}^n (j-a) j f_j \right) - \left(\sum_{j=0}^n (j-a) f_j \right) \left(\sum_{j=0}^n j f_j \right) \right\} \right]} + 2.303(V_o + V_b) ([H^+] + [OH^-]) \quad (5.2.2.2)$$

5.2.3 Expresiones generales de capacidad buffer con efecto de dilución de mezclas de especies de un sistema polidoador: $\beta_{dil b}$ y $\beta_{dil a}$

Si se aplica la derivada de la cantidad agregada de base fuerte o de ácido fuerte con respecto al pH, es decir, $dV_b C_b / dpH$ y $-dV_a C_a / dpH$ respectivamente, se obtiene una expresión para la capacidad buffer con efecto de dilución, β_{dil} de soluciones saturadas.

$$\beta_{dil b} = \frac{dV_b C_b}{dpH} = \frac{C_b 2.303(V_o + V_b)}{\sum_{j=0}^n (j-a) f_j S_{LH_{n-b} \downarrow} + C_b + [H^+] - [OH^-]} \left\{ \left[\left(\sum_{j=0}^n (j-a) f_j \frac{K_s}{\beta_a} \left(\sum_{j=0}^n (j-a) \frac{\beta_j}{[H^+]^{(a-j)}} \right) \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + S_{H_a L \downarrow} \left\{ \left(\sum_{j=0}^n (j-a) j f_j \right) - \left(\sum_{j=0}^n (j-a) f_j \right) \left(\sum_{j=0}^n j f_j \right) \right\} \right] + ([H^+] + [OH^-]) \right\} \quad (5.2.3.1)$$

$$\beta_{dil a} = -\frac{dV_a C_a}{dpH} = \frac{C_a 2.303(V_o + V_a)}{-\sum_{j=0}^n (j-a) f_j S_{H_a L \downarrow} + C_a - [H^+] + [OH^-]} \left\{ \left[\left(\sum_{j=0}^n (j-a) f_j \frac{K_s}{\beta_a} \left(\sum_{j=0}^n (j-a) \frac{\beta_j}{[H^+]^{(a-j)}} \right) \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + S_{H_a L \downarrow} \left\{ \left(\sum_{j=0}^n (j-a) j f_j \right) - \left(\sum_{j=0}^n (j-a) f_j \right) \left(\sum_{j=0}^n j f_j \right) \right\} \right] + ([H^+] + [OH^-]) \right\} \quad (5.2.3.2)$$

Con las expresiones (5.2.3.1) y (5.2.3.2) se pueden construir curvas de $\beta_{dil} = f(pH)$ de soluciones saturadas que contienen especies de un mismo sistema polidoador considerando ambas valoraciones, siendo $C_b = C_a$.

5.2.4 Expresión general de capacidad buffer sin dilución de mezclas de especies de un sistema polidonor: β

De acuerdo a la capacidad buffer sin dilución (β) que se define en la literatura [6], la expresión para β empleando la nomenclatura utilizada en el presente trabajo considerando sistemas bajo condiciones de saturación es

$$\beta = 2.303 \left\{ \left[\left(\sum_{j=0}^n (j-a) f_j \frac{K_{saa}}{\beta_a} \left(\sum_{j=0}^n (j-a) \frac{\beta_j}{[H^+]^{(a-j)}} \right) \right) + S_{H_a, L} \left\{ \left(\sum_{j=0}^n (j-a) j f_j \right) - \left(\sum_{j=0}^n (j-a) f_j \right) \left(\sum_{j=0}^n j f_j \right) \right\} \right] + ([H^+] + [OH^-]) \right\} \quad (5.2.4.1)$$

Y para soluciones no saturadas, la expresión de β es la que se muestra en la ecuación (1.2) del apartado de antecedentes [8].

5.3 Aplicación del modelo: Estudio del sistema 8-hidroxiquinoleína (oxina)

5.3.1 Generalidades

En esta sección, se elige la molécula de oxina (8-hidroxiquinoleína u 8-quinolinol, 8HQ, HOX), ampliamente usada como fármaco, desinfectante y como agente de extracción, para ejemplificar el uso de las ecuaciones mostradas en el apartado 6.2 considerando soluciones acuosas no saturadas y saturadas. El sistema de oxina puede representarse como: $OX' = H_2OX^+, HOX, OX^-$.

La oxina, es un reactivo orgánico soluble en cloroformo y poco soluble en agua en medio neutro. Dado su carácter ácido-base, tiene carácter anfótero, por lo cual la solubilidad de la oxina en agua se incrementa tanto en medio ácido como en medio básico. En la figura 5.3.1.1 se muestran los equilibrios químicos para el sistema de OX' , así como las estructuras químicas de sus especies químicas. El nitrógeno piridínico tiene carácter básico y el grupo fenólico, carácter ácido [78]. La oxina tiene las siguientes propiedades: $PM=145.158$ [79], $P_{fus}=76$ y $P_{eb}=267$ [80]. En la tabla 5.3.1.1 se encuentran algunos valores de constantes termodinámicas reportadas en la literatura científica para el sistema de OX' .

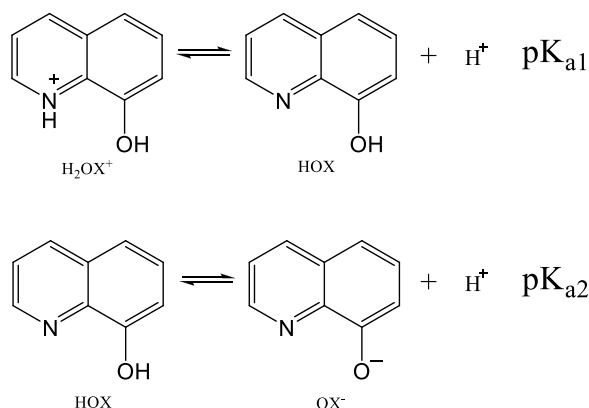


Figura 5.3.1.1. Estructura y equilibrios de disociación sucesivos de oxina, HOX.

El pH de la disolución acuosa tiene, por lo tanto, una importancia decisiva en el comportamiento de la oxina. A pH entre 5.0 y 9.7 [43] la oxina se halla fundamentalmente en forma molecular (neutra), HOX, por lo que en un proceso de reparto entre agua y cloroformo puede ser extraída casi en su totalidad por este disolvente orgánico. La oxina se disuelve en medios alcalinos como oxinato, OX^- , y en disoluciones ácidas como ion oxinio, H_2OX^+ . Para llevar a cabo la disolución de HOX, ésta se disuelve en una cantidad equivalente de ácido clorhídrico.

Tabla 5.3.1.1. Valores de pK_{a1} , pK_{a2} y K_s del sistema de oxina (OX^-) reportados en la literatura científica.

| pK_{a1} | pK_{a2} | K_s | Referencia |
|------------------|------------------|--------------------------|-----------------------|
| 5.0 | 9.7 | | Ringbom [43] |
| 5.2 | 9.6 | | Arancibia y col. [81] |
| 5.82 ± 0.02 | 10.00 ± 0.01 | 8.1283×10^{-4} | Yuan-Xian y col. [82] |
| 5.87 ± 0.03 | 10.05 ± 0.03 | | |
| 5.1 | 9.8 | 5×10^{-3} | Devol y Bardez [83] |
| 4.91 | 9.81 | | Dean [80] |
| 5.30 | 9.63 | 3.80189×10^{-3} | Janjić y Pfenndt [84] |
| 5.22 | 9.60 | 4.47787×10^{-3} | Lide [79] |
| 5.011 | 9.805 | | |
| 5.025 | 9.819 | 5×10^{-3} | Näsänen y col. [85] |
| 4.910 | 9.814 | | |
| 5.017 | 9.813 | | |

5.3.2 Estudio teórico y experimental de β_{dii} bajo condiciones no saturadas: H_2OXCl

Empleando el modelo termodinámico presentado en el capítulo 2 [33], se lleva a cabo el estudio y el análisis de la curva de valoración y de β_{dii} sobre el caso de la valoración de 50 mL de cloruro de oxinio, H_2OXCl , (o clorhidrato de oxina, $\text{HOX}\cdot\text{HCl}$) de concentración 0.001 M con NaOH 0.1315 M, bajo condiciones diluidas y a una temperatura de 25 °C. Debido a que la oxina es insoluble en agua, ésta se disuelve en una cantidad equivalente de ácido clorhídrico. Finalmente, se lleva a cabo la valoración experimental de este sistema con el fin de comparar los resultados predichos por el modelo teórico.

La figura 5.3.2.1 muestra la curva de valoración $\text{pH}=f(V_b)$ y la curva de $d\text{pH}/dV_b=f(V_b)$ obtenidas por el modelo termodinámico presentado en la sección 2.2 (línea continua y segmentada); también se muestran este tipo de curvas obtenidas a partir de datos experimentales (marcadores \bullet y \blacklozenge) respectivamente. Las curvas obtenidas con el modelo termodinámico se construyeron con las ecuaciones (2.2.1.11) y (2.2.2.3) respectivamente. Para construir la curva de la primera derivada experimental, se calcula la pendiente de la curva de valoración considerando incrementos pequeños de valorante y por lo tanto de pH , es decir $\Delta\text{pH}/\Delta V_b$.

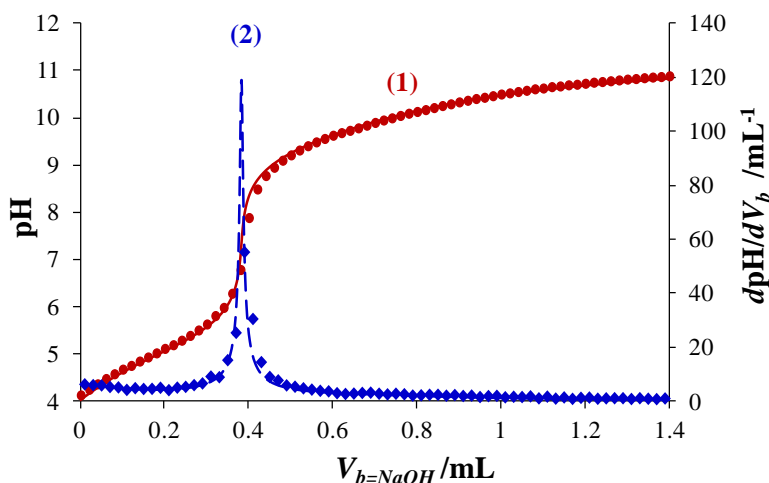


Figura 5.3.2.1. Curva de valoración de 50 mL de solución acuosa de H_2OXCl con solución acuosa de NaOH 0.1315 M a 25 °C. Los valores usados para obtener el ajuste son los siguientes: $\text{pK}_{\text{a}1}=5.0$ y $\text{pK}_{\text{a}2}=9.7$ [43], $\text{pK}_{\text{w}}=13.7$, $[\text{H}_2\text{OXCl}]_{\text{inicial}} = 0.001001$ M.

1) Los círculos representan los puntos experimentales de la curva de $\text{pH}=f(V_b)$ donde el pH fue corregido de acuerdo al Apéndice C, y la línea sólida es la curva ajustada obtenida con la ecuación (2.2.1.11). 2) Los rombos representan los puntos experimentales de la curva $\Delta\text{pH}/\Delta V_b=f(V_b)$ y la línea segmentada es la curva ajustada empleando la ecuación (2.2.2.3).

El sistema de oxina, al ser un sistema bidonador, deberían observarse dos puntos de equivalencia en la curva de valoración de la figura 5.3.2.1, esto no es así debido a que la segunda reacción de valoración, RV2 (ecuación 5.3.2.2), no es cuantitativa, por lo que sólo se observa el primer punto de equivalencia, RV1 (ecuación 5.3.2.1). Esto se explica empleando el método de Charlot basado en la teoría ácido-base de Brønsted (Apéndice B).



En la figura 5.3.2.1 se observa claramente que las curva de $\text{pH}=f(V_b)$ y $d\text{pH}/dV_b=f(V_b)$ calculadas, se ajustan bien a los datos experimentales, por lo que se afirma que la teoría mostrada en este trabajo predice correctamente lo que sucede experimentalmente.

La figura 5.3.2.2 muestra la curva de capacidad buffer con dilución, $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$, obtenida con las ecuaciones (2.2.3.3) y (2.2.3.4). También se muestra la curva de $\beta_{\text{dil,exp}}$ construida a partir de datos experimentales. Para determinar la capacidad buffer experimental, $\beta_{\text{dil,exp}}$, se emplea la ecuación (2.7.1).

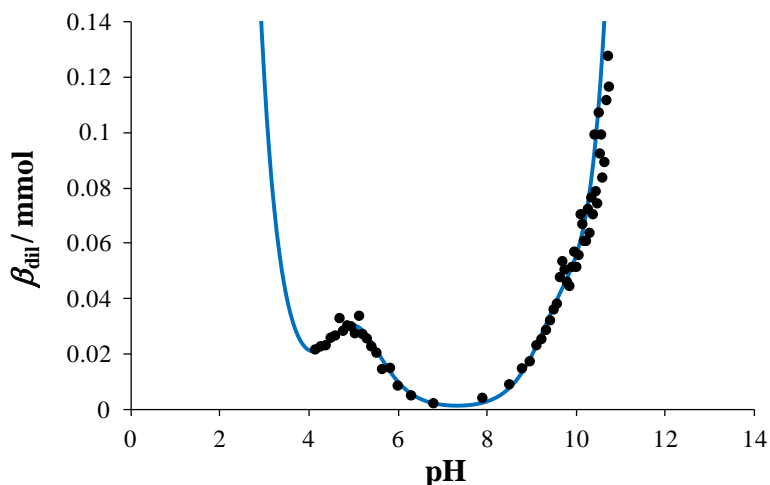


Figura 5.3.2.2. Comparación de datos experimentales (marcadores) y calculados (línea sólida) de la capacidad buffer con efecto de dilución, obtenida a partir del sistema de H_2OXCl descrito en la figura 5.3.2.1.

En la curva de $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$ de la figura 5.3.2.2, se esperaría observar dos picos (máximos) en la curva de β_{dil} para el sistema de oxina, en valores de $\text{pH}=\text{pK}_{a1}=5.0$ y $\text{pH}=\text{pK}_{a2}=9.7$. El segundo máximo

esperado de la curva a $\text{pH}=\text{pK}_{a2}=9.7$ se pierde debido a que en este punto la alta concentración de OH^- (de la base fuerte agregada) enmascara el par HOX/OX^- donde la concentración de oxina en el sistema es pequeña (≈ 0.001 M). La solución acuosa de oxina tiene mayor capacidad amortiguadora en el intervalo de $4.0 < \text{pH} < 6.0$ centrado en el máximo de la curva de β_{dil} . Finalmente, en la figura 5.3.2.2, se puede observar que hay un buen ajuste entre los datos calculados y los datos experimentales.

5.3.3 Estudio teórico y experimental de β_{dil} bajo condiciones saturadas: H_2OXCl

Para comprobar que la teoría para estudiar soluciones saturadas mostrada en este trabajo describe correctamente lo que sucede experimentalmente, se lleva a cabo la valoración de 10 mL una solución que contiene al ion oxinio, H_2OX^+ , de concentración 0.01 M con NaOH 0.1315 M a una temperatura de 25 °C.

En la figura 5.3.3.1 se muestran la curva de $\text{pH}=f(V_b)$ y la curva de $d\text{pH}/dV_b=f(V_b)$ obtenidas empleando las ecuaciones (5.2.1.21) y (5.2.2.1) (línea continua y segmentada respectivamente). También se muestra este tipo de curvas obtenidas a partir de datos experimentales (marcadores • y ♦) respectivamente. Para el ajuste de los datos experimentales, se emplea un valor de $K_s=5.812 \times 10^{-3}$ para el sistema de oxina.

Teóricamente, al calcular $-\log S_{\text{H}_a\text{L}\downarrow}$ y $\text{p}[\text{L}_\text{T}]_{\text{dil}}$, se espera que la solución se sature en el intervalo de $5.19 < \text{pH} < 9.43$ con volúmenes agregados entre 0.4652 mL y 1.0299 mL respectivamente. El intervalo de pH se encuentra representado en la figura 5.3.3.1 en el eje de pH con líneas segmentadas horizontales. En esta misma figura, también se muestra el intervalo de pH (líneas punteadas horizontales) en el cual fue posible observar el precipitado de $\text{H}_a\text{L}\downarrow$ durante el proceso de valoración. Este intervalo es $5.40 < \text{pH} < 9.29$ con volúmenes agregados entre 0.55 mL y 0.95 mL respectivamente. La diferencia que existe entre los intervalos de precipitación teórico y experimental, se debe a que a simple vista, no es posible observar el momento exacto donde la especie neutra empieza a precipitar, ni el momento donde se reincorpora en su totalidad a la solución.

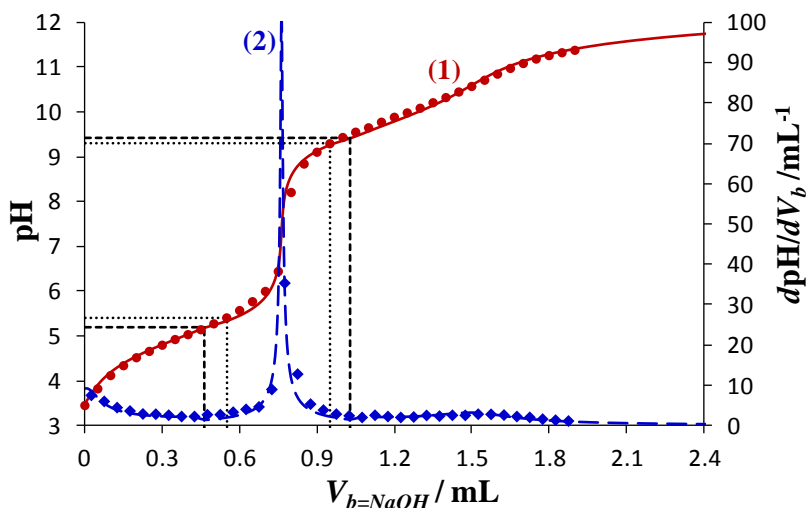


Figura 5.3.3.1. Curva de valoración de 10 mL de solución acuosa de H_2OXCl con solución acuosa de $NaOH$ 0.1315 M bajo condiciones de saturación. Los valores usados para obtener el ajuste son los siguientes: $pK_{a1}=5.0$ y $pK_{a2}=9.7$ [43], $K_s=0.005812$, $pK_w=13.8$, $[H_2OXCl]_{inicial} \approx 0.01$ M.

1) Los círculos representan los puntos experimentales de la curva de $pH=f(V_b)$ donde el pH fue corregido de acuerdo al Apéndice C, y la línea sólida es la curva ajustada obtenida con la ecuación (5.2.1.21). 2) Los rombos representan los puntos experimentales de la curva $\Delta pH/\Delta V_b=f(V_b)$ y la línea segmentada es la curva ajustada empleando la ecuación (5.2.2.1). Estas curvas se construyeron con el simulador mostrado en el apéndice A.4.1.

La figura 5.3.3.2 muestra las curvas de $\beta_{dil}=f(pH)$ teórica (línea continua) y experimental (marcadores) obtenidas a partir de 10 mL de solución acuosa de H_2OXCl de concentración ≈ 0.01 M con solución acuosa de $NaOH$ 0.1315 M bajo condiciones de saturación. La $\beta_{dil,exp}$, se determina como en la figura 5.3.2.2.

La curva de β_{dil} de la figura 5.3.3.2, muestra que la capacidad buffer de la solución del sistema de OX' es máxima cuando la especie neutra comienza a precipitar y cuando se vuelve a disolver, observándose una discontinuidad en los valores de $pK_{a1}=5.0$ y $pK_{a2}=9.7$ [43]. Cuando la solución no está saturada, también existen máximos en la curva de β_{dil} localizados en valores de $pH=pK_a$; pero la capacidad buffer en estos máximos es menor que la que existe cuando el precipitado se empieza a formar y a redisolverse.

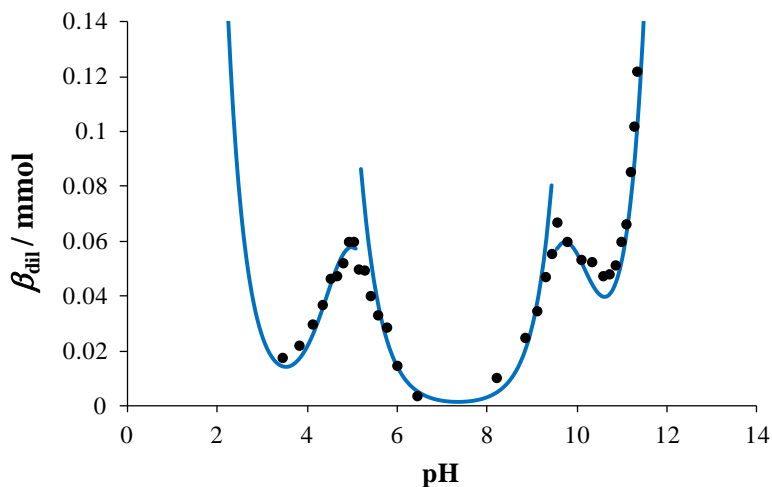


Figura 5.3.3.2. Comparación de datos experimentales (marcadores) y calculados (línea sólida) de la capacidad buffer con efecto de dilución, obtenida a partir del sistema de valoración descrito en la figura 5.3.3.1. La curva teórica se construyó con el simulador mostrado en el apéndice A.4.1.

Como se puede ver en la figura 5.3.3.1 y 5.3.3.2, hay un buen ajuste entre los datos teóricos y experimentales. Por lo tanto, la teórica mostrada en el presente trabajo es válida para predecir el comportamiento de las curvas de valoración, de la primera derivada y de la capacidad buffer con efecto de dilución de soluciones saturadas.

5.3.4 Estudio teórico de β (sin dilución) bajo condiciones saturadas: H_2OXCl

La figura 5.3.4.1, la cual está basada en la definición de Van Slyke, muestra que en los sistemas con concentraciones 0.01 M, 0.0125 M, 0.025M, 0.05 M, 0.1 M y 0.2 M se forma una fase condensada durante el proceso de valoración en ciertos intervalos de pH debido a que $-\log S_{H_aL\downarrow} \geq pL'$. Las curvas de β en estos intervalos de pH se construyeron empleando la ecuación (5.2.4.1), mientras que para el resto de la escala de pH, al igual que las curvas de β correspondientes a las concentraciones 0.001 M y 0.005 M en donde no se forma el precipitado de HOX, se emplea la ecuación (1.2), debido a que $S_{H_aL\downarrow}$ siempre es mayor que $[L']$. Las figura 5.3.4.1a y 5.3.4.1b contienen las mismas curvas de $\beta=f(pH)$, salvo porque la figura 5.3.4.1b tiene el eje de β en escala logarítmica, esto para tener una mejor visualización de la concentración, como lo sugieren Urbansky y Schock [9].

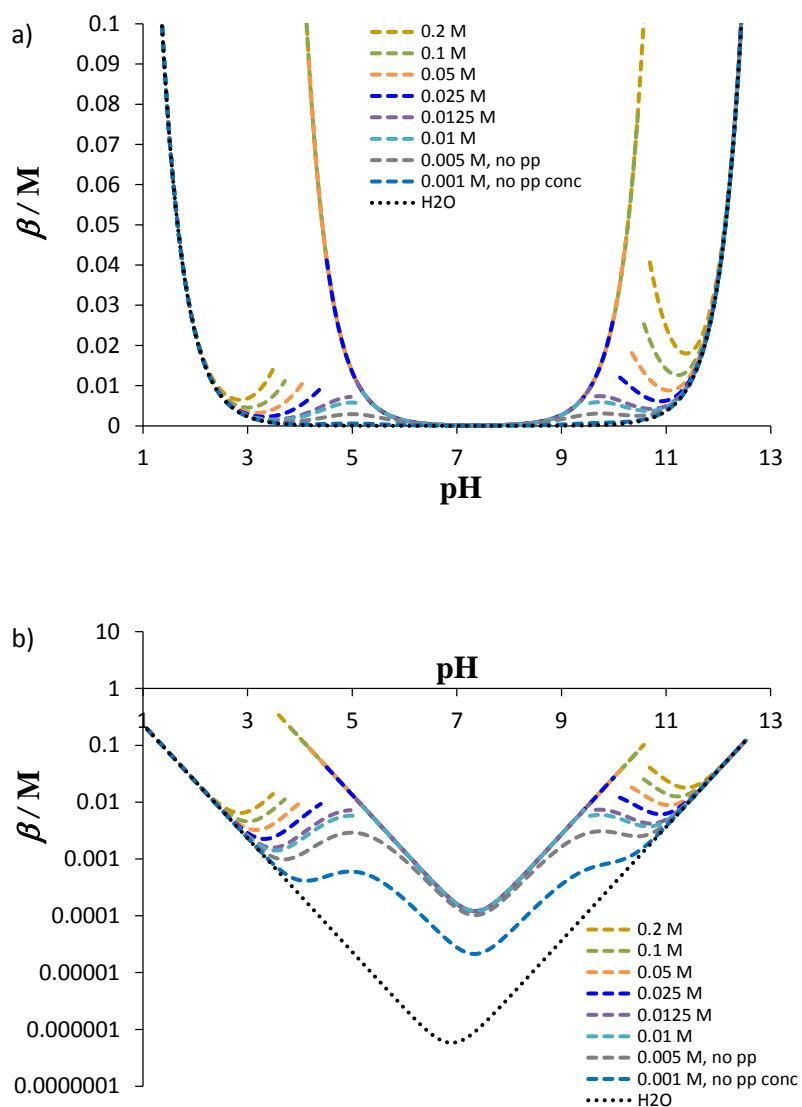


Figura 5.3.4.1. Curvas de $\beta=f(\text{pH})$ construidas a partir de las valoraciones de soluciones acuosas de cloruro de oxinio, H_2OXC_2 , a concentraciones 0.001 M, 0.005 M, 0.01 M, 0.0125 M, 0.025 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.2 M con NaOH 0.1315 M. La línea punteada representa la curva del agua y sus partículas básica y ácida, $\beta(\text{H}_2\text{O})=f(\text{pH})$. $\text{pK}_{a1}=5.0$ y $\text{pK}_{a2}=9.7$. $K_{\text{saat}}=0.005812$, $\text{pK}_w=13.8$.
 a) Eje de β_{dil} usando números cardinales. b) Eje de β_{dil} en escala logarítmica.

La figura 5.3.4.1 muestra que la transición de un sistema homogéneo a heterogéneo está acompañada por un crecimiento abrupto en β . Es decir, β se eleva drásticamente cuando la especie H_aL empieza a precipitar o a redisolverse, observándose una discontinuidad (sin indeterminarse) en la curva de β en estas zonas. Se observa que la β es una sola función cuando la solución está saturada, con diferente

discontinuidad dependiendo del intervalo de pH en el cual se forma el precipitado; en estos casos $V_o \gg V_b$. A mayor concentración del sistema de OX', el intervalo de pH en el cual se forma el precipitado es mayor; y también, la capacidad buffer máxima ($\beta_{\text{máx}}$) correspondiente al pH de inicio de precipitación (pH_{ipp}) o fin de precipitación (pH_{fpp}) es cada vez mayor. A las concentraciones 0.001 M y 0.005 M no se forma el precipitado en ninguna región del pH, observándose dos máximos en los valores de $\text{pH}=\text{pK}_{a1}=5.0$ y $\text{pH}=\text{pK}_{a2}=9.7$ como era de esperarse.

En la referencia [86], se ha establecido que una solución buffer (en condiciones no saturadas) es útil para fijar el pH cuando a la derecha o izquierda de un máximo de β , (dado en el valor de $\text{pH}=\text{pK}_a$ de un par HL/L) disminuye aproximadamente una tercera parte de su valor máximo; es decir, $\beta_{\text{dil}}=\beta_{\text{dil máx}}/3$, abarcando un intervalo de $\text{pK}_a-1 < \text{pH} < \text{pK}_a+1$. Siguiendo esta afirmación, en la figura 5.3.4.1 se observa que la solución buffer bajo condiciones de saturación es útil para fijar el pH en dos intervalos de pH, el primero va desde el pH de inicio de precipitación (pH_{ipp}) hasta $\text{pK}_{a1}+1$, mientras que el segundo va desde $\text{pK}_{a2}-1$ hasta pH de fin de precipitación (pH_{fpp}). Cabe mencionar que el pH_{ipp} puede ser el pH_{fpp} y viceversa, si la valoración va hacia valores de pH ácidos. La figura 5.3.4.1b, muestra que hay un límite inferior dado por el solvente y sus partículas ácida y básica, y un límite superior dado por la β que presenta la solución bajo condiciones de saturación. Por lo anterior, se afirma que cuando una solución buffer se satura en un cierto intervalo de pH, tiene la ventaja de tener mayor β cuando el precipitado empieza a formarse que la que presentaría una solución buffer no saturada, además de que el intervalo de pH a imponer es más grande.

CAPÍTULO 6

CAPÍTULO 6. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD BUFFER CONSIDERANDO ESPECIES POLINUCLEARES

6.1 Introducción

El estudio de especie químicas involucrando polinucleares es un área muy importante en el estudio de especies químicas en solución. Debido a la complejidad de los modelos usados para este estudio, se hacen restricciones de que la concentración del ion metálico puede ser impuesta para usar concentraciones menores a 0.1 M y prevenir la formación de estas especies [87] [34]. Las especies que presentan menos cationes predominan a concentraciones bajas y por el contrario a concentraciones altas predominan las especies que tienen más cationes [31].

En los antecedentes, Capítulo 1, se ha mencionado que en la actualidad existen pocos trabajos que abordan el tema de especies polinucleares enfocándose a curvas de valoración y no en el tema de capacidad buffer. Como ya se ha mencionado en el apartado de antecedentes, en la literatura científica se encuentran estudios de boro y silicio sin considerar el estudio de la capacidad buffer, β , ni mucho menos la capacidad buffer con efecto de dilución, β_{dil} [30] [32] [43] [87] [88].

6.2 Generalidades: Sistema de Cr(VI)

En este trabajo se hace un estudio teórico y experimental de capacidad buffer con efecto de dilución, β_{dil} , de soluciones de Cr(VI) a través de curvas de valoración. La finalidad de este estudio es analizar el efecto de la presencia de la especie dimérica ($Cr_2O_7^{2-}$) sobre β_{dil} , analizando además, el intervalo útil para fijar el pH. Además, se construyen diagramas de distribución de cantidad (o componente) y diagramas de distribución de concentración (o especie) en función del pH para el sistema de Cr(VI) [30] [87] [88]. Se calcula la carga promedio de las especies de cromo, \bar{Q} , la cual es diferente a la \bar{q} por considerar la concentración total de Cr afectada por dilución, $[Cr']_T$, además del pH. La estructura del $K_2Cr_2O_7$ se muestra en la figura 6.2.1.

Las concentraciones de cromo total empleadas, se eligieron de acuerdo a los diagramas de zonas de predominio (DZP) en el espacio $p[Cr']_T/pH$ que se muestran en la figura 6.2.2. Estos diagramas se

construyeron empleando el programa MEDUSA [89] con valores de $\log \beta$ a diferentes fuerzas iónicas debido a que al variar la concentración de cromo, la fuerza iónica cambia.

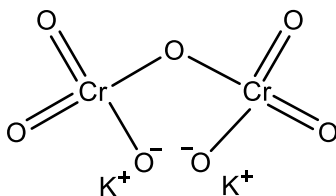


Figura 6.2.1. Estructura química del dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$.

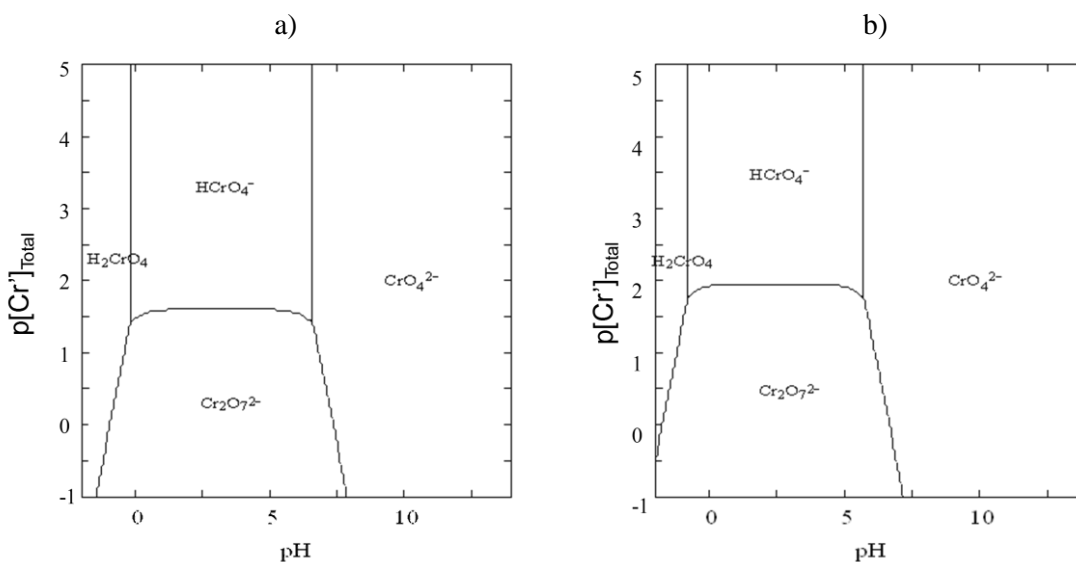
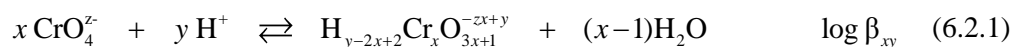


Figura 6.2.2. Diagrama de Zonas de Predominio en el espacio $p[Cr]_{Total}/pH$. a) Fuerza iónica, $I=0$ [58] y b) fuerza iónica, $I=1m$ [90].

En la figura 6.2.2 se muestran diagramas de zonas de predominio a fuerzas iónicas de $I=0$ y $I=1m$, en éstos diagramas se observa que la especie dimérica se forma en solución a concentraciones de cromo total mayores a $10^{-1.5}$ M aproximadamente.

El equilibrio general de formación global con su respectivo valor de $\log \beta_{xy}$ para el sistema de Cr(VI) en solución acuosa, es el siguiente



donde x corresponde al número de cromos de cada especie, y y es el número de protones intercambiados en la reacción. En la literatura se encuentran reportados diferentes valores de $\log \beta_{xy}$ a diferentes valores de fuerza iónica como las que se muestran en la tabla 6.2.1.

Tabla 6.2.1. Valores de $\log \beta_{xy}$ a diferentes valores de fuerza iónica, I , para el sistema de Cr(VI) reportados en la literatura científica.

| Fuerza Iónica, I | $\log \beta_{xy}$ | | | Referencia |
|--------------------|-------------------|------------|------------|------------|
| | $x=1, y=1$ | $x=1, y=2$ | $x=2, y=2$ | |
| 0 | 6.55 | 6.35 | 14.69 | [58] |
| 0 | 6.5 | 7.3 | 14.64 | [43] |
| 0.1 | 6.2 | 6.9 | 13.9 | |
| 0.1 | 6.09 | 6.83 | | [91] |
| 0.3 | 5.787 | 5.225 | 13.402 | |
| 1 | 5.668 | 4.867 | 13.2752 | [90] |
| 1 | 5.745 | 5.046 | 13.46 | [92] |
| 1 | 5.82 | | 13.55 | |
| 6 | 5.49 | | | [93] |

Siendo los equilibrios de formación global representativos para el sistema de Cr(VI), los que a continuación se muestran.



A partir de la ley de acción de masas es posible escribir las concentraciones de las especies de cromo de la siguiente manera

$$[\text{HCrO}_4^-] = \beta_{11} [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+] \quad (6.2.5)$$

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4] = \beta_{12} [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2 \quad (6.2.6)$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \beta_{22} [\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2 \quad (6.2.7)$$

Si en una valoración ácido-base, se agregan volúmenes V_b de base fuerte de concentración C_b , a un volumen inicial V_o de una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, pueden existir únicamente especies mononucleares o, además de ellas, también el dímero de Cromo(VI). A continuación se muestran ambos casos.

6.3 Modelo termodinámico considerando únicamente especies mononucleares del sistema de Cr(VI): curvas de valoración, de su primera derivada y de capacidad buffer

El estudio de la curva de valoración, de su primera derivada y de β_{dil} para Cr(VI) se hace empleando el modelo termodinámico mostrado en el sección 4.2, en el cual se consideran sólo especies *mononucleares* debido a que la concentración de cromo no es muy grande (aprox. $<10^{-1.5}$ M de acuerdo a los DZP de la figura 6.2.2).

En este caso, la ecuación de balance de concentración para Cr ($\text{CrO}_4^{2-} = L^{\text{T}}$), es

$$\begin{aligned} [\text{Cr}]_{\text{T}} &= \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} = \sum_{j=0}^n [\text{H}_j L^{(j-a)}] = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] \\ &= [\text{CrO}_4^{2-}] + \beta_1 [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2 \\ &= [\text{CrO}_4^{2-}] (1 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{H}^+]^2) \\ &= [\text{CrO}_4^{2-}] \left(\sum_{j=0}^n \beta_j [\text{H}^+]^j \right) \end{aligned} \quad (6.3.1)$$

Por otro lado, la ecuación de balance de electroneutralidad en términos de cantidad de sustancia, es

$$n_{\text{Na}^+} + n_{\text{K}^+} + n_{\text{H}^+} = n_{\text{HCrO}_4^-} + 2n_{\text{CrO}_4^{2-}} + n_{\text{OH}^-} \quad (6.3.2)$$

Expresando esta ecuación en su forma de concentraciones de carga,

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (6.3.3)$$

En términos de las condiciones de trabajo e igualando a cero, la expresión anterior toma la forma siguiente

$$\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} - [\text{HCrO}_4^-] - 2[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (6.3.4)$$

Introduciendo las constantes de equilibrio, de acuerdo a las ecuaciones (6.2.5) y (6.2.6), se tiene

$$\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} - \beta_1 [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+] - 2[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (6.3.5)$$

Simplificando,

$$\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} + [\text{CrO}_4^{2-}] (-\beta_1 [\text{H}^+] - 2) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (6.3.6)$$

En este caso, el valor de x en el subíndice de las constantes globales β_{xy} se ha omitido debido a que

sólo se consideran especies mononucleares.

Despejando $[\text{CrO}_4^{2-}]$ de la ecuación (6.3.1) y sustituyéndola en la ecuación (6.3.6), se tiene

$$\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} \left[\frac{-\beta_1[\text{H}^+] - 2}{1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2} \right] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (6.3.7)$$

El término entre paréntesis es la carga promedio \bar{q} , asociada a las especies de cromo, y es posible expresarla en términos de las fracciones molares del componente Cr, las cuales se definen en la sección 4.2, ecuación (2.2.1.9).

$$\bar{q} = \frac{-\beta_1[\text{H}^+] - 2}{1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2} = -f_{\text{HCrO}_4^-} - 2f_{\text{CrO}_4^{2-}} \quad (6.3.8)$$

De acuerdo a la definición de las fracciones molares, \bar{q} sólo depende de las constantes de equilibrio β_j y del pH.

Por lo tanto, la ecuación (6.3.7) se puede reescribir de la siguiente manera

$$\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} \left[-f_{\text{HCrO}_4^-} - 2f_{\text{CrO}_4^{2-}} \right] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (6.3.9)$$

Multiplicando la ecuación anterior por el volumen total, $V_T = V_o + V_b$.

$$V_b C_b + 2V_o C_o + 2V_o C_o \left[-f_{\text{HCrO}_4^-} - 2f_{\text{CrO}_4^{2-}} \right] + (V_o + V_b) ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) = 0 \quad (6.3.10)$$

Finalmente, despejando el volumen de NaOH que se agrega al sistema, V_b , se obtiene la siguiente expresión,

$$V_b = \frac{-\left(-f_{\text{HCrO}_4^-} - 2f_{\text{CrO}_4^{2-}}\right)2V_o C_o - 2V_o C_o - V_o ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (6.3.11)$$

El primer paréntesis del numerador es la carga promedio, \bar{q} , de las especies de Cr. Los términos V_o y C_o son el volumen inicial y la concentración inicial de la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a valorar (analito). Se observa que V_b sólo depende de la concentración de protones, de las constantes de equilibrio y de las condiciones de trabajo.

La expresión para la primera derivada de la curva de valoración es,

$$\frac{dpH}{dV} = \frac{C_b + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}}{-2.303[2V_o C_o] \left[1f_{HCrO_4^-} \sum_{i=0}^2 [(i-j)f_i] + 2f_{H_2CrO_4} \sum_{i=0}^2 [(i-j)f_i] \right] + 2.303(V_o + V) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}]} \quad (6.3.12)$$

La expresión de capacidad buffer considerando el efecto de dilución, β_{dil} , para el sistema de Cr donde sólo existen especie mononucleares es

$$\beta_{dil_b} \equiv \frac{dV_b C_b}{dpH} = \frac{2.303 C_b}{C_b + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}} - 2.303[2V_o C_o] \left[1f_{HCrO_4^-} \sum_{i=0}^2 [(i-j)f_i] + 2f_{H_2CrO_4} \sum_{i=0}^2 [(i-j)f_i] \right] + 2.303(V_o + V) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}] \quad (6.3.13)$$

En el siguiente apartado se estudia el fenómeno de polinucleación sobre el sistema de Cr(VI), el cual se da a altas concentraciones de este ion metálico.

6.4 Modelo termodinámico considerando las especies mononucleares y el dímero del sistema de Cr(VI)

6.4.1 Expresión para la curva de valoración: V_b

Si la concentración de cromo es grande (aprox. $>10^{-1.5}$ M), se da el fenómeno de polinucleación formándose el ion $Cr_2O_7^{2-}$ en la solución, bajo estas condiciones, la ecuación de balance de concentración para Cr, es

$$\begin{aligned} [Cr]_T &= \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} = \sum_{j=0}^n x [H_{y-2x+2} Cr_x O_{3x+1}^{-2x+y}] = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + [H_2CrO_4] + 2[Cr_2O_7^{2-}] \\ &= [CrO_4^{2-}] + \beta_{11}[CrO_4^{2-}][H^+] + \beta_{12}[CrO_4^{2-}][H^+]^2 + 2\beta_{22}[CrO_4^{2-}]^2[H^+]^2 \\ &= [CrO_4^{2-}] (1 + \beta_{11}[H^+] + \beta_{12}[H^+]^2 + 2\beta_{22}[CrO_4^{2-}][H^+]^2) \\ &= [CrO_4^{2-}] \left(\sum_{j=0}^n x \beta_{xy} [CrO_4^{2-}]^{x-1} [H^+]^y \right) \end{aligned} \quad (6.4.1.1)$$

Por otro lado, la ecuación de balance de electroneutralidad en términos de cantidad de sustancia, es

$$n_{Na^+} + n_{K^+} + n_{H^+} = n_{HCrO_4^-} + 2n_{CrO_4^{2-}} + 2n_{Cr_2O_7^{2-}} + n_{OH^-} \quad (6.4.1.2)$$

Expresando esta ecuación en su forma de concentraciones de carga,

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (6.4.1.3)$$

Introduciendo las condiciones de trabajo, e igualando a cero, la expresión anterior toma la forma siguiente

$$\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} - [\text{HCrO}_4^-] - 2[\text{CrO}_4^{2-}] - 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (6.4.1.4)$$

Introduciendo las constantes de equilibrio, de acuerdo a las ecuaciones (6.2.5), (6.2.6) y (6.2.7), se tiene

$$\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} - \beta_{11}[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+] - 2[\text{CrO}_4^{2-}] - 2\beta_{22}[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (6.4.1.5)$$

Simplificando,

$$\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} + [\text{CrO}_4^{2-}] \left(-\beta_{11}[\text{H}^+] - 2 - 2\beta_{22}[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2 \right) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (6.4.1.6)$$

Despejando $[\text{CrO}_4^{2-}]$ de la ecuación (6.4.1.1) y sustituyéndola en la ecuación (6.4.1.6), se tiene

$$\frac{V_b C_b}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} + \frac{2V_o C_o}{V_o + V_b} \left[\frac{-\beta_{11}[\text{H}^+] - 2 - 2\beta_{22}[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}{1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2 + 2\beta_{22}[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2} \right] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (6.4.1.7)$$

El término entre paréntesis no es la carga promedio \bar{q} de las especies de cromo, como sucede en la ecuación (6.3.7) correspondiente a especies mononucleares, ya que además de las constantes de equilibrio β_j y del pH, también aparece la concentración de cromato, la cual depende de la concentración total de cromo, $[\text{Cr}]_T$. A este término se le denota con la letra \bar{Q} para diferenciarlo de \bar{q} . Por lo tanto,

$$\bar{Q} = \frac{-\beta_{11}[\text{H}^+] - 2 - 2\beta_{22}[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}{1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2 + 2\beta_{22}[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2} \quad (6.4.1.8)$$

Por el momento no es posible calcular \bar{Q} debido a que se desconoce el valor de $[\text{CrO}_4^{2-}]$. Sin embargo, como lo que se pretende es encontrar una expresión para calcular el volumen agregado de base fuerte, V_b , primeramente se debe encontrar la forma de calcular $[\text{CrO}_4^{2-}]$.

Multiplicando la ecuación de la concentración total de cromo (ecuación 6.4.1.1) por el volumen total,

se obtiene

$$(V_o + V_b)(2\beta_{22}[\text{H}^+]^2)[\text{CrO}_4^{2-}]^2 + (V_o + V_b)(1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2)[\text{CrO}_4^{2-}] = 2V_o C_o \quad (6.4.1.9)$$

Desarrollando cada término,

$$\begin{aligned} V_o 2\beta_{22}[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2 + V_b 2\beta_{22}[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2 + V_o(1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2)[\text{CrO}_4^{2-}] \\ + V_b(1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2)[\text{CrO}_4^{2-}] = 2V_o C_o \end{aligned} \quad (6.4.1.10)$$

Por otro lado, a partir de la ecuación de electroneutralidad en términos de cantidad de sustancia, se tiene que

$$\begin{aligned} -(V_o + V_b)2\beta_{22}[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2 - (V_o + V_b)(2 + \beta_{11}[\text{H}^+])[\text{CrO}_4^{2-}] + \\ (V_o + V_b)([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) + V_b C_b = -2V_o C_o \end{aligned} \quad (6.4.1.11)$$

Desarrollando cada término,

$$\begin{aligned} -V_o 2\beta_{22}[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2 - V_b 2\beta_{22}[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2 - V_o(2 + \beta_{11}[\text{H}^+])[\text{CrO}_4^{2-}] \\ - V_b(2 + \beta_{11}[\text{H}^+])[\text{CrO}_4^{2-}] + V_o([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) + V_b([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + C_b) = -2V_o C_o \end{aligned} \quad (6.4.1.12)$$

Con las ecuaciones (6.4.1.10) y (6.4.1.12) se tiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, que al sumarse, dan lugar a la siguiente ecuación.

$$\begin{aligned} \{V_o(1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2) - V_o(2 + \beta_{11}[\text{H}^+])\}[\text{CrO}_4^{2-}] + \\ \{(1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2) - (2 + \beta_{11}[\text{H}^+])\}V_b[\text{CrO}_4^{2-}] + ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + C_b)V_b + \\ V_o([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) = 0 \end{aligned} \quad (6.4.1.13)$$

Con el segundo y tercer término del miembro izquierdo de esta ecuación, se simplifica y despeja V_b , obteniendo

$$V_b = \frac{-\{(1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2) - (2 + \beta_{11}[\text{H}^+])\}V_o[\text{CrO}_4^{2-}] - V_o([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{\{(1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2) - (2 + \beta_{11}[\text{H}^+])\}[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + C_b} \quad (6.4.1.14)$$

Resolviendo la división, se tiene

$$V_b = -V_o + \frac{V_o C_b}{\{(1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2) - (2 + \beta_{11}[\text{H}^+])\}[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + C_b} \quad (6.4.1.15)$$

Sustituyendo la ecuación (6.4.1.15) en la ecuación (6.4.1.9) y despejando $[\text{CrO}_4^{2-}]$, se tiene,

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{-\left(\{C_b D\} - \{2C_o(D-E)\}\right) + \sqrt{\left(\{C_b D\} - \{2C_o(D-E)\}\right)^2 + 8BC_b C_o ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + C_b)}}{2BC_b} \quad (6.4.1.16)$$

donde

$$B = 2\beta_{22}[\text{H}^+]^2$$

$$D = 1 + \beta_{11}[\text{H}^+] + \beta_{12}[\text{H}^+]^2$$

$$E = 2 + \beta_{11}[\text{H}^+]$$

Con esta expresión es posible calcular concentraciones de cromato a diferentes valores de pH. Finalmente, al despejar V_b de la ecuación (6.4.1.12), se obtiene una expresión analítica para calcular el volumen agregado de base fuerte, esta expresión es

$$V_b = \frac{V_o 2 \cdot \beta_{22} [\text{H}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]^2 + V_o (2 + \beta_{11} [\text{H}^+]) [\text{CrO}_4^{2-}] - V_o ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) - 2V_o C_o}{-2 \cdot \beta_{22} [\text{H}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]^2 - (2 + \beta_{11} [\text{H}^+]) [\text{CrO}_4^{2-}] + C_b - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]} \quad (6.4.1.17)$$

Considerar que $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$. La ecuación (6.4.1.16) es una expresión analítica para calcular de

manera exacta el volumen añadido de la base fuerte, dado un conjunto de valores de pH. Al implementar este modelo termodinámico en una hoja de cálculo, el cálculo de V_b puede arrojar valores negativos los cuales carecen de significado físico.

Dada la expresiones de V_b , es posible construir curvas de valoración $\text{pH}=f(V)$. Esta expresión consideran el efecto de dilución del sistema en cualquier punto de la valoración; a su vez, estas expresiones son funciones de una sola variable, por lo que es posible obtener expresiones analíticas para sus primeras derivadas.

El estudio de especie químicas involucrando especies mononucleares y polinucleares formadas por hidrólisis, se pueden definir dos tipos de fracciones de las especies de, en este caso Cr: las fracciones de cantidad (o componente), F_{Cr_x} , y las fracciones de concentración (o especie), f_{Cr_x} , las cuales se definen como sigue [30] [88].

$$F_{Cr_x} = \frac{x[\text{Cr}_x']}{[\text{Cr}]_T} \quad (6.4.1.18)$$

$$f_{Cr_x} = \frac{[\text{Cr}_x']}{\Sigma_{Cr}} \quad (6.4.1.19)$$

El subíndice x indica el número de cromos que hay en cada especie. Mientras que

$$[\text{Cr}]_{\text{total}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (6.4.1.20)$$

$$\sum \text{Cr} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (6.4.1.21)$$

Las fracciones F_{Cr_x} , indican que la cantidad de monómero entre cada especie; es decir, muestran la abundancia relativa del componente en cada una de las especies, no en el sistema; los cruces en los diagramas de de distribución de cantidad, indican que la cantidad de monómero entre dos especies predominantes, es la misma. Las fracciones f_{Cr_x} , muestra la importancia relativa en concentración de cada especie en el sistema, en donde los cruces de la curvas en el espacio $f_{\text{Cr}_x} = f(\text{pH})$ de las especies predominantes tienen igual concentración. Estas fracciones de concentración son las mismas que muestran Moya-Hernández y col. [18].

6.4.2 Expresión para la primera derivada de la curva de valoración: dpH/dV_b

El método de la primera derivada de la curva de valoración, dpH/dV_b , permite determinar los volúmenes del punto de equivalencia (PE) cuando las reacciones son cuantitativas, como ya se ha mostrado anteriormente; y se emplea para llevar a cabo análisis químico cuantitativo.

La expresión (6.4.1.16) es una función de una variable, el pH, por lo que es posible obtener una expresión analítica para su primera derivada (dV_b/dpH), usando las identidades $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, $\beta_j = 10^{\log \beta_j}$ y $K_w = 10^{-\text{p}K_w}$, al igual que la base de los logaritmos “e”, ya que $e^{\ln(10)} = 10 \approx e^{2.303}$. La expresión de dV_b/dpH y $-dV_d/dpH$ se muestra en las ecuación (6.4.2.1).

$$\frac{dV_b}{dpH} = \frac{(V_o + V_b) \left\{ \left[[\text{CrO}_4^{2-}] \left\{ (B[T-Z]) - 2.303\beta_{11}[\text{H}^+] \right\} + (B[\text{CrO}_4^{2-}] + E)\{T\} \right] + 2.303([\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) \right\}}{-[\text{CrO}_4^{2-}](B[\text{CrO}_4^{2-}] + E) + C_b - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}} \quad (6.4.2.1)$$

donde

$$T = \left[\frac{1}{2BC_b} \right] \left[\left[2.303Y + \frac{\left[2(C_b D - (2C_o(D-E)))(-2.303Y) \right] - 16C_b C_o 2.303\beta_{22} \left[3[\text{H}^+]^3 - K_w[\text{H}^+] + 2C_b[\text{H}^+]^2 \right]}{2\sqrt{(C_b D - (2C_o(D-E)))^2 + 8BC_b C_o([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + C_b)}} \right] \right] \right]$$

Y a su vez,

$$Z = (2)2.303[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$Y = \left[C_b (\beta_{11}[\text{H}^+] + 2\beta_{12}[\text{H}^+]^2) - 4C_o\beta_{12}[\text{H}^+]^2 \right].$$

Con la función recíproca de la ecuación (6.4.2.1) se obtiene una expresión para la primera derivada de la curva de valoración, es decir, dpH/dV_b ; esta es

$$\frac{dpH}{dV_b} = \frac{-[\text{CrO}_4^{2-}](B[\text{CrO}_4^{2-}] + E) + C_b - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{(V_o + V_b) \left\langle \left[([\text{CrO}_4^{2-}]\{B[T - Z] - 2.303\beta_{11}[\text{H}^+]\}) + ((B[\text{CrO}_4^{2-}] + E)\{T\}) \right] + 2.303([\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) \right\rangle} \quad (6.4.2.2)$$

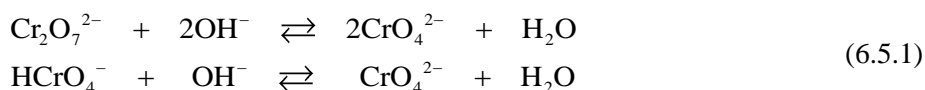
6.4.3 Expresiones de la capacidad buffer con efecto de dilución: β_{dil_b}

Empleando el mismo algoritmo del apartado 4.2.3, para determinar la capacidad buffer con efecto de dilución, β_{dil_b} , agregando base fuerte, de soluciones donde la especie dimérica predomina en solución, se multiplica la ecuación (6.4.2.1) por C_b , obteniendo

$$\beta_{dil_b} \equiv \frac{dV_b C_b}{dpH} = \frac{C_b \left[(V_o + V_b) \left\langle \left[([\text{CrO}_4^{2-}]\{B[T - Z] - 2.303\beta_{11}[\text{H}^+]\}) + ((B[\text{CrO}_4^{2-}] + E)\{T\}) \right] + 2.303([\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) \right\rangle \right]}{-[\text{CrO}_4^{2-}](B[\text{CrO}_4^{2-}] + E) + C_b - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}} \quad (6.4.3.1)$$

6.5 Aplicación del modelo

Se llevó a cabo una serie de valoraciones de soluciones de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (99%, PM=294.19) a diferentes concentraciones para analizar la influencia de la especie dimérica en las curvas de valoración y en la capacidad buffer. El intervalo de concentraciones de cromo total es $2.00 \times 10^{-5} \text{ M} < [\text{Cr}^2]_T < 6.32 \times 10^{-1} \text{ M}$. El volumen inicial que se emplea es $V_o = 15 \text{ mL}$ y la concentración C_b de NaOH (98%, PM=40.01), se varía de tal manera que se gastarán 1.2 mL en el punto de equivalencia de acuerdo a las reacciones siguientes:



Esto con el fin de que la concentración de cromo total permaneciera constante. La temperatura de trabajo fue de 25°C. La solución empleada para calibrar el potenciómetro fue un buffer radiometer analytical 7.000+0.010. Para medir el pH y el potencial se utilizó un potenciómetro PHM210 Standard pH Meter, MeterLab, Radiometer. El electrodo empleado es un electrodo combinado de vidrio, Ag/AgCl Radiometer Analytical tipo pH3001-8.

Las concentraciones empleadas de dicromato de potasio inicial, $[K_2Cr_2O_7]_o$; de cromo total $[Cr^7]_T$, de la fuerza iónica, I; y de base fuerte, $C_b=[NaOH]$, de trece valoraciones se muestra en la Tabla 6.5.1. La fuerza iónica se estima de acuerdo a los iones mayoritarios en cada solución. En la figura 6.5.1 se muestra la coloración de cada solución de cromo de acuerdo a su concentración total, observándose que el color de las soluciones tomaron un tonalidad desde amarillo muy ligero hasta un color naranja, esto conforme se aumenta la concentración de cromo total. Esta coloración está dada de acuerdo al predominio de la especie $HCrO_4^-$ o $Cr_2O_7^{2-}$ en la solución. También se muestran las soluciones de NaOH que se emplearon para cada solución de cromo.

Tabla 6.5.1. Concentraciones de dicromato de potasio inicial, de cromo total y de hidróxido de sodio empleadas en las valoraciones: $[K_2Cr_2O_7]_o$, $[Cr^7]_T$ y $[NaOH]$ respectivamente.

| Valoración | $[K_2Cr_2O_7]_o / M$ | $[Cr^7]_T / M$ | Fuerza iónica, I /M | $[NaOH]/M$ |
|------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|
| 1 | 1.00×10^{-5} | 2.00×10^{-5} | ~0 | 2.495×10^{-3} |
| 2 | 1.45×10^{-5} | 2.9×10^{-5} | ~0 | 3.606×10^{-3} |
| 3 | 1.58×10^{-4} | 3.17×10^{-4} | ~0 | 3.95×10^{-3} |
| 4 | 1.00×10^{-3} | 2.00×10^{-3} | 0.0030 | 2.50×10^{-2} |
| 5 | 3.16×10^{-3} | 6.32×10^{-3} | 0.00950 | 7.89×10^{-2} |
| 6 | 4.68×10^{-3} | 9.35×10^{-3} | 0.140 | 1.17×10^{-1} |
| 7 | 6.92×10^{-3} | 1.38×10^{-2} | 0.0208 | 1.73×10^{-1} |
| 8 | 1.00×10^{-2} | 2.00×10^{-2} | ~0.05 | 2.495×10^{-1} |
| 9 | 3.16×10^{-2} | 6.32×10^{-2} | 0.0949 | 7.89×10^{-1} |
| 10 | 1.00×10^{-1} | 2.00×10^{-1} | 0.3 | 2.4947 |
| 11 | 1.48×10^{-1} | 2.96×10^{-1} | 0.44 | 3.6899 |
| 12 | 2.19×10^{-1} | 4.38×10^{-1} | 0.6564 | 5.4579 |
| 13 | 3.16×10^{-1} | 6.32×10^{-1} | 0.9487 | 7.8890 |

A partir de las ecuaciones (6.4.1.18) y (6.4.1.19), se obtienen los Diagramas de Distribución cantidad (F_{Cr_x}) y los Diagramas de Distribución de concentración (f_{Cr_x}) que se muestran en la figura 6.5.2. Cabe mencionar que estos diagramas sólo se muestran para $[Cr^7]_T=1.38 \times 10^{-2}$ M (figura 6.5.2a) y $[Cr^7]_T=4.38 \times 10^{-1}$ M (figura 6.5.2b). Valoraciones 7 y 12 respectivamente.

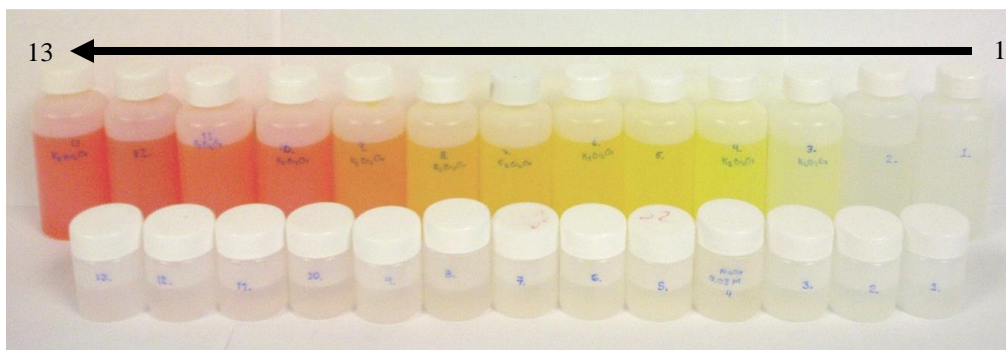


Figura 6.5.1. Fila superior: color de las soluciones preparadas a partir de $K_2Cr_2O_7$. De derecha a izquierda, la $[Cr']_T$ va aumentando. Fila inferior: soluciones de NaOH a diferentes concentraciones.

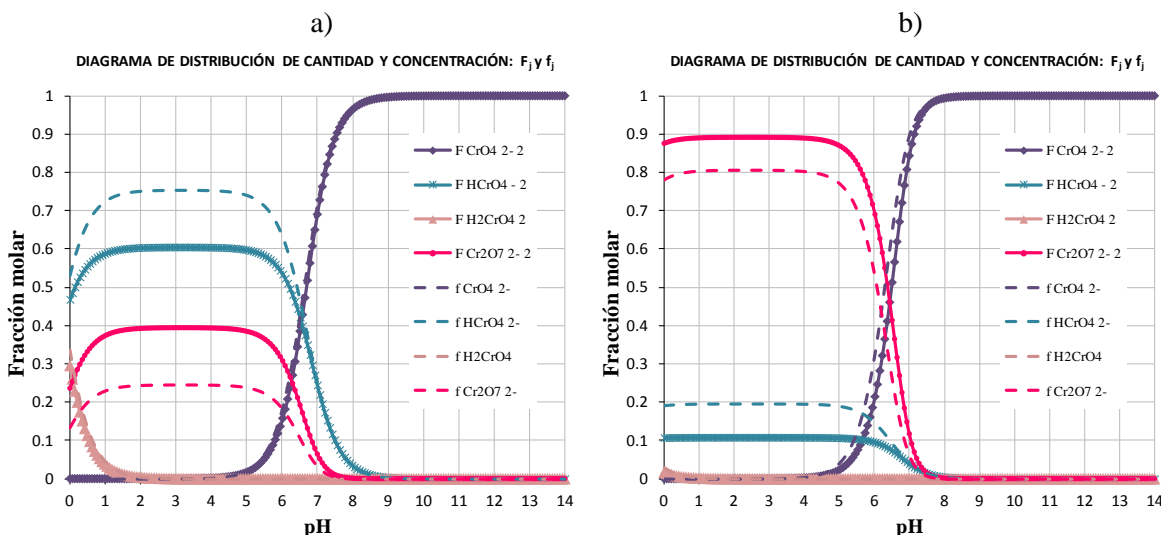


Figura 6.5.2. Diagramas de Distribución de cantidad (F_{Cr_x}) y Diagramas de Distribución de concentración (f_{Cr_x}) como función del pH. a) $[Cr']_T = 1.38 \times 10^{-2} M$. b) $[Cr]_{Total} = 4.38 \times 10^{-1} M$. El subíndice x indica el número de cromos en cada especie.

La figura 6.5.3, muestra curvas de $pH=f(r)$ para Cr(VI) a seis concentraciones diferentes. La figura 6.5.3a, se construye calculando el volumen agregado de base fuerte de acuerdo a la ecuación (6.3.11), en donde se considera que se tienen únicamente especies mononucleares en todos los casos. La figura 6.5.3b se elabora empleando la ecuación (6.4.1.16) la cual considera, además de las especies mononucleares, la existencia del $Cr_2O_4^{2-}$. La relación molar, r , se define como el cociente de la cantidad de sustancia del valorante agregado (NaOH) con respecto a la total del analito (Cr'_T). En ambos casos, se considera una fuerza iónica de 0.

En la figura 6.5.3 se muestra que el punto de equivalencia se da en un valor de $r=1$ para todas las soluciones. En la figura 6.5.3a, donde sólo hay especies mononucleares, las curvas de $\text{pH}=f(r)$ son prácticamente las mismas antes del punto de equivalencia a excepción de una pequeña variación en el pH inicial de cada sistema; son iguales en un intervalo de relación molar $0.04 < r < 0.99$ aproximadamente. En la figura 6.5.3b, los sistemas con concentraciones de cromo total bajas, (3.17×10^{-4} M, 2.00×10^{-3} M y 9.35×10^{-3} M) muestran que las curvas de $\text{pH}=f(r)$ son casi las mismas antes del punto de equivalencia, mientras que para sistemas con mayor concentración (6.32×10^{-2} M, 2.00×10^{-1} M y 6.32×10^{-1} M), las curvas se van desplazando hacia valores de pH mayores conforme aumenta la concentración total de cromo debido a la presencia predominante del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

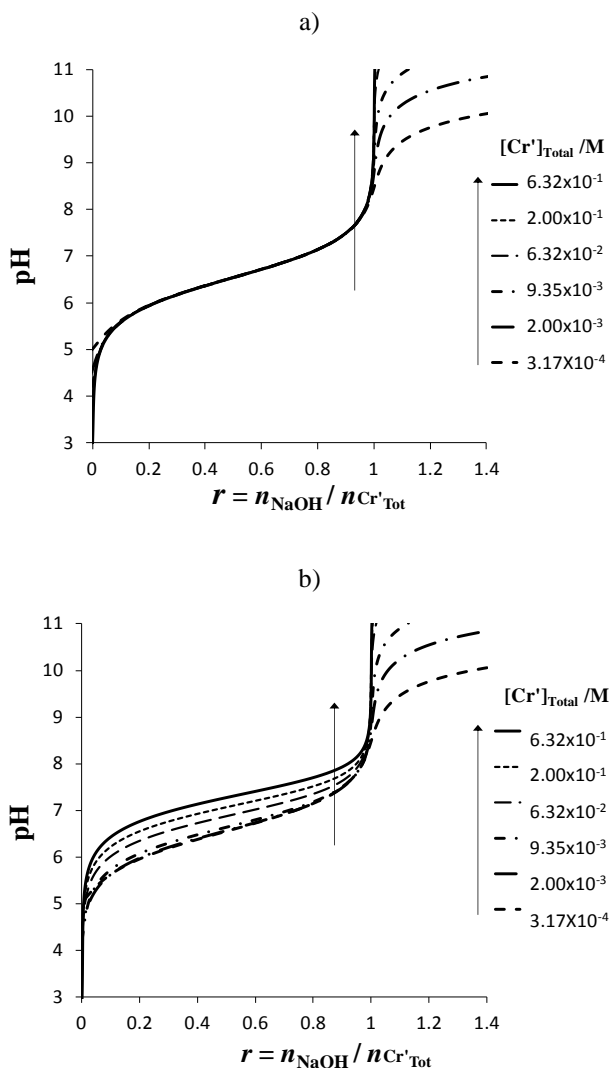


Figura 6.5.3. Curvas teóricas de $\text{pH}=f(r)$ de soluciones de cromo a diferentes concentraciones de $\text{Cr}'_{\text{Total}}$ con $I=0$ [58], utilizando el simulador mostrado en el apéndice A.5.1. a) Existen únicamente especies mononucleares. b) Existen especies polinucleares.

Las curvas de capacidad buffer con efecto de dilución correspondientes a los sistemas de cromo mostrados en la figura 6.5.3, se muestran en la figura 6.5.4. La figura 6.5.4a consideran únicamente especies mononucleares y en la figura 6.5.4b se considera la existencia del ion dicromato en la solución. Los valores de $\log \beta_{xy}$ que se emplean en esta figura corresponden a una fuerza iónica de 0. En la figura 6.5.4a, como era de esperarse, β_{dil} se incrementa conforme la concentración total de cromo aumenta, y su máximo se encuentra siempre en el valor de $pH=pK_a=6.55$. Sin embargo, en la figura 6.5.4b, también se observa que la capacidad buffer aumenta con la concentración, pero a diferencia del caso anterior, el máximo en la capacidad buffer se va desplazando a valores mayores de pH conforme la concentración total de cromo aumenta; éste comportamiento en la curva de β_{dil} es ocasionado por la presencia de ion dicromato.

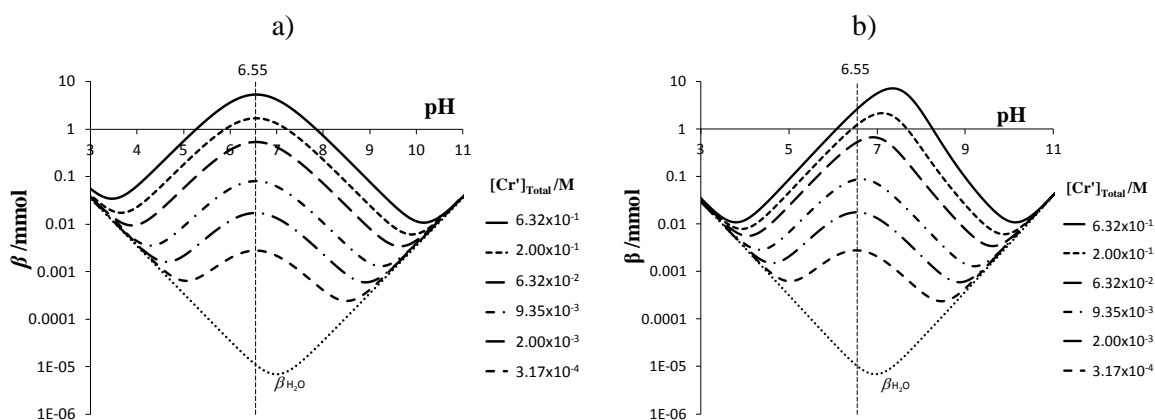


Figura 6.5.4. Curvas teóricas de $\beta_{dil}=f(pH)$ para sistemas de Cr(VI) a diferentes concentraciones. a) Sólo se consideran los monómeros de cromo. b) Se considera el $Cr_2O_7^{2-}$ además de los monómeros. La fuerza iónica en ambos casos es $I=0$ [58].

El efecto ocasionado por la especie dimérica mostrado en las figuras 6.5.3b y 6.5.4b se hace más evidente conforme la concentración total de cromo aumenta, ya que este aumento favorece la formación del dímero de cromo, tal y como se muestra en la figura 6.5.5, en la cual se muestran los puntos iniciales de pH y $p[Cr^v]_T$ de algunos sistemas de la tabla 6.5.1.

En la figura 6.5.5 se muestran los puntos iniciales de pH y $p[Cr^v]_T$ de algunos sistemas de la tabla 6.5.1. Se observa que conforme se aumenta la $[Cr^v]_T$, se hace más importante el ion $Cr_2O_7^{2-}$ que la especie $HCrO_4^-$.

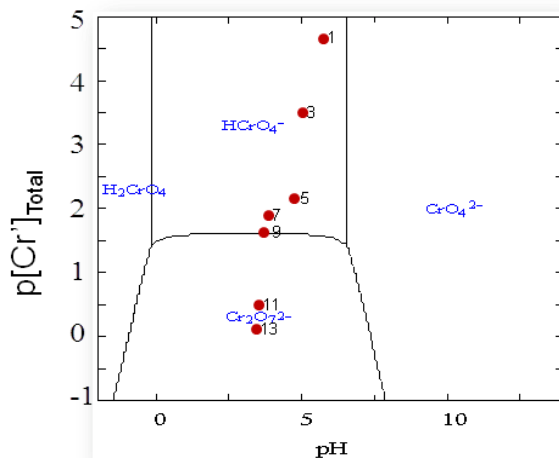


Figura 6.5.5. Puntos iniciales de pH y $p[Cr^6]_T$ de algunos sistemas de estudio mostrados en la tabla 6.5.1, situados en el DZP a $I=0$ [58]. $[Cr^6]_T$: 1) 2.00×10^{-5} M, 3) 3.17×10^{-4} M, 5) 6.32×10^{-3} M, 7) 1.38×10^{-2} M, 9) 6.32×10^{-2} M, 11) 2.96×10^{-1} M y 13) 6.32×10^{-1} M.

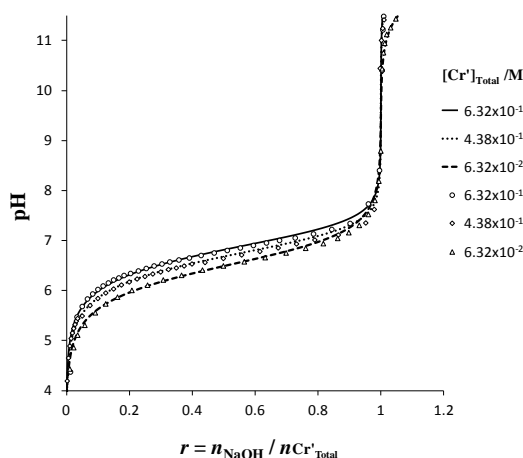


Figura 6.5.6. Curvas teóricas y experimentales de $pH=f(r)$ de soluciones de Cr(VI) de tres concentraciones diferentes de $[Cr^6]_T$: 6.32×10^{-2} M, 4.38×10^{-1} M y 6.32×10^{-1} M. Las líneas segmentadas y la continua corresponden a curvas calculadas, mientras que los marcadores corresponden a datos experimentales. El pH fue corregido de acuerdo al Apéndice C.

En la figura 6.5.6 se muestran curvas de valoración teóricas y experimentales de tres sistemas con concentraciones de cromo total de 6.32×10^{-2} M, 4.38×10^{-1} M y 6.32×10^{-1} M. Para construir las curvas teóricas se emplea la ecuación (6.4.1.16). En esta gráfica se observa un buen ajuste del modelo con los datos experimentales; esto se logra tomando valores de las constantes de equilibrio a diferentes valores de fuerza iónica, las cuales se calculan de manera aproximada debido a que el cálculo de las

actividades (las cuales involucran los coeficientes de actividad) es laborioso y está sujeto a modelos limitados. En esta gráfica sólo se muestran las curvas de valoración de tres valoraciones para tener una mejor visualización del comportamiento de estas curvas y del ajuste de los datos experimentales y teóricos.

Por otro lado, cuando se realizan las valoraciones potenciométricas considerando bajas y elevadas concentraciones de cromo, la capacidad buffer experimental, $\beta_{\text{dil exp}}$, se determina de acuerdo a la ecuación (6.5.2), considerando incrementos pequeños de volumen del valorante [57].

$$\beta_{\text{dil exp}} = \frac{d(V_b C_b)}{dpH} \approx \left| \frac{\Delta V_b C_b}{\Delta pH} \right| = \left| \frac{1}{\frac{\Delta pH}{\Delta V_b}} \right| C_b \quad (6.5.2)$$

La figura 6.5.7, muestra las curvas de capacidad buffer con efecto de dilución construidas con la ecuación (6.4.3.1) (líneas continuas y segmentadas) y a partir de datos experimentales, ecuación (6.5.2), (marcadores). Los sistemas de Cr(VI) que se consideran en esta figura tienen $[Cr']_T$ de 6.32×10^{-3} M, 1.38×10^{-2} M, 6.32×10^{-2} M, 2.96×10^{-1} M, 4.38×10^{-1} M y 6.32×10^{-1} M (sistemas 5, 7, 9, 11, 12 y 13 de la tabla 6.5.1).

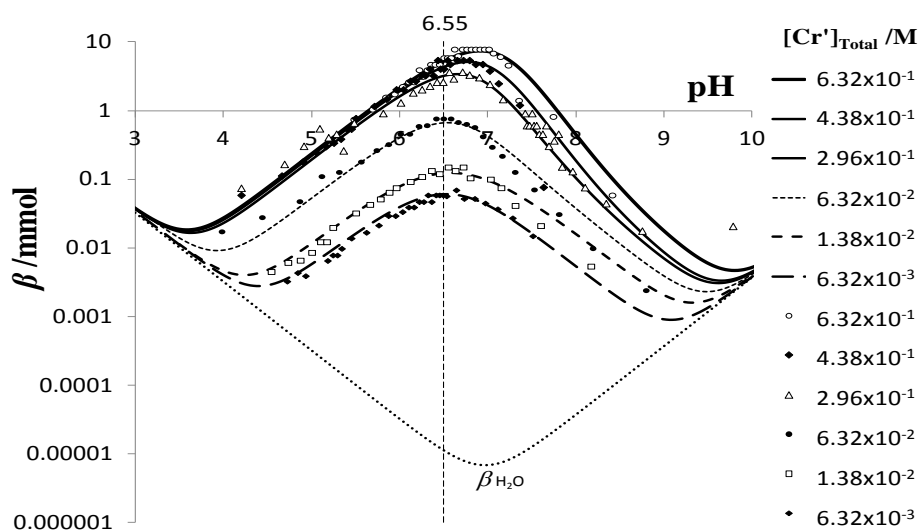


Figura 6.5.7. Curvas de $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$ teóricas y experimentales de soluciones de Cr(VI) con $[Cr']_T$ de 6.32×10^{-3} M, 1.38×10^{-2} M, 6.32×10^{-2} M, 2.96×10^{-1} M, 4.38×10^{-1} M y 6.32×10^{-1} M (sistemas 5, 7, 9, 11, 12 y 13 de la tabla 6.5.1). Las líneas segmentadas y continuas corresponden a curvas calculadas, y los marcadores corresponden a datos experimentales.

En la figura 6.5.7 se observa que los sistemas con $[Cr']_T$ pequeñas, tienen un máximo de β_{dil} en un valor de $pH=pK_a \approx 6.55$ considerando una fuerza iónica de 0. Mientras que para soluciones de mayor concentración, el máximo en β_{dil} se desplaza a valores mayores de pH , debido a la presencia de la especie dimérica, $Cr_2O_7^{2-}$; las curvas correspondientes, se ajustaron utilizando valores de $\log \beta_{xy}$ de acuerdo a la fuerza iónica estimada (tabla 6.5.1). En todos los casos, la capacidad buffer aumenta si la concentración del ion metálico aumenta. Se observa que hay un buen ajuste entre los datos teóricos y experimentales.

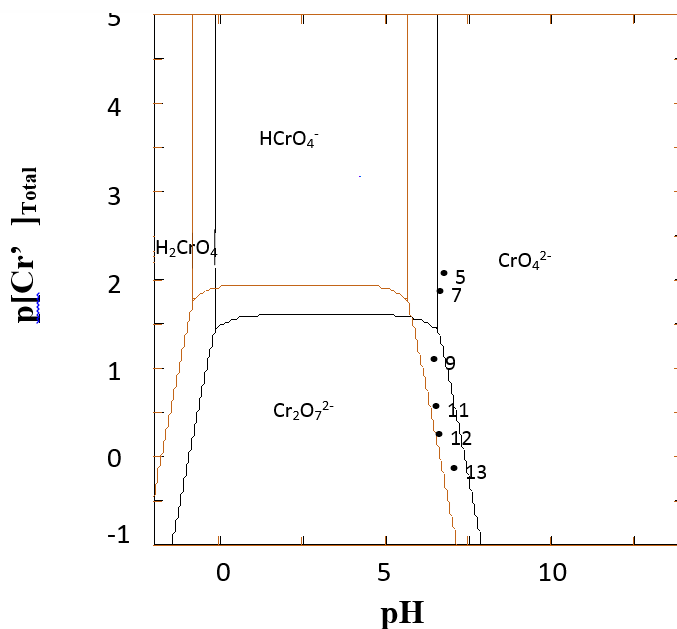


Figura 6.5.8. Diagramas de Zonas de Predominio de predominio en el espacio $p[Cr']_{Total}/pH$ a dos fuerzas iónicas, I. Puntos experimentales que marcan el máximo de capacidad buffer observado de los sistemas empleados en la figura 6.5.7. 5) $pH=6.6$, $p[Cr']_{Total}=2.2$, 7) $pH=6.6$, $p[Cr']_{Total}=1.9$, 9) $pH=6.55$, $p[Cr']_{Total}=1.2$, 11) $pH=6.6$, $p[Cr']_{Total}=0.5$, 12) $pH=6.6$, $p[Cr']_{Total}=0.4$ y 13) $pH=7.0$, $p[Cr']_{Total} = 0.2$. — Datos de Beverskog y Puigdomenech (I=0) [58]. — Datos de Baes y Mesmer (I=1m) [90].

En la figura 6.5.8 están localizados puntos experimentales que señalan el máximo de capacidad buffer observado experimentalmente, estos puntos están situados sobre el diagramas de zonas de predominio de predominio $p[Cr']_{Total}/pH$. Se observa que para las soluciones con concentraciones menores (6.32×10^{-3} M, 1.38×10^{-2} M y 6.32×10^{-2} M), el máximo de la capacidad buffer cae sobre el valor de $pH=pK_a \approx 6.55$ (I=0). Mientras que, para las soluciones de concentración 2.96×10^{-1} M, 4.38×10^{-1} M y 6.32×10^{-1} M, se observa que el máximo sigue el comportamiento de la trayectoria con pendiente negativa dada entre las especies $Cr_2O_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} (I=1m), esta trayectoria es una frontera

de cantidades que existe cuando la cantidad del componente (Cr) es la misma en ambas especies. Es decir, hay dos efectos que determinan principalmente la capacidad buffer del sistema, estos son la concentración total de cromo y la fuerza iónica.

Cabe mencionar que el simulador de curvas que se elaboró en *Microsoft Excel* a partir del modelo mostrado en el apéndice A.1.1, se hizo crecer introduciendo las nuevas ecuaciones obtenidas para el sistema de Cr(VI) considerando el dímero que se forma a altas concentraciones de este ión metálico.

La capacidad buffer para soluciones concentradas o diluidas depende de la fuerza iónica simplemente por el cambio en la concentración de cromo total.

Es evidente que para estudiar sistemas polinucleares es de gran utilidad emplear los diagramas de zonas de predominio que se muestran en este trabajo.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Al desarrollar este proyecto de investigación, se obtuvo una serie de conclusiones como las que a continuación se mencionan.

Así, en el capítulo 2 se ha propuesto un modelo para estudiar la capacidad buffer con efecto de dilución, β_{dil} , de mezclas de varios sistemas polidonadores en solución acuosa, a través de curvas de valoración. A partir del modelo se obtuvieron expresiones analíticas exactas de V , de dpH/dV , y de β_{dil} .

Mediante el estudio de β_{dil} de soluciones que contienen uno o más sistemas polidonadores con diferentes condiciones y características, se concluye que β_{dil} crece cuando la concentración total del sistema polidonador (o sistemas polidonadores) aumenta, y viceversa. Cuando un sistema polidonador alcanza una concentración muy baja, éste no contribuye prácticamente a la capacidad buffer y sólo las partículas ácida y básica del solvente determinan esta propiedad. Entonces, se afirma que cualquier solución o el mismo solvente, ya tienen una capacidad amortiguadora. Se muestra que β_{dil} depende del tamaño del sistema, información que no está considerada en la β conocida y usada en la literatura científica más común. Es decir, la capacidad para imponer valores de pH debe ser más grande para 1 L de solución buffer que para 1 mL de la misma solución.

Se ha encontrado que cuando los valores de pK_a están separados uno del otro y en el intervalo de $3 < \text{pH} < 11$, una β_{dil} máxima ($\beta_{\text{dil máx}}$) se logra cuando las concentraciones de ácido y base conjugada son iguales, es decir, en un valor de pH igual a su pK_a . Fuera de este intervalo (en los extremos de la escala de pH), las partículas ácida y básica del disolvente contribuyen más a β_{dil} que los sistemas polidonadores. En los libros, se menciona que el pH a imponer con una la solución buffer, debe estar dentro de ± 1 unidad de pH centrado en el valor de pK_a de un par ácido-base. En este trabajo, se determinó que esta afirmación es cierta debido a que la capacidad buffer de la solución buffer, en ese intervalo de pH, disminuye aproximadamente un tercio de la capacidad buffer máxima ($\beta_{\text{dil máx}}$), la cual está en un valor de $\text{pH} = pK_a$. En estos casos, cada máximo en la curva de $\beta_{\text{dil máx}}$, se comporta como el máximo de un sistema monodonador de mismo valor de pK_a de un par ácido-base en cuestión y con la misma concentración total del sistema poliprótico (concentración total de L).

Para valores de pK_a cercanos entre sí y en un intervalo de $3 < \text{pH} < 11$, se observó que una capacidad buffer máxima no aparece en valores de pH igual al pK_a de los pares ácido-base del sistema de poliprótico, porque éstos se interfieren entre sí. Un sistema de polidonador con valores de pK_a muy estrechos que van desde pK_{a_i} a pK_{a_j} , tendrá una capacidad buffer útil en un intervalo de pH que va

desde $pK_{ai}-1$ a $pK_{aj}+1$.

En este estudio no sólo se abordan mezclas de especies de un sistema polidonador, sino que también se estudian mezclas de especies de varios sistemas polidonadores. Finalmente, se comprueba que el modelo termodinámico propuesto predice correctamente lo que se espera obtener experimentalmente, por ajustarse bien a datos experimentales.

Se lograron elaborar hojas de cálculo elaboradas en el programa de Excel de la suite Office de *Microsoft*[®] usando las ecuaciones aquí presentadas en el modelo termodinámico para contar con simuladores capaces de construir curvas de valoración de $pH=f(V)$, de dpH/dV y de β_{dil} , entre otras, en forma rápida y precisa.

Por otro lado, en el capítulo 3, se ha introducido un nuevo índice ε , para medir la eficacia buffer de una solución buffer de modo que la cantidad agregada de base fuerte o ácido fuerte, cause un cambio de sólo una décima de pH en lugar de una unidad como lo hace β_{dil} .

Generalmente, cuando se impone el pH a un sistema con un sistema buffer, el sistema buffer es agregado al sistema original. La eficacia buffer de la mezcla (ε_{mez}) tiene contribuciones del sistema original y del sistema buffer, así, el buffer no siempre es capaz de imponer el pH en el sistema.

A partir de construir las diferentes curvas de $\varepsilon=f(pH)$, es posible identificar una *concentración umbral del buffer en la mezcla* (TC_{BS}^{mix}), la cual permite conocer la concentración mínima del buffer para fijar el pH deseado del sistema de interés. Esta concentración (TC_{BS}^{mix}) debe ser, al menos, 10 veces más grande que la de los solutos del sistema original en la mezcla ($TC_{BS}^{mix} = 10C_{OS}^{mix}$, en el caso más difícil).

De igual forma, las diferentes curvas de $\varepsilon=f(pH)$, también permiten determinar el volumen mínimo (llamado *volumen umbral del sistema buffer*, TV_{BS}) que se debe agregar al sistema de interés para fijar su pH ($TV_{BS} = 10\left(\frac{C_{OS}^o V_{OS}}{C_{BS}^o}\right)$ en el caso más difícil).

Así, es claro que si la concentración de solutos del sistema original en la mezcla (C_{OS}^{mix}) crece, la TC_{BS}^{mix} también crece, y por consecuencia, TV_{SB} lo hace también.

Los índices β_{dil} y ε permiten determinar las condiciones útiles (concentración umbral y volumen umbral) de un buffer para que cumpla su función; es decir, para que imponga el pH de un sistema dado.

Al simulador de curvas que se elaboró en el capítulo 2, se implementó el cálculo de ε para generar las curvas de $\varepsilon=f(\text{pH})$ en forma automática.

En el capítulo 4, se determinó que el modelo termodinámico presentado, permite conocer las condiciones de equilibrio termodinámico de todas las especies de un sistema, por lo que es posible determinar diferentes propiedades de equilibrio con su composición química en una valoración ácido-base de Brønsted. Esto se ha logrado al conocer la relación funcional entre la propiedad y la composición química del sistema.

El estudio de diferentes casos, mostró que una de las ventajas del método conductimétrico es que se logran observar más puntos de equivalencia que en el método potenciométrico, incluyendo sistemas complicados, dependiendo de las condiciones de trabajo. Se elaboraron mediciones experimentales de conductividad y se comprobó que el modelo se ajusta bien a los datos experimentales. Además se estimó la primera derivada de la curva conductimétrica corregida por dilución, $\Delta\kappa_{\text{corr}}/\Delta V=f(V)$, que es una herramienta valiosa para detectar los puntos de equivalencia de la titulación. Se logró construir un simulador de curvas de $\kappa=f(V)$ en una hoja de cálculo elaboradas en el programa de Excel 2007 de la suite Office de *Microsoft*[®]. Además, se mostró que es posible determinar la absorbancia de soluciones acuosas durante una valoración ácido-base de Brønsted.

En el capítulo 5, al estudiar soluciones acuosas que contienen un sistema polidonor bajo condiciones saturadas, se logró implementar la especie insoluble en el modelo termodinámico y así, estudiar la curva de valoración, de su primera derivada y de la capacidad buffer con dilución de sistemas polidonadores donde una especie neutra satura la solución. En el presente trabajo se muestran por primera vez expresiones analíticas exactas de volumen de base fuerte o ácido fuerte (V_b y V_a), de la primera derivada de $dV/d\text{pH}$ y de la capacidad buffer con efecto de dilución (β_{dil}) de soluciones saturadas conteniendo un sistema polidonor. Estas expresiones involucran el término de solubilidad, $S_{\text{H}_a\text{L}\downarrow}$ y son de gran importancia por ser válidas en cualquier intervalo de pH donde exista un precipitado.

Por otro lado, con la construcción de la curva de $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$ de sistemas saturados, se concluye que la capacidad buffer es máxima cuando la especie neutra comienza a precipitar y cuando se vuelve a

disolver, observándose una discontinuidad en la curva. Se confirma la discontinuidad en la curva de capacidad buffer como lo mencionan Janjić y colaboradores. Bajo condiciones saturadas, considerando que $V_o \gg V$, la capacidad buffer sin dilución (β) es una sola función dependiente del pH por lo que las curvas de β se superponen presentando discontinuidades en diferentes valores de pH. Mediante la construcción de las curvas de $\beta=f(\text{pH})$, es posible encontrar condiciones adecuadas de sistemas polidadores bajo condiciones de saturación para fijar el pH.

El modelo termodinámico propuesto en el capítulo 5 se comprueba mediante valoraciones potenciométricas, observando un buen ajuste entre los datos calculados y los datos experimentales. También se construyó un simulador de curvas en hoja de cálculo de Excel 2007 de la suite Office de *Microsoft*[®].

En el capítulo 6, se ha construido un modelo termodinámico para estudiar las curvas de valoración de $\text{pH}=f(V)$, de la primera derivada de $dV/d\text{pH}$ y de capacidad buffer con dilución (β_{dil}) enfocado al sistema de Cr(VI) considerando la existencias del dímero en solución. Se encontró que el máximo en la capacidad buffer depende de la concentración de cromo total cuando la concentración del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es mayor que la de HCrO_4^- , lo que provoca que el intervalo en que puede amortiguar el sistema se encuentre desplazado a mayores valores de pH.

El modelo termodinámico se ajusta bien a datos experimentales considerando la fuerza iónica y la concentración del sistema, por lo que se afirma que el modelo predice correctamente lo que se espera obtener experimentalmente.

Las ecuaciones obtenidas en este apartado, se han plasmado en un simulador realizado en una hoja de Excel de la suite Office de *Microsoft*[®].

Este estudio, permite diseñar soluciones amortiguadoras mediante valoraciones ácido-base de Brønsted agregando base fuerte o ácido fuerte hasta llegar al valor de pH que se pretenda imponer. El método aquí propuesto permite determinar parámetros termodinámicos con los que se puedan hacer los análisis químicos adecuados teniendo una mejor aproximación sobre qué especies se forman, y así poder ampliar y facilitar su uso en la investigación y en la industria. El estudio de soluciones acuosas es de gran importancia, ya que muchas sustancias, entre ellas drogas, siguen el comportamiento ácido-base de Brønsted. Se proporciona conocimientos prácticos y herramientas necesarias para determinar las condiciones útiles de un buffer para que pueda fijar el pH de un sistema de interés.

Las limitaciones que se tienen en este trabajo, se tiene que el modelo termodinámico aquí propuesto, sólo será válido para soluciones diluidas; es decir cuando la concentración de los solutos en solución acuosa sea $\leq 1\text{M}$, de tal manera que la concentración del agua sea la misma que la del agua pura. Además, se emplean las constantes de equilibrio en términos de concentración, debido a que el cálculo de las actividades (las cuales involucran los coeficientes de actividad) es laborioso y está sujeto a modelos limitados.

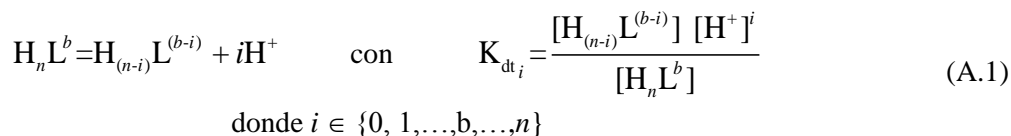
Entre las perspectivas que se obtienen al concluir esta investigación se encuentran las siguientes: Se sugiere realizar experimentos de absorbancia para construir gráficas de $A_X^{(\lambda)} = f(\text{pH})$ y compararlas con las que se obtendrían mediante el modelo termodinámico aquí presentado. Aplicar el modelo para determinar calores de reacción a partir de la composición química de un sistema en una valoración ácido-base. Se sugiere introducir un método numérico para abordar el fenómeno de polinucleación en forma general, ya que se podrían obtener polinomios de n grado, los cuales no siempre tienen solución. Comprobar si el máximo en curva de β_{dii} del sistema de Cr(VI) se mueve con respecto a las trayectorias de concentración o de cantidad.

APÉNDICE A

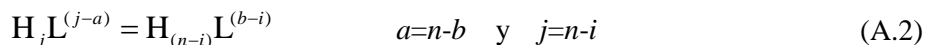
APÉNDICE A. SIMULADORES DE CURVAS EN HOJAS DE CÁLCULO DE EXCEL:

$f_j=f(\text{pH})$, $\text{pH}=f(V)$, $d\text{pH}/dV=f(V)$, $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$, $\varepsilon=f(\text{pH})$, $\kappa=f(V)$, etc.

Durante el estudio de la capacidad buffer de soluciones acuosas con diferentes condiciones y características, se diseñaron modelos termodinámicos los cuales se emplearon para construir diferentes hojas de cálculo en el programa de Excel de la suite Office de *Microsoft*[®], con la finalidad de contar con simuladores de curvas como: $f_j=f(\text{pH})$, $\text{pH}=f(V)$, $d\text{pH}/dV=f(V)$, $\bar{q}=f(\text{pH})$, $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$, $\varepsilon=f(\text{pH})$, $\kappa=f(V)$, entre otras. En este apéndice se muestran las diferentes hojas de cálculo elaboradas durante el trabajo de investigación, proporcionando un manual de uso para cada una de ellas. Cabe mencionar que para las diferentes hojas de cálculo, se emplean los equilibrios de disociación total mostrados en la siguiente ecuación.



Aquí n es el número de protones del ácido polidonor, que en las hojas de cálculo se consideran hasta ácido decapróticos, es decir con $n=10$; b es la carga del mismo. Considerar que $K_{\text{dt}_0}=1$. Este tipo de equilibrios se obtienen haciendo *Ley de Hess* a partir de los equilibrios de formación global. Entonces,



A.1 Simulador: modelo termodinámico para estudiar mezclas de especies de un sistema polidonor

A.1.1 Agregando base fuerte, MOH

El libro llamado $\text{H}_n\text{L}_b+\text{MOH_NRL}$ contiene dos hojas de cálculo que hacen alusión a una valoración de una solución acuosa que contiene un sistemas polidonor del tipo H_nL^b agregado base fuerte MOH. En la primera hoja etiquetada como $\text{H}_n\text{L}_b+\text{MOH}$ se construyen curvas de manera automática de $\text{pH}=f(V_b)$, $d\text{pH}/dV_b=f(V_b)$, $\bar{q}=f(\text{pH})$, $\beta_{\text{dil}}=f(\text{pH})$, $\beta_{\text{dil}}=f(V_b)$ y $\text{pH}=f(r)$ con sólo alimentar la hoja con datos de pK_w , C_b , b , n , pK_a , $V_{o_{(n-i)}}$ y $C_{o_{(n-i)}}$ que se encuentran en celdas de color azul. Los términos

$V_{o(n-i)}$ y $C_{o(n-i)}$ corresponden a los volúmenes y concentraciones de las especies $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ que se mezclan. Para tener una idea de cómo se ve la primera hoja en la pantalla de Excel, se muestra la figura A.1.1.1.

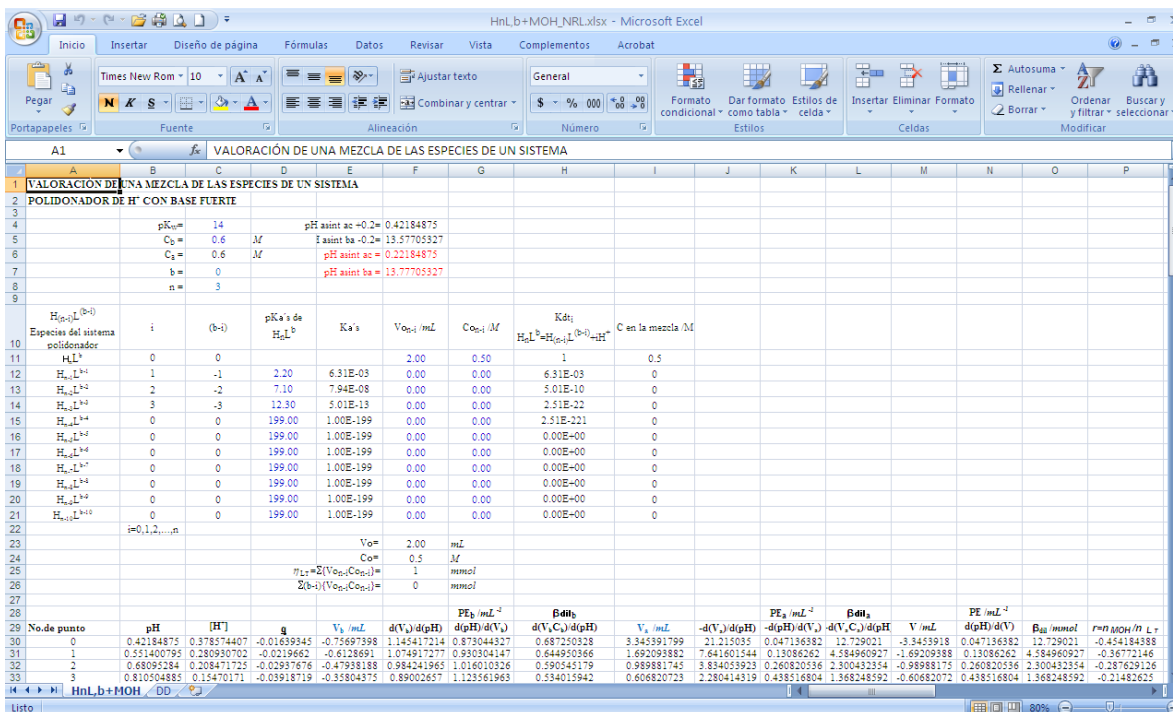


Figura A.1.1.1. Aspecto de la pantalla cuando se ha abierto el libro HnLb+MOH_NRL con el programa Excel.

La segunda hoja llamada DD contiene las fracciones molares de todas las especies de L, así como el Diagrama de Distribución del sistema bajo estudio, $f_{H_{(n-i)}L^{(b-i)}} = f(\text{pH})$. A continuación se describe el contenido de las celdas más relevantes.

En la hoja HnLb+MOH:

Celdas en las que se deben introducir datos de acuerdo al sistema de estudio, las cuales se encuentran en color azul.

- C4 Valor de pK_w
- C5 Valor de la concentración de la base fuerte C_b
- C7 Valor de la carga del ácido polidoador, b
- C8 Valor del número de protones del ácido polidoador, n

| | |
|--------------|---|
| D12-D21 | Valores de pK_a de un sistema polidonor, dejando el valor de 199 cuando no se tengas más valores de pK_a |
| F11-F21 | Valores de $V_{o(n-i)}$ de cada una de las especies $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ que se mezclan |
| G11-G21 | Valores de $C_{o(n-i)}$ de cada una de las especies $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ que se mezclan |
| Otras celdas | |
| A11-A21 | Contiene la especie $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ específica para cada valor de i |
| B11-B21 | Muestra los valores de i de acuerdo al sistema de interés |
| C11-B21 | Contiene los valores de las cargas de todas las especies de L de in sistema |
| E12-E21 | Valores de K_a |
| H11-H21 | Valores de K_{dt_i} obtenidos por Ley de Hess a partir de los valores de K_a |
| I11-I21 | Concentraciones en la mezcla de las especies $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ |
| F23 | Valor del volumen inicial de la mezcla, $V_o = \sum_{i=0}^n V_{o(n-i)}$ |
| F24 | Valor de la concentración inicial de la mezcla, $C_o = \sum_{i=0}^n \left(\frac{V_{o(n-i)} C_{o(n-i)}}{V_o} \right)$ |
| F25 | Valor de la cantidad total de L, n_{L_T} |
| F26 | Valor de la suma de las cantidades que se mezclan de cada especie multiplicadas por su respectiva carga, $\sum_{i=0}^n (b-i) \{V_{o(n-i)} C_{o(n-i)}\}$ |
| D30-D130 | Valor de la carga promedio de las especies de L |
| M30-M130 | Valores del volumen agregado, V |
| N30-N130 | Valores de dpH/dV |
| O30-O130 | Valores de β_{dil} |
| P30-P130 | Valores de la relación molar, $r = n_{MOH} / n_{L_T}$ |

En la hoja DD:

| | |
|----------|---|
| C13-C113 | Valor de la concentración total de L afectada por dilución, $[L]_T$ |
|----------|---|

Por columnas, al ir avanzando de la D13-C113 a N13-N113, se muestran los valores de las fracciones molares de las especies de L a los diferentes valores de pH; empezando por $f_{H_n L^b}$ y terminando con

$$f_{H_{n-10} L^{b-10}}$$

A.1.2 Agregando ácido fuerte, HX

El libro llamado HnLb+HX_NRL contiene dos hojas de cálculo que hacen alusión a una valoración de una solución acuosa que contiene un sistemas polidonor del tipo $H_n L^b$ agregado ácido fuerte HX. La forma, el uso y el tipo de curvas de esta hoja de cálculo son los mismos que en la hoja HnLb+MOH_NRL, salvo que ahora se debe introducir el valor de la concentración del ácido fuerte C_a en la celda C6.

La figura A.1.2.1 muestra la imagen de cómo se ve la pantalla de Excel al abrir la hoja HnLb+HX_NRL.

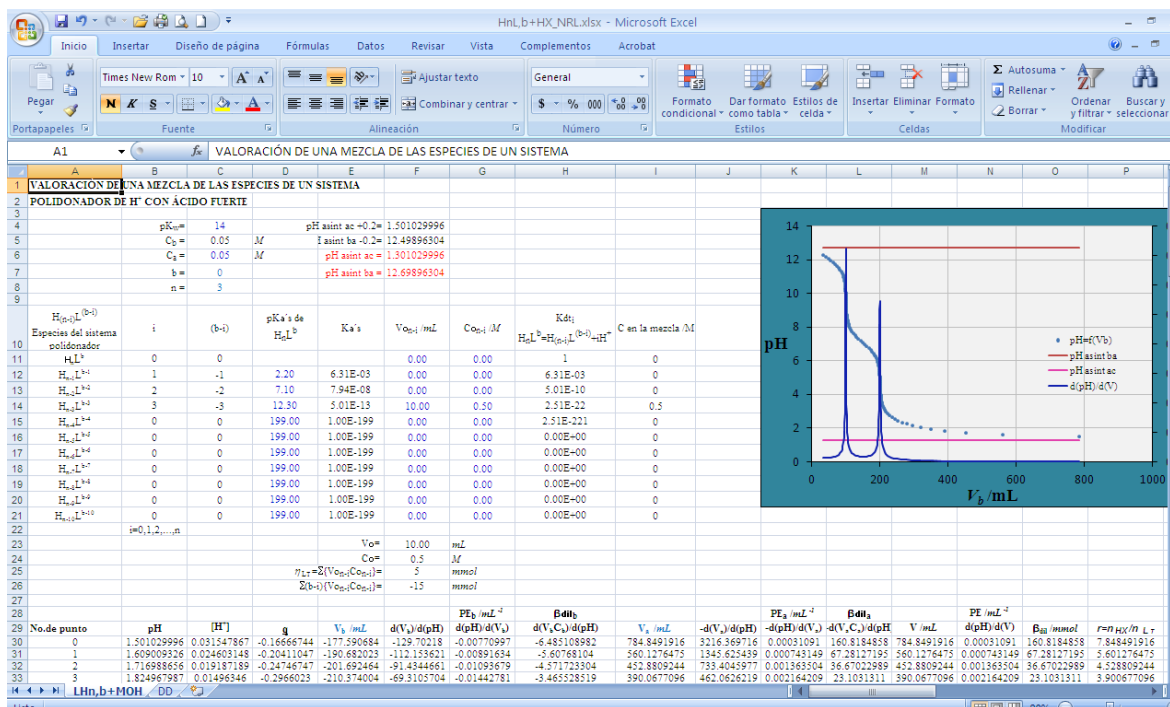


Figura A.1.2.1. Aspecto de la pantalla cuando se ha abierto el libro HnLb+HX_NRL con el programa Excel.

A.2 Simulador: modelo termodinámico para estudiar mezclas de especies de varios sistemas polidonadores

A.2.1 Agregando base fuerte, MOH

El libro llamado “mezcla HnLb+MOH_NRL” contiene 12 hojas de cálculo que hacen alusión a la valoración de una mezcla de especies de 5 sistemas polidonadores (que podrían ser desde monopróticos hasta decapróticos) agregando base fuerte MOH. Cada sistema polidonador se ha denotado como H_nL^b , H_nA^b , H_nB^b , H_nC^b y H_nD^b . La figura A.2.1.1 muestra la forma de la pantalla al abrir este libro de Excel. La primera hoja etiquetada como Mezc+MOH contiene la información de los 5 sistemas polidonadores, los cuales se identifican por recuadros de colores azul, rosa, morado, verde y naranja respectivamente, entre otros datos. En las celdas de color azul se deben introducir los valores de pK_w y C_b , así como valores de b , n , pK_a , $V_{o(n-i)}$ y $C_{o(n-i)}$ de cada sistema polidonador, donde $V_{o(n-i)}$ y $C_{o(n-i)}$ corresponden a los volúmenes y concentraciones iniciales de las especies $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ antes de mezclar. Al hacer esto, de forma automática se obtienen curvas de $pH=f(V_b)$, $dpH/dV_b=f(V_b)$, $\bar{q}=f(pH)$, $\beta_{dii}=f(pH)$, $\beta_{dii}=f(V_b)$ y $\varepsilon=f(pH)$. Esta primer hoja de cálculo del libro “mezcla HnLb+MOH_NRL” es la única a la que se introducen los datos requeridos para estudiar algún sistema de interés; es decir, esta primera hoja es la única que contiene celdas en color azul correspondientes a datos que se pueden modificar.

| | |
|------|--|
| E10 | Valor de la carga del ácido polidonador del sistema H_nL^b |
| E11 | Número de H^+ del ácido polidonador del sistema H_nL^b |
| L10 | Valor de la carga del ácido polidonador del sistema H_nA^b |
| L11 | Número de H^+ del ácido polidonador del sistema H_nA^b |
| S10 | Valor de la carga del ácido polidonador del sistema H_nB^b |
| S11 | Número de H^+ del ácido polidonador del sistema H_nB^b |
| Z10 | Valor de la carga del ácido polidonador del sistema H_nC^b |
| Z11 | Número de H^+ del ácido polidonador del sistema H_nC^b |
| AG10 | Valor de la carga del ácido polidonador del sistema H_nD^b |
| AG11 | Número de H^+ del ácido polidonador del sistema H_nD^b |

Las siguientes 10 hojas (por pares) corresponden a las valoraciones de cada sistema polidonador valorado en forma independiente con la misma base fuerte de concentración C_b con la que se valora

la mezcla, considerando además, el mismo volumen inicial V_o que el de la mezcla (celda H4) y la misma concentración inicial C_o que la misma mezcla (celda H5). En la celda H6 se encuentra el número de sistemas polidonadores que se han mezclado. Por ejemplo, la segunda (llamada HnLb) y tercera (llamada DD HnLb) hojas de este libro, corresponden a la valoración del primer sistema polidonador (denotado como H_nL^b); la hoja HnLb (figura A.2.1.2) contiene los datos de pK_w y C_b que se emplean en la mezcla de sistemas polidonadores, además de los valores de b , n , pK_a y C_{mez_i} de este sistema polidonador en particular. La celda I4 contiene el número total de especies que se mezclan de un sistema polidonador, en este caso, del sistema H_nL^b . Las celdas en color verde contienen valores retomados de la primera hoja (Mezc+MOH), los demás datos se calculan en forma automática. En esta misma figura, los valores de pK_w y de C_b (celdas C4 y C5) son los mismos que los empleados en la valoración de la mezcla de ácidos (Hoja Mezc+MOH, celdas C4 y C5). Además, los valores de V_o y C_o contenidos en las celdas F23 y F24, también son los mismos que los de la mezcla de sistemas polidonadores (Hoja Mezc+MOH, celdas H4 y H5). La hoja DD HnLb contiene los valores de las fracciones molares y de la concentración total de L con efecto de dilución; así como el diagrama de distribución para este sistema polidonador (H_nL^b).

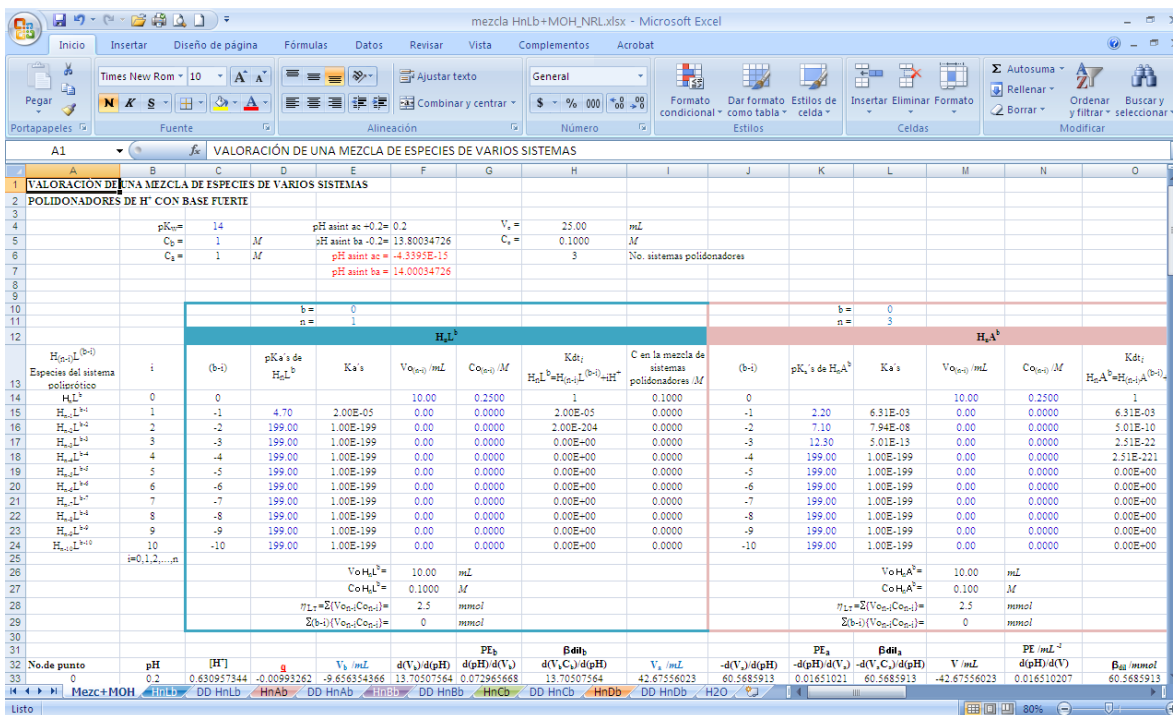


Figura A.2.1.1. Apariencia de la pantalla de la computadora al abrir el libro “mezcla HnLb+MOH_NRL”. Se muestra la hoja Mezc+MOH la cual hace alusión a la valoración de una mezcla de hasta 5 sistemas polidonadores agregando base fuerte de concentración C_b .

Las hojas posteriores a estas (HnAb y DD HnAb; HnBb y DD HnBb; HnCb y DD HnCb; HnDb y DD HnDb), corresponden a las valoraciones en forma independiente de los ácidos H_nA^b , H_nB^b , H_nC^b y H_nD^b respectivamente.

Finalmente, la última hoja de cálculo, llamada H2O, corresponde a la valoración del agua como tal, considerando también los mismos valores de pK_w y de C_b (celdas C4 y C5) que los empleados en la valoración de la mezcla de ácidos (Hoja Mezc+MOH, celdas C4 y C5); también se debe considerar el mismo volumen inicial V_o que el usado en la mezcla de ácidos.

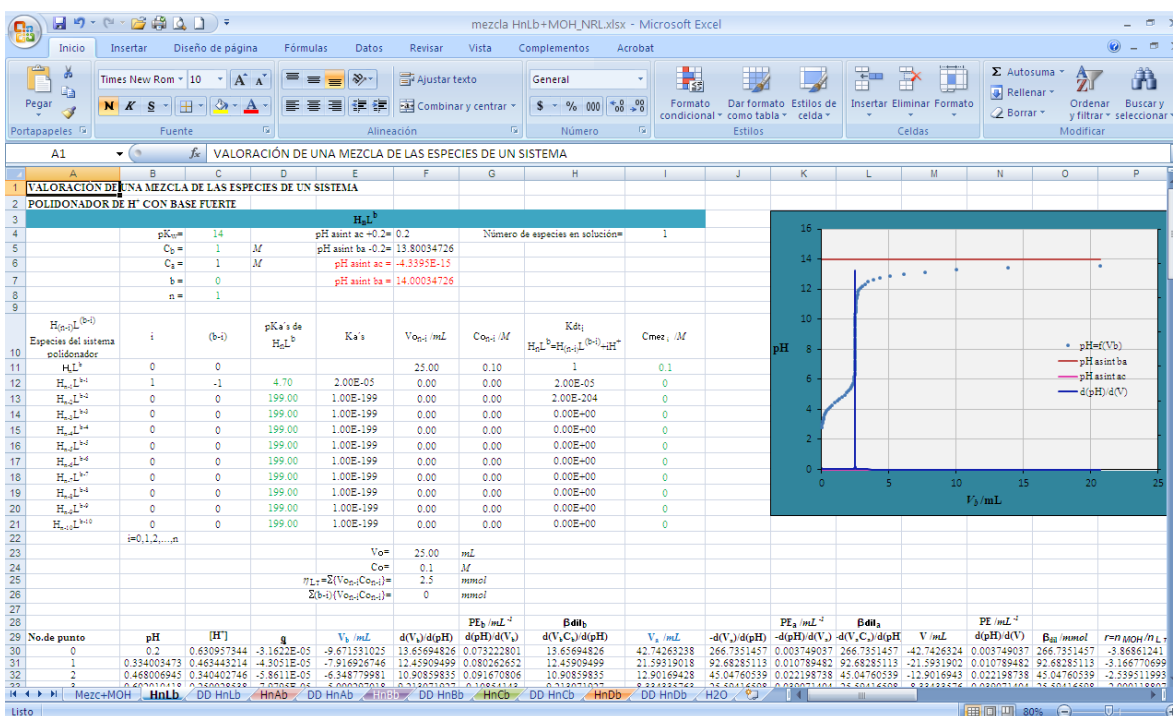


Figura A.2.1.2. Apariencia de la pantalla de la computadora al abrir la segunda hoja de cálculo del libro “mezcla HnLb+MOH_NRL” llamada HnLb. Esta hoja de cálculo corresponde a la valoración del sistema polidoadador H_nL^b .

A.2.2 Agregando ácido fuerte, HX

El libro llamado “mezcla HnLb+HX_NRL” contiene doce hojas de cálculo que hacen alusión a la valoración de mezcla de especies de 1 o hasta 5 sistemas polidoadadores (llamados H_nL^b , H_nA^b , H_nB^b , H_nC^b y H_nD^b) que pueden contener hasta 10 protones cada uno agregado ácido fuerte HX. La forma, el uso y el tipo de curvas de esta hoja de cálculo son los mismos que en la hoja “mezcla

HnLb+MOH_NRL”, salvo que en la hoja Mezc+HX se debe introducir el valor de la concentración del ácido fuerte C_a en la celda C6.

La figura A.2.2.1 muestra la imagen de cómo se ve la pantalla de la computadora abriendo el libro de Excel “mezcla HnLb+HX_NRL”.

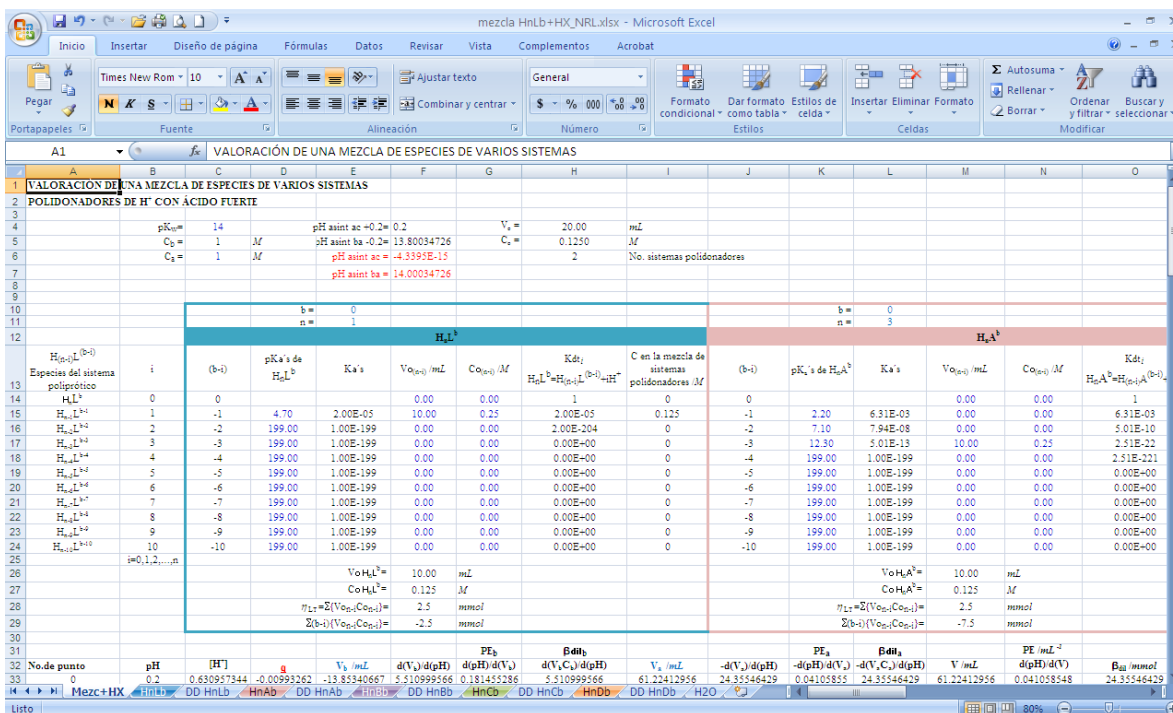


Figura A.2.2.1. Apariencia de la pantalla de la computadora al abrir el libro “mezcla HnLb+HX_NRL”. Se muestra la hoja Mezc+HX la cual hace alusión a la valoración de una mezcla de hasta 5 sistemas polidonadores agregando ácido fuerte de concentración C_a .

A.3 Simulador: Conductimetría

A.3.1 Agregando base fuerte, MOH

El libro llamado “mezcla HnLb+HX_Conductividad_NRL” tiene la misma información que el libro “mezcla HnLb+MOH_NRL”, salvo porque ahora en la hoja Mezc+MOH no se encuentra el cálculo de la eficacia buffer ϵ . También se ha agregado la siguiente información.

Hoja Mezc+MOH:

| | |
|-----------|---|
| H3 | Volumen de agua adicional que se agrega a un sistema acuoso, $V_{\text{adicional}}$ |
| H7 | Valor de la conductividad equivalente límite de H^+ |
| H8 | Valor de la conductividad equivalente límite de Na^+ |
| H9 | Valor de la conductividad equivalente límite de OH^- |
| J7 | Valor absoluto de la carga de H^+ |
| J8 | Valor absoluto de la carga de Na^+ |
| J9 | Valor absoluto de la carga de OH^- |
| J15-J25 | Valor de la $\lambda_{X_i}^{\circ}$ de las especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador H_nL^b |
| K15-K25 | Valor absoluto de la carga de la especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador H_nL^b |
| S15-S25 | Valor de la $\lambda_{X_i}^{\circ}$ de las especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador H_nA^b |
| T15-T25 | Valor absoluto de la carga de la especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador H_nA^b |
| AB15-AB25 | Valor de la $\lambda_{X_i}^{\circ}$ de las especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador H_nB^b |
| AC15-AC25 | Valor absoluto de la carga de la especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador H_nB^b |
| AK15-AK25 | Valor de la $\lambda_{X_i}^{\circ}$ de las especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador H_nC^b |
| AL15-AL25 | Valor absoluto de la carga de la especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador H_nC^b |
| AT15-AT25 | Valor de la $\lambda_{X_i}^{\circ}$ de las especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador H_nD^b |
| AU15-AU25 | Valor absoluto de la carga de la especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador H_nD^b |
| P34-P134 | Cálculo de la conductividad, κ |
| Q34-Q134 | Cálculo de la conductividad corregida, κ_{corr} |

La figura A.3.1.1 muestra la pantalla que se observa en Excel al abrir el libro “mezcla HnLb+HX_Conductividad_NRL”.

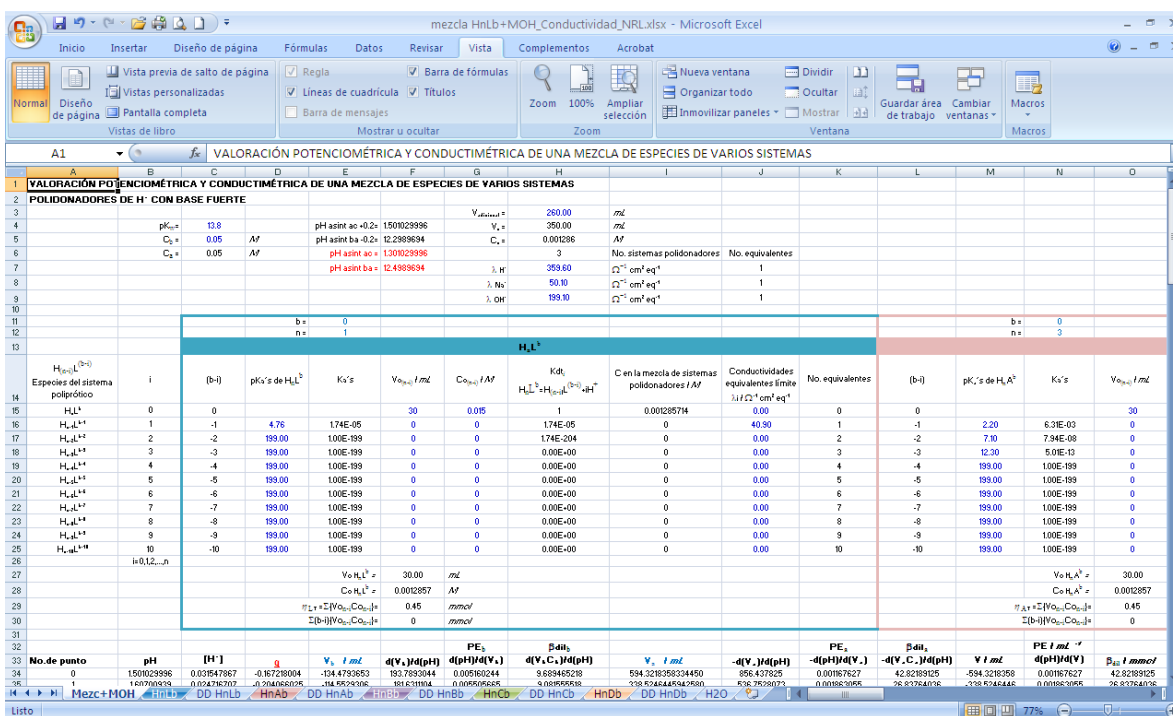


Figura A.3.1.1. Apariencia de la pantalla de la computadora al abrir el libro “mezcla HnLb+MOH_Conductividad_NRL”. Se muestra la hoja Mezc+MOH la cual hace alusión a la valoración potenciométrica y conductimétrica de una mezcla de hasta 5 sistemas polidonadores decapróticos agregando base fuerte de concentración C_b .

Esta primer hoja de cálculo del libro “mezcla HnLb+MOH_Conductividad_NRL” es la única a la que se introducen los datos específicos de un sistema de interés; es decir, esta primera hoja es la única que contiene celdas en color azul correspondientes a datos que se pueden modificar.

En las hojas HnLb, HnAb, HnBb, HnCb y HnDb, se ha agregado, además de lo indicado en el libro “mezcla HnLb+MOH_NRL” respecto a estas hojas, lo siguiente.

- J11-J21 Valor de la conductividad equivalente límite de las especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidonador correspondiente
- J22 Valor de la conductividad equivalente límite de H^+
- J23 Valor de la conductividad equivalente límite de Na^+
- J24 Valor de la conductividad equivalente límite de OH^-

- K15-K25 Valor absoluto de la carga de la especies iónicas $H_{(n-i)}L^{(b-i)}$ del sistema polidoador correspondiente
- K22 Valor absoluto de la carga de H^+
- K23 Valor absoluto de la carga de Na^+
- K24 Valor absoluto de la carga de OH^-

La hoja llamada H2O (última) corresponde a la valoración del agua como tal, considerando también los mismos valores de pK_w y de C_b (celdas C4 y C5) que los empleados en la valoración de la mezcla de ácidos (Hoja Mezc+MOH, celdas C4 y C5); también se debe considerar el mismo volumen inicial V_o que el usado en la mezcla de ácidos.

Para dar un ejemplo de cómo se ve la pantalla al abrir la hoja de uno de los ácidos polidoadores en cuestión, se muestra la hoja HnLb en la figura A.3.1.2.

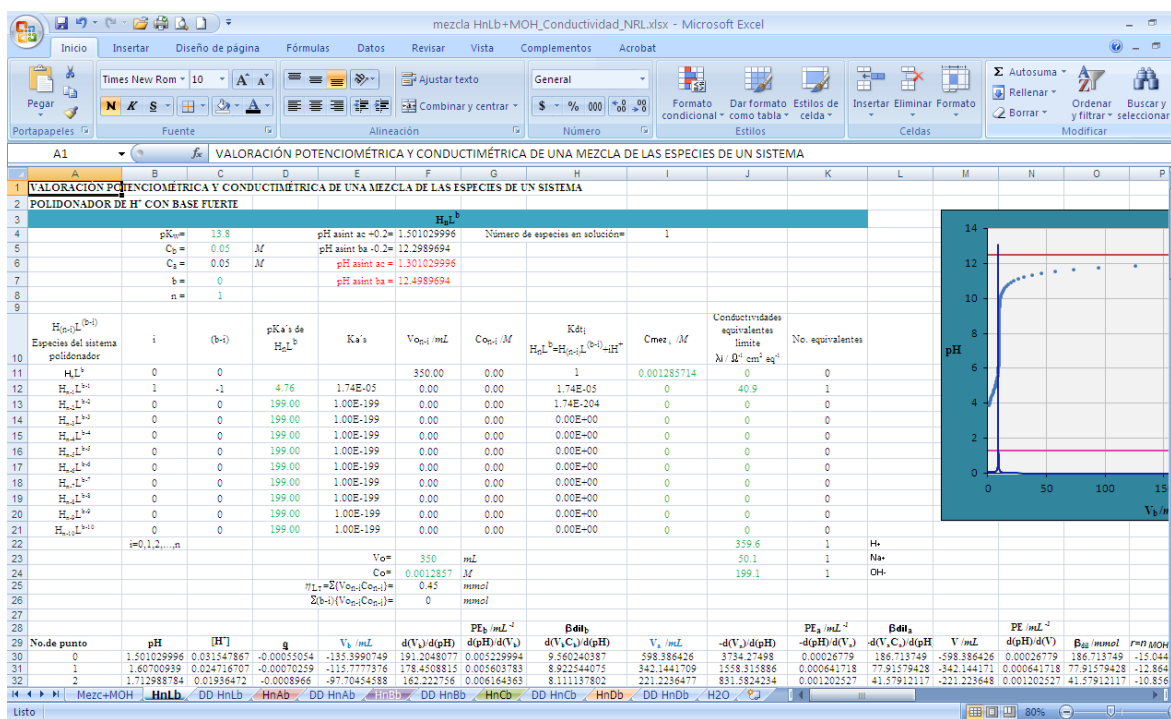


Figura A.3.1.2. Apariencia de la pantalla de la computadora al abrir la segunda hoja de cálculo del libro “mezcla HnLb+MOH_Conductividad_NRL” llamada HnLb. Esta hoja de cálculo corresponde a la valoración del sistema polidoador H_nL^b.

A.3.2 Agregando ácido fuerte, HX

El libro llamado “mezcla HnLb+HX_Conductividad_NRL” contiene doce hojas de cálculo que hacen alusión a la valoración de mezcla de especies de 1 o hasta 5 sistemas polidadores (llamados H_nL^b , H_nA^b , H_nB^b , H_nC^b y H_nD^b) que pueden contener hasta 10 protones cada uno, agregado ácido fuerte HX. La forma, el uso y el tipo de curvas de esta hoja de cálculo son los mismos que en la hoja “mezcla HnLb+MOH_Conductividad_NRL”, salvo que en la hoja Mezc+HX se debe introducir el valor de la concentración del ácido fuerte C_a en la celda C6.

La figura A.3.2.1 muestra la imagen de cómo se ve la pantalla de la computadora abriendo el libro de Excel “mezcla HnLb+HX_Conductividad_NRL”.

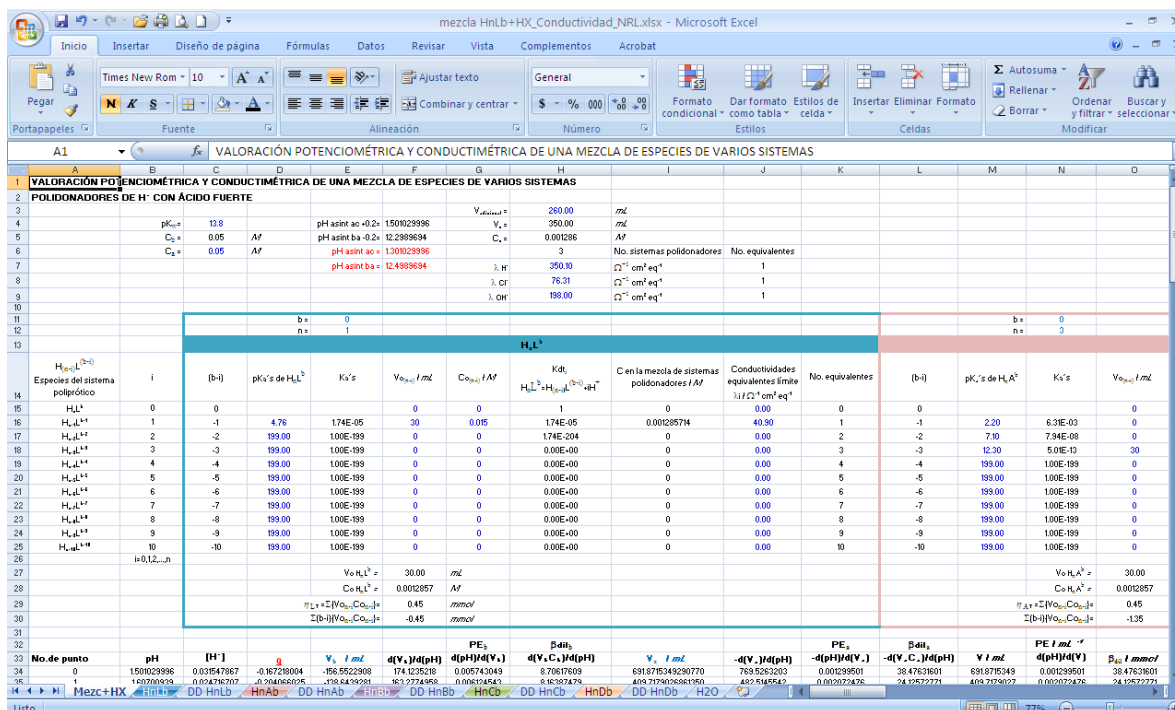


Figura A.3.2.1. Apariencia de la pantalla de la computadora al abrir el libro “mezcla HnLb+HX_Conductividad_NRL”. Se muestra la hoja Mezc+HX la cual hace alusión a la valoración de una mezcla de hasta 5 sistemas polidadores que podrían ser hasta decapróticos agregando ácido fuerte de concentración C_a .

A.4 Simulador: modelo termodinámico para estudiar mezclas de especies de un sistema polidonador bajo condiciones de saturación

A.4.1 Agregando base fuerte, MOH

El libro llamado “HnLb+MOH_esp insoluble_NRL”, se muestra en la figura A.4.1.1, contiene la misma información que el libro HnLb+MOH_NRL más lo siguiente:

| | |
|----------|---|
| I4 | Valor de la constante de solubilidad intrínseca o molecular, K_s , de la especie neutra $H_aL\downarrow$ del sistema polidonador |
| I5 | Valor del $-\log K_s$ |
| I6 | Valor del Kdt_b |
| I7 | Valor del $-\log Kdt_b$ |
| J11-J21 | Valor de las constantes de los equilibrios de solubilidad |
| Q30-Q130 | Concentración total del componente L con dilución |
| R30-R130 | Cálculo de la solubilidad de la especie neutra del sistema polidonador, $S_{H_aL\downarrow}$ |
| S30-S130 | Restricción para saber si hay o no precipitado, el número 0 significa que no existe el precipitado, el número 1 significa lo contrario. Considerando que si $S_{H_aL\downarrow} < [L]_T$ dil existe el precipitado. |
| T30-T130 | Valor del $-\log$ de la concentración total de L con dilución |
| U30-U130 | Valor del $-\log$ de la solubilidad $S_{H_aL\downarrow}$ |
| S30-S130 | Restricción para saber si hay o no precipitado, el número 0 significa que no existe el precipitado, el número 1 significa lo contrario. Considerando que si $-\log S_{H_aL\downarrow} < -\log [L]_T$ no existe el precipitado |

De la columna W a la AI, en las filas de 30 a 130, se encuentran cálculos bajo condiciones saturadas de V_b , dV_b/dpH , dpH/dV_b , β_{dil_b} , V_a , dV_a/dpH , dpH/dV_a , β_{dil_a} , V , dpH/dV , β_{dil} , r y $[L]_T$ dil.

| | |
|------------|--|
| AE30-AE130 | Se combinan los valores de V_b y V_a de tal manera que se puedan graficar los valores positivos de V_b . |
|------------|--|

- AF30-AF130 Se combinan los valores de dpH/dV_b y dpH/dV_a de tal manera que se puedan graficar los valores positivos de dpH/dV_b
- AG30-AG130 Se combinan los valores de β_{dil_b} y β_{dil_a} de tal manera que se puedan graficar los valores positivos de β_{dil_b}

De la columna AJ a la AN, en las filas de 30 a 130, se encuentran combinados los cálculos bajo condiciones no saturadas y saturadas de V , dpH/dV_b , β_{dil} , r y $[L]_{T dil}$ respectivamente. Es decir, cuando la solución no está saturada, los cálculos que se retoman en esta matriz, son los que se encuentran antes de la columna Q, líneas 30 a 130. Mientras que, cuando existe el precipitado, los cálculos que se retoman para construir las diferentes curvas mostradas en la hoja son los que se encuentran en la matriz W30 a AI130.

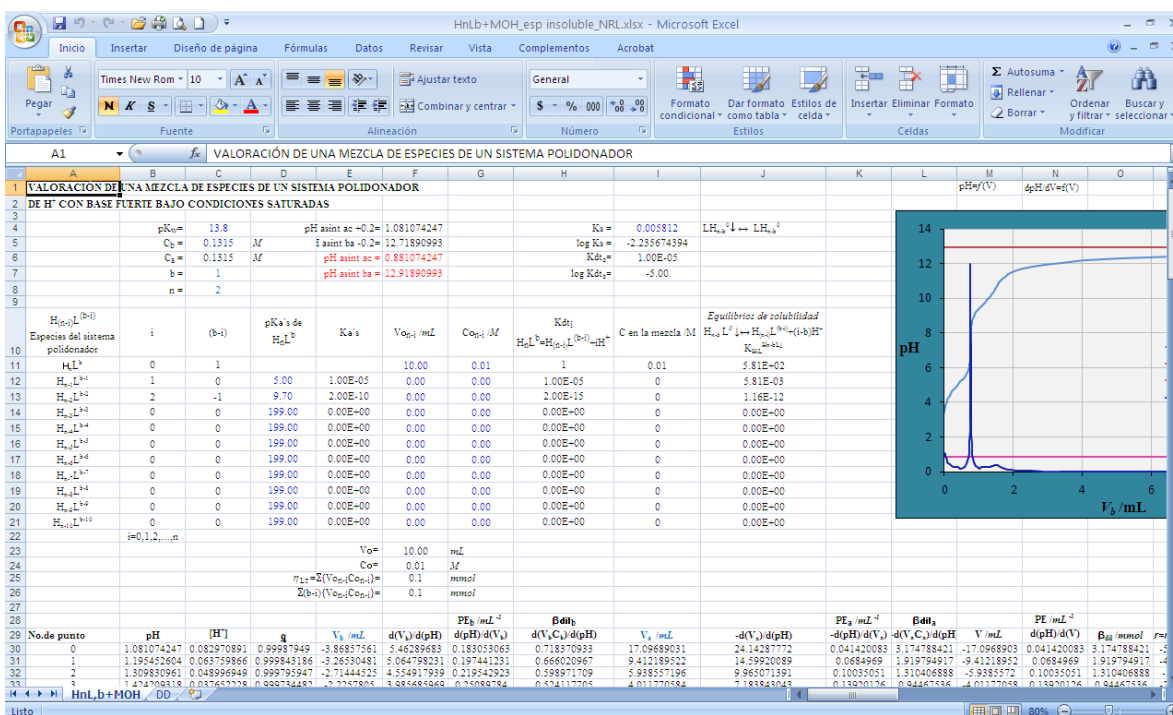


Figura A.4.1.1. Apariencia de la pantalla de la computadora al abrir el libro “HnLb+MOH_esp insoluble_NRL”. Se muestra la hoja Mezc+MOH la cual hace referencia a la valoración de una mezcla de especies de un sistemas polidonador (que podría ser hasta decaprótico) agregando base fuerte de concentración C_b . Se considera que en el momento de la valoración, la solución se satura en la especie neutra. Esta hoja considera los cálculos necesarios cuando existen condiciones de saturación.

A.5 Simulador: modelo termodinámico para estudiar el sistema de Cr(VI) considerando la especie dimérica $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

A.5.1 Agregando base fuerte, MOH

El libro llamado “HnLx,b+MOH_CrVI_NRL” es específico para una valoración de un volumen V_o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de concentración C_o con base fuerte MOH de concentración C_b . Este libro, a diferencia de los mostrados anteriormente, calcula en forma automática la concentración C_b de la base fuerte introduciendo el valor del volumen del punto de equivalencia (V_{PE}) que se desee gastar en la celda correspondiente. La imagen de la pantalla que se observa al abrir este libro se muestra en la figura A.5.1.1, como se puede ver, contiene tres hojas de cálculo. La hoja llamada “(Cr)T sin dil” considera que la concentración total de cromo a lo largo de la valoración no cambia; es decir se hace la aproximación de que $[\text{Cr}']_{\text{T}} \approx 2C_o$, siendo $C_o = [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]_o$. La hoja llamada “(Cr)T sin dil” considera la concentración total de cromo afectada por dilución, es decir $[\text{Cr}']_{\text{T}} = 2V_o C_o / (V_o + V)$. Finalmente, la hoja llamada “Datos” contiene datos de $\log \beta_{xy}$ recopilados en la literatura científica.

La hoja “(Cr)T sin dil” contiene celdas en color azul correspondientes a los datos que se pueden modificar de acuerdo a la valoración que se desee estudiar. A continuación se describen las celdas más relevantes de esta hoja de cálculo.

Las celdas en color azul que contienen datos que se pueden modificar son:

| | |
|-----|---|
| C3 | Valor del pK_w |
| C5 | Volumen inicial de la solución a valorar, V_o |
| C6 | Concentración inicial C_o de la solución a valorar, $C_o = [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]_o$ |
| B10 | Volumen del punto de equivalencia que se desea gastar en la valoración, V_{PE} |
| I5 | Valor de $\log \beta_{11}$ |
| I6 | Valor de $\log \beta_{12}$ |
| I7 | Valor de $\log \beta_{13}$ |

Otras celdas relevantes son:

| | |
|----------|--|
| C4 | Concentración de la base fuerte (reactivo valorante), C_b |
| C7 | Concentración total de cromo de la solución a valorar, $[\text{Cr}']_{\text{T}}$ |
| C8 | Número de moles totales de cromo |
| F24-F224 | Contiene el cálculo de $[\text{CrO}_4^{2-}]$ a los diferentes valores de pH |

- R24-R224 Contiene el cálculo del volumen agregado de base fuerte
- Matriz S24-V224 Cálculo de las fracciones de cantidad o componente de las especies de Cr
- Matriz X24-X224 Cálculo de las fracciones de concentración o especie de las especies de Cr
- AC24-AC224 Cálculo de la relación molar r entre el valorante y el analito
- AE24-AE224 Cálculo de la derivada numérica de la curva de valoración $\Delta pH/\Delta V$
- AF24-AF224 Cálculo en forma numérica de β_{dil} , $(\Delta V/\Delta pH)C_b$

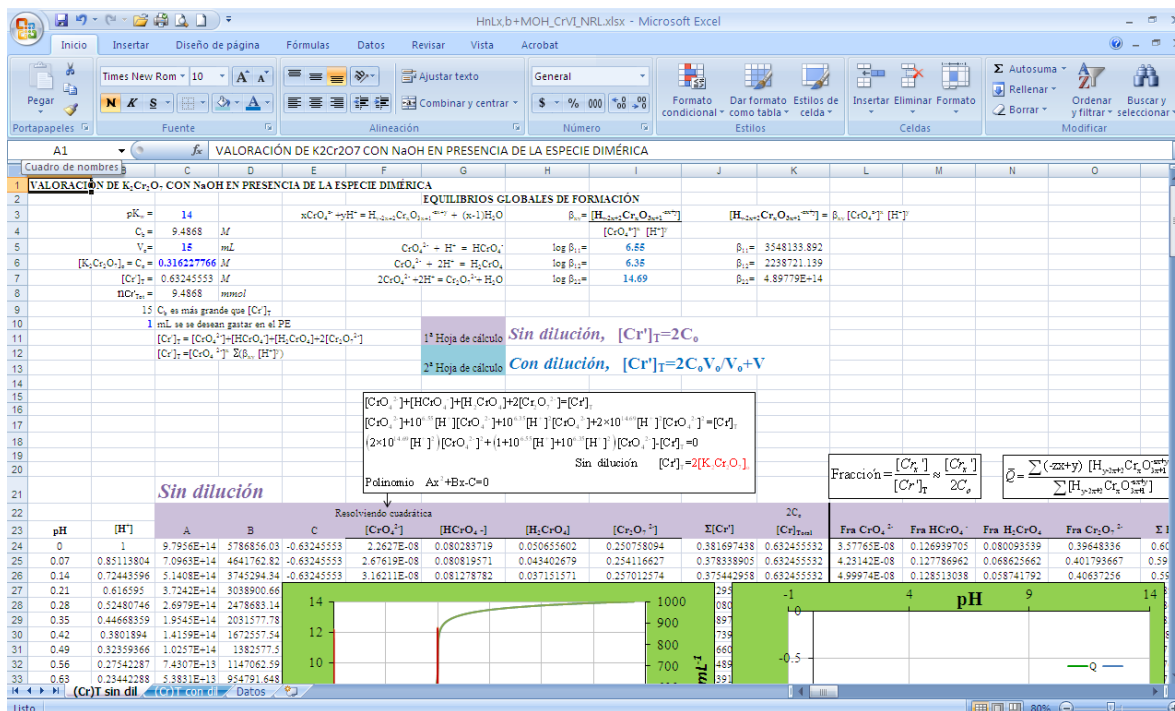


Figura A.5.1.1. Apariencia de la pantalla de la computadora al abrir el libro “HnLx,b+MOH_CrVI_NRL”. La hoja llamada “(Cr)T sin dil” considera que $[Cr]_T = 2C_o$. La segunda hoja de este libro considera construye una serie de curvas (de las que ya se han mencionado a lo largo de este trabajo) considerando que la concentración total de cromo cambia de acuerdo a la dilución; es decir, $[Cr]_T = 2V_o C_o / V_o + V$.

La hoja “(Cr)T con dil” contiene prácticamente la misma información que la hoja “(Cr)T sin dil” sólo que los cálculos involucrados consideran la concentración de cromo total afectada por dilución, $[Cr]_T = 2V_o C_o / V_o + V$. Además, los datos en las celdas de color verde, se retoman automáticamente de la primera hoja. Finalmente, al introducir los datos necesarios en las celdas de color azul de acuerdo a la valoración deseada, se construyen en forma automática los diferentes tipos de curvas que se mencionan en el capítulo 6.

APÉNDICE B

APÉNDICE B. MÉTODO DE GASTON CHARLOT PARA EL ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA

El modelo propuesto a lo largo de este trabajo para estudiar las curvas de valoración, la capacidad buffer, la capacidad buffer con dilución y la eficacia buffer de sistemas acuosos de mezclas de especies de uno o varios sistemas polidadores, tiene gran poder de cálculo en velocidad, y precisión, aunque la complejidad matemática sea demasiado laboriosa; además de que puede ser aplicable a sistemas complejos de hasta n número de protones de un sistema polidador, y mezclas entre ellos. Cuando se habla de cálculos de pH se tiene la falsa impresión de que no hay mucho que decir acerca del tema. Pero cuando se pretende enseñar cómo es que se realizan estos cálculos se encuentra que generalmente los algoritmos utilizados se mecanizan antes de ser conceptualizados y cabalmente comprendidos [94].

Por lo anterior, es necesario conocer al menos un método que describa el comportamiento de los procesos químicos. El método para el estudio de los equilibrios en solución elaborado por Charlot [95], considera los equilibrios químicos como procesos de intercambio de una o de varias partículas. En esta sección se presenta la valoración de ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido cítrico (H_3Cit) con hidróxido de potasio (KOH) para mostrar algunas de las conclusiones más importantes del tratamiento de Charlot para sistemas de dos componentes (L-H) del tipo $H_nL^{(n-a)}/H_{(n-1)}L^{(n-a-1)+}/\dots/H_aL/\dots/HL^{(a-1)}/L^a/H^+$ [33] [34], con la finalidad de que el modelo propuesto no sea una caja negra y se logre comprender lo que sucede químicamente en el sistema durante todo el proceso de la valoración.

B.1 Valoración de una mezcla de ácido fosfórico y fosfato trisódico con hidróxido de potasio

Si se tiene una mezcla formada por 20.0 mL de solución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) y 30.0 mL de solución acuosa de fosfato trisódico (Na_3PO_4) con hidróxido de potasio (KOH) 0.1108 M, se obtiene la curva de valoración que se muestra en la figura B.1.1, con un titulador automático (ver esquema de la valoración en la figura B.1.2).

Los datos requeridos para estudiar este sistema de valoración son, H_3PO_4 : $pK_{a1}=2.1$, $pK_{a2}=7.2$, $pK_{a3}=12.3$. El hidróxido de potasio es un electrolito fuerte. El intervalo de vire de color del verde de

bromocresol es $3.8 \leq \text{pH} \leq 5.4$ (azul). El intervalo de vire de color de la timolftaleína es $9.3 \leq \text{pH} \leq 10.5$ (azul).

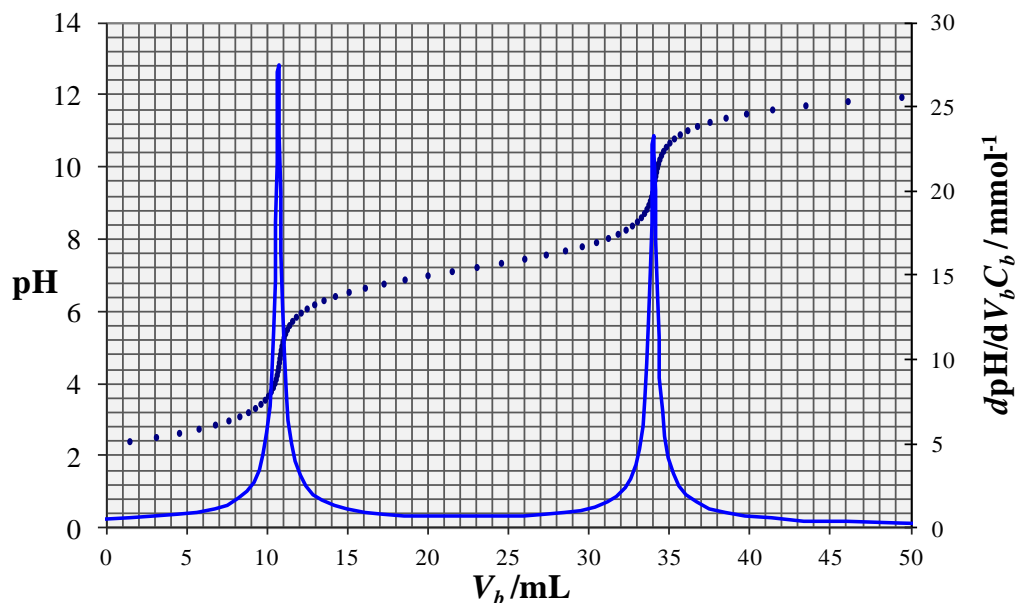


Figura B.1.1. Valoración de 20.0 mL de solución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) y 30.0 mL de solución acuosa de fosfato trisódico (Na_3PO_4) con hidróxido de potasio (KOH) 0.1108 M.

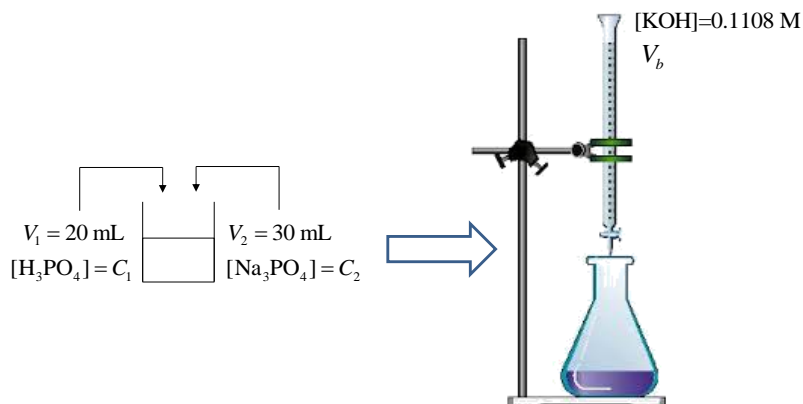
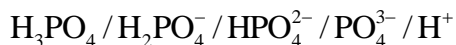


Figura B.1.2. Esquema de la valoración de H_3PO_4 y Na_3PO_4 con KOH.

De acuerdo al método de Charlot, para entender y analizar lo que ocurre en todo el proceso de valoración, se debe abordar una serie de pasos como los que se muestran a continuación.

B.1.1 Naturaleza del sistema polidonador y su representación

Se analiza la naturaleza del sistema polidonador y se define el sistema polidonador. En este caso, el H_3PO_4 es un sistema tridonador de protones, y se representa como sigue



donde

H_3PO_4 es el polidonador de protones H^+

H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} son los anfolitos del sistema

PO_4^{3-} es el polirreceptor de protones, H^+

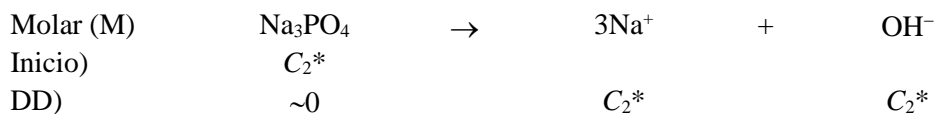
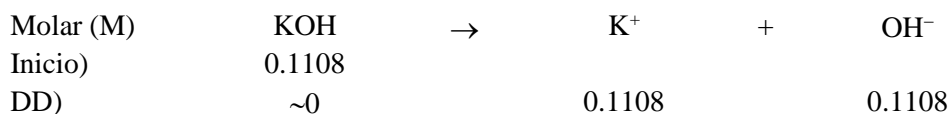
H^+ es la partícula que se intercambia en las reacciones químicas

B.1.2 Efecto de dilución

Se determinan las concentraciones con efecto de dilución (en la mezcla), es decir, cuando hay una mezcla de especies con volúmenes y concentraciones iniciales conocidos, o si simplemente se agrega agua a un sistema, por lo que se calculan las nuevas concentraciones en el volumen total del sistema a valorar. En el ejemplo abordado, no es posible calcular las concentraciones en la mezcla ya que mediante la curva de valoración, éstas se determinan como se verá más adelante.

B.1.3 Se analiza la presencia de electrolitos fuertes en la bureta y en el matraz

En este caso, en la bureta se tiene un electrolito fuerte, el KOH; y en el matraz o vaso de precipitados donde se encuentra el analito, el Na_3PO_4 es también un electrolito fuerte. Llevando a cabo la disociación completa de ambos electrolitos, se tiene.

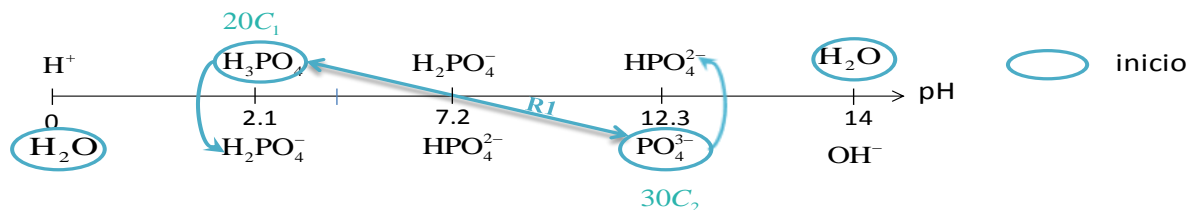


DD=Después de la Disociación. C_2^* es la concentración del Na_3PO_4 en la mezcla.

B.1.4 Escala de predicción de reacciones y esquema reaccional

La escala de predicción de reacciones para esta valoración, se muestra por etapas para evitar conglomeración en ella. Desde la mezcla inicial, existe una reacción previa entre el H_3PO_4 y el Na_3PO_4 (R1), esta reacción se muestra en la siguiente escala de predicción de reacciones.

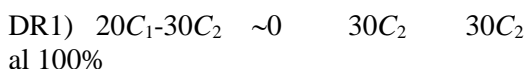
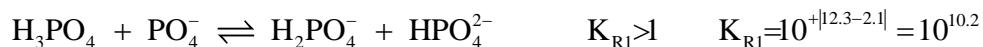
mmol



La curva obtenida (figura B.1.1) muestra que el pH inicial de la mezcla es bastante ácido, lo que implica que el estado de equilibrio inicial debe tener una mezcla de H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$ fundamentalmente, con $[H_2PO_4^-] > [H_3PO_4]$ porque el $pH_{inicial} \approx 2.3$, valor que es mayor a $pK_{a1} = 2.1$ (de acuerdo con el diagrama de zonas de predominio lineal). Por lo tanto, $20C_1 \gg 30C_2$ al parecer. Así, la reacción inicial (R1) entre H_3PO_4 y Na_3PO_4 es la que se muestra en la ecuación (B.1.1), esta reacción se debe hacer reaccionar al 100% hasta llegar a la primera mezcla de interacción.

R1:

mmol

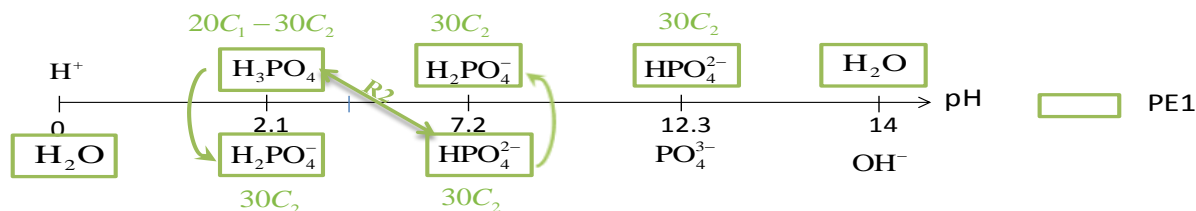


DD=Después de la Disociación. DR al 100%=Después de la Reacción al hacerla avanzar al 100%.

La nueva escala de predicción de reacciones es,

DR1:

mmol

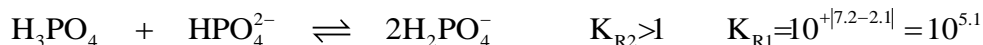


PE=Punto de Equivalencia.

Por lo que se discutió anteriormente, de acuerdo al pH inicial, el reactivo limitante en esta segunda reacción debe ser HPO_4^{2-} . Por lo tanto, la segunda reacción (R2) haciéndola avanzar al 100%, es

R2:

mmol



$$\text{DR1)} \quad 20C_1 - 30C_2 \quad 30C_2 \quad 30C_2 \quad (B.1.2)$$

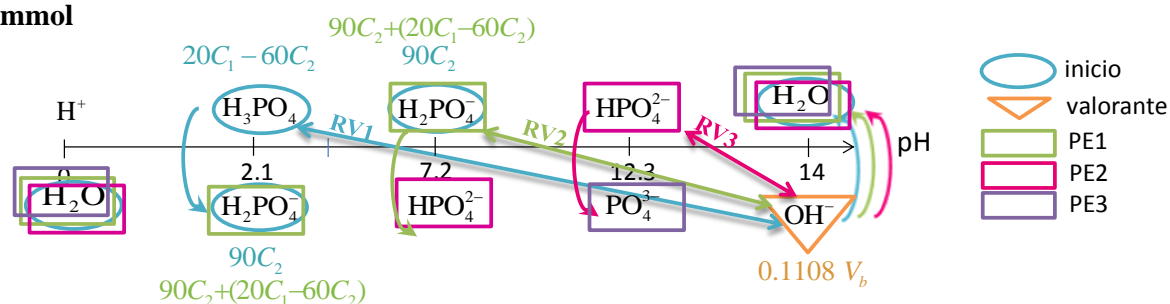
$$\text{Reacc)} \quad 30C_2 \quad 30C_2$$

$$\text{DR2)} \quad \frac{20C_1 - 30C_2 - 30C_2}{20C_1 - 60C_2} \sim 0 \quad \frac{30C_2 + 2(30C_2)}{90C_2}$$

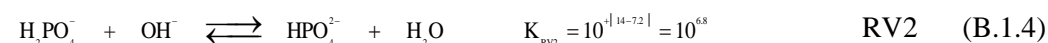
Después de la reacción 2, se genera una mezcla de interacción ($\log K < 0$), por lo que ya es posible escribir una nueva escala de predicción de reacciones para toda la valoración. Esta escala es la siguiente,

DR2:

mmol



En escala existen cuatro equilibrios independientes: 1 el de la autoprotólisis del agua y 3 del sistema tridonor. Teóricamente hay tres reacciones de valoración, de las cuales sólo la primera y segunda reacciones de valoración son cuantitativas (RV1 y RV2), con constantes de equilibrio son grandes ($K_{RV1} = 10^{+|14.0-2.1|} = 10^{11.9}$ y $K_{RV2} = 10^{+|14.0-7.2|} = 10^{6.8}$), por lo que sus puntos de equivalencia si pueden detectarse. Mientras que la RV3 es poco cuantitativa, y tiene una constante de equilibrio de $K_{RV3} = 10^{+|14.0-12.3|} = 10^{1.7}$.



La escala de predicción de reacciones del proceso de valoración, puede representarse en un esquema reaccional como el que se muestra en la figura B.1.4.1. Cabe mencionar que el método de Charlot no considera el esquema reaccional pero en este trabajo se implementa ya que sintetiza las reacciones de valoración que ocurre durante la valoración, así como los equilibrios representativos en puntos relevantes.

| Esquema Reaccional | | |
|---------------------------|--|--|
| mmol | RV | Equilibrios representativos en puntos relevantes |
| inicio | | $H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \quad K_1 = 10^{-2.1}$ $20C_1-60C_2$ |
| RV1 inicio) se agr) | $H_3PO_4 + OH^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_2O \quad K_{RV1} = 10^{11.9}$ $20C_1-60C_2 \quad 90C_2$ $0.1108V_{PE1}$ | |
| PE1 | $20C_1-60C_2=0.1108V_{PE1}$ | $2H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + HPO_4^{2-} \quad K_{dism I} = 10^{-5.1}$ $90C_2+(20C_1-60C_2)$ |
| RV2 inicio) se agr) | $H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O \quad K_{RV2} = 10^{6.8}$ $90C_2+(20C_1-60C_2)$ $30C_2+20C_1$ $0.1108V'_{PE2}$ | |
| PE2 | $30C_2+20C_1=0.1108V'_{PE2} \quad V'_{PE2} = V_{PE2} - V_{PE1}$ | $2HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO_4^- + PO_4^{3-} \quad K_{dism II} = 10^{-5.1}$ $30C_2+20C_1$ |
| RV3 inicio) se agr) | $HPO_4^{2-} + OH^- \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_2O \quad K_{RV3} = 10^{1.7}$ $30C_2+20C_1$ $0.1108V''_{PE3}$ | |
| PE3 | $30C_2+20C_1=0.1108V''_{PE3} \quad V''_{PE3} = V_{PE3} - V_{PE2}$ | $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \quad K_B = 10^{-1.7}$ $30C_2+20C_1$ |

Figura B.1.4.1. Esquema reaccional para la valoración de 20.0 mL de solución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) y 30.0 mL de solución acuosa de fosfato trisódico (Na_3PO_4) con hidróxido de potasio (KOH) 0.1108 M. El subíndice b en V_b se ha omitido. RV1=Primer reacción de valoración, PE1=Primer punto de equivalencia, RV2=Segunda reacción de valoración, PE2=Segundo punto de equivalencia, RV3=Tercera reacción de valoración, PE3=Tercer punto de equivalencia.

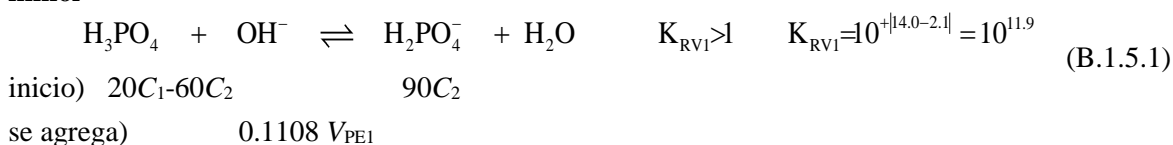
B.1.5 Determinación de las concentraciones de ácido fosfórico y de fosfato trisódico en las soluciones originales

Para determinar las concentraciones de ácido fosfórico y de fosfato trisódico en las soluciones originales de donde se tomaron las alícuotas, se deben considerar los volúmenes de los puntos de equivalencia. El volumen del primer máximo en la curva de la primera derivada es 10.7 mL y el volumen del segundo máximo en dicha curva es 34.0 mL.

Para llegar al primer punto de equivalencia (PE1), se debe tomar en cuenta la primera reacción de valoración (RV1),

RV1:

mmol



Por lo tanto, en el PE1 se tiene

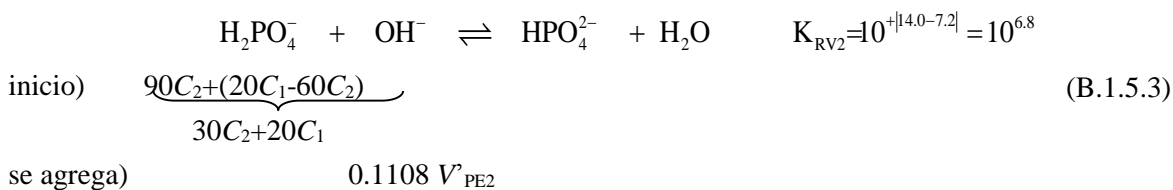
$$\begin{aligned} 20C_1 - 60C_2 &= 0.1108 V_{\text{PE1}} \\ 20C_1 - 60C_2 &= 0.1108 (10.7\text{mL}) \\ 20C_1 - 60C_2 &= 1.18556 \text{ mmol} \end{aligned} \quad (\text{B.1.5.2})$$

Ahora bien, en el PE1 comenzaría la RV2 (si la RV2 es cuantitativa, lo que debe ser así por la forma de la curva):

$$\begin{aligned} V'_{\text{PE2}} &= V_{\text{PE2}} - V_{\text{PE1}} \\ V'_{\text{PE2}} &= 34.0 \text{ mL} - 10.7 \text{ mL} \\ V'_{\text{PE2}} &= 23.3 \text{ mL} \end{aligned}$$

RV2:

mmol



Por lo tanto, en el PE2 se tiene

$$\begin{aligned}
 20C_1 + 30C_2 + &= 0.1108 V'_{PE2} \\
 20C_1 + 30C_2 + &= 0.1108 (23.3 \text{ mL}) && \text{(B.1.5.4)} \\
 20C_1 + 30C_2 &= 2.58164 \text{ mmol}
 \end{aligned}$$

Así, se tiene el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (C_1 y C_2) siguiente:

$$\begin{aligned}
 20C_1 - 60C_2 &= 1.18556 \text{ mmol} && \text{(retomando ec. B.1.5.2)} \\
 20C_1 + 30C_2 &= 2.58164 \text{ mmol} && \text{(retomando ec. B.1.5.4)}
 \end{aligned}$$

Multiplicando la ecuación (B.1.5.2) por -1:

$$\begin{aligned}
 \cancel{-20C_1} + 60C_2 &= -1.18556 \text{ mmol} && \text{(B.1.5.5)} \\
 \cancel{20C_1} + 30C_2 &= 2.58164 \text{ mmol} && \text{(retomando ec. B.1.5.4)} \\
 \hline
 90C_2 &= 1.39608 \text{ mmol} && \text{(B.1.5.6)} \\
 C_2 &= \frac{1.39608 \text{ mmol}}{90 \text{ mL}}
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, la concentración de Na_3PO_4 en la solución original de donde se tomaron los 30 ml es:

$$[\text{Na}_3\text{PO}_4] = C_2 = 0.015512 \text{ M}$$

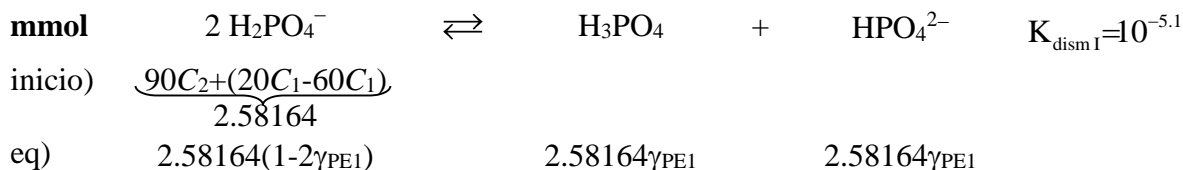
Mientras que la concentración de H_3PO_4 en la solución original de donde se tomaron los 20 ml es:

$$\begin{aligned}
 20C_1 + 30C_2 &= 2.58164 \text{ mmol} && \text{(retomando ec. B.1.5.4)} \\
 20C_1 &= 2.58164 \text{ mmol} - 30C_2 \\
 20C_1 &= 2.58164 \text{ mmol} - 30 \text{ mL}(0.015512 \text{ M}) \\
 C_1 &= \frac{2.58164 \text{ mmol} - 0.46536 \text{ mmol}}{20 \text{ mL}} \\
 [\text{H}_3\text{PO}_4] &= C_1 = 0.105814 \text{ M}
 \end{aligned}$$

B.1.6 Cuantitatividad de cada reacción de valoración de valoración en su punto de equivalencia

La cuantitatividad de cada reacción de valoración de valoración en su punto de equivalencia respectivo, se calcula como sigue.

RV1 Q_{PE1} :



$$\gamma_{PE1} = \frac{\sqrt{K_{\text{dism I}}}}{1 + 2\sqrt{K_{\text{dism I}}}} = \frac{\sqrt{10^{-5.1}}}{1 + 2\sqrt{10^{-5.1}}} = 2.80259 \times 10^{-3}$$

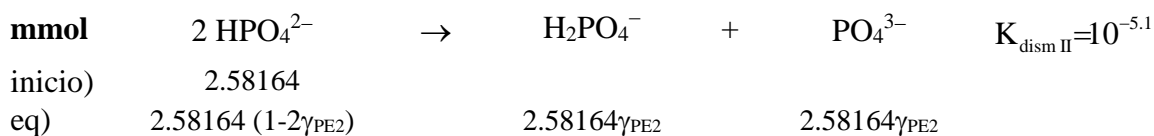
$${}_{RV1}Q_{PE1} = \frac{2.58164 \text{ mmol} - \gamma_{PE1} 2.58164 \text{ mmol}}{2.58164 \text{ mmol}} = 1 - \gamma_{PE1} = 1 - 2.80259 \times 10^{-3}$$

$${}_{RV1}Q_{PE1} = 0.99720$$

$$\% {}_{RV1}Q_{PE1} = 99.72\%$$

La primera reacción de valoración (RV1) tiene un 99.72% de cuantitatividad por lo cual si existe un punto de equivalencia en la gráfica.

RV2 Q_{PE2} :



$$\gamma_{PE2} = \frac{\sqrt{10^{-5.1}}}{1 + 2\sqrt{10^{-5.1}}} = 2.80259 \times 10^{-3}$$

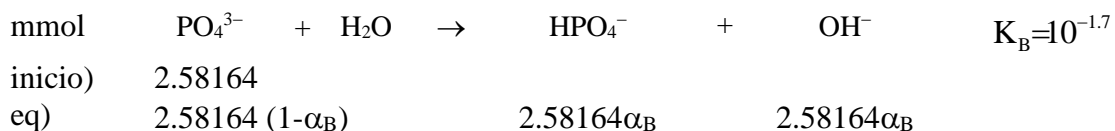
$${}_{RV2}Q_{PE2} = \frac{2.58164 \text{ mmol} - \gamma_{PE2} 2.58164 \text{ mmol}}{2.58164 \text{ mmol}} = 1 - \gamma_{PE2} = 1 - 2.80259 \times 10^{-3}$$

$${}_{RV2}Q_{PE2} = 0.99720$$

$$\% {}_{RV2}Q_{PE2} = 99.72\%$$

La segunda reacción de valoración (RV2) tiene un 99.72% de cuantitatividad por lo que también aparece el segundo punto de equivalencia en la gráfica.

RV3 Q_{PE3} :



$$10^{-1.7} = \frac{(2.58164 \alpha_B)^2}{2.58164(1-\alpha_B)}$$

$$10^{-1.7} = \frac{2.58164 \alpha_B^2}{(1-\alpha_B)}$$

$$10^{-1.7} (1-\alpha_B) = 2.58164 \alpha_B^2$$

$$10^{-1.7} - 10^{-1.7} \alpha_B = 2.58164 \alpha_B^2$$

$$2.58164 \alpha_B^2 + 10^{-1.7} \alpha_B - 10^{-1.7} = 0$$

$$\alpha_B = \frac{-10^{-1.7} + \sqrt{(10^{-1.7})^2 - 4(2.58164)(-10^{-1.7})}}{2(2.58164)}$$

$$\alpha_B = 0.08413$$

$${}_{RV3}Q_{PE3} = \frac{2.58164 \text{ mmol} - \alpha_B 2.58164 \text{ mmol}}{2.58164 \text{ mmol}} = 1 - \alpha_B = 1 - 0.08413$$

$${}_{RV3}Q_{PE3} = 0.9158$$

$$\% {}_{RV3}Q_{PE3} = 91.58\%$$

Para la tercer reacción de valoración (RV3) se tiene un 91.58% de cuantitatividad, así que el punto (PE3) de equivalencia no se muestra en la gráfica.

B.1.7 Error máximo cometido usando algún indicador coloreado

En el ejemplo anterior, si se desea determinar el error máximo cometido con verde de bromocresol para detectar el primer punto de equivalencia dentro del 2% de error porcentual, se hace lo siguiente.

De acuerdo al gráfico de la figura B.1.7.1, los volúmenes correspondientes a los valores de pH de los extremos del intervalo de vire de color del verde de bromocresol ($3.8 \text{ amarillo} \leq \text{pH} \leq 5.4 \text{ azul}$) son: $V_1 = 10.25 \text{ mL}$ y $V_2 = 11.0 \text{ mL}$.

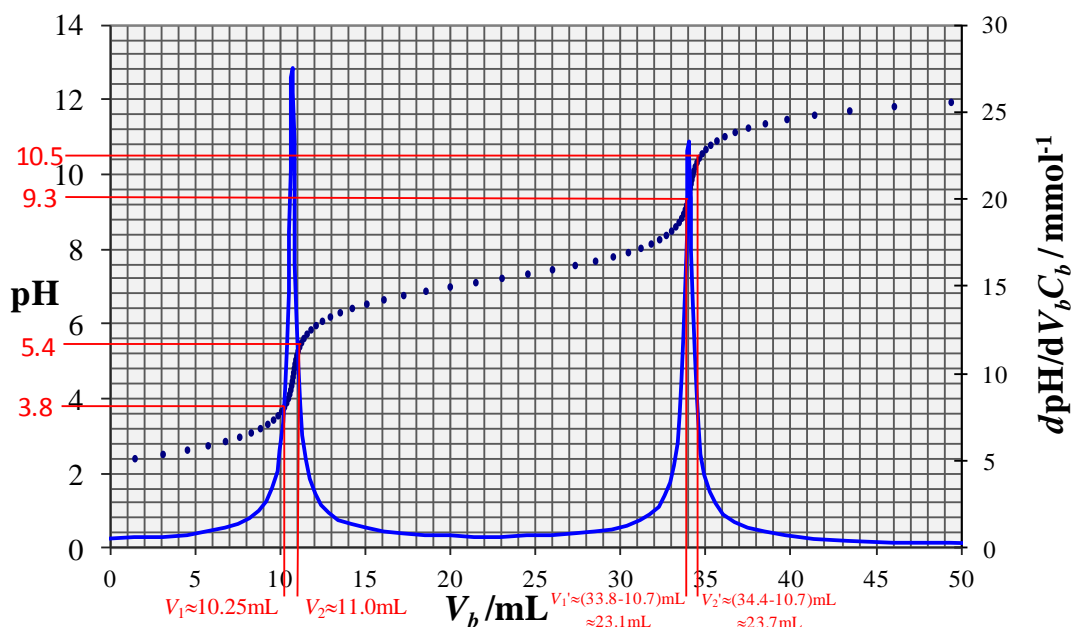


Figura B.1.7.1. Obtención gráfica de los volúmenes correspondientes a los valores de pH de los extremos de los intervalos de vire de verde de bromocresol ($3.8 \text{ amarillo} \leq \text{pH} \leq 5.4 \text{ azul}$) y timolftaleína ($9.3 \text{ incoloro} \leq \text{pH} \leq 10.5 \text{ azul}$), a partir de la valoración de una mezcla formada por 20.0 mL de solución acuosa de H_3PO_4 y 30.0 mL de solución acuosa de Na_3PO_4 con KOH 0.1108 M.

Por lo tanto, el volumen máximo es $V_{\text{max}} = 10.25 \text{ mL}$ (por estar más alejado del V_{PE1}). El porcentaje de error relativo del indicador (PERI) es:

$$\text{PERI} = \left| \frac{V_{\text{PE}} - V_{\text{max}}}{V_{\text{PE}}} \right| \cdot 100\% = \left| \frac{10.7 \text{ mL} - 10.25 \text{ mL}}{10.7 \text{ mL}} \right| \cdot 100\%$$

$$\text{PERI} = 4.21\%$$

De acuerdo a este porcentaje, no es posible utilizar verde de bromocresol para detectar el primer punto de equivalencia, ya que el error que provocaría sería del $4.21\% > 2\%$.

Para detectar el segundo punto de equivalencia utilizando timolftaleína dentro del 2% de error porcentual, se determina el error máximo cometido con este indicador (PERI) de la siguiente manera.

De acuerdo al gráfico de la figura B.1.7.1, los volúmenes correspondientes a los valores de pH de los extremos del intervalo de vire de color de timolftaleína ($9.3 \text{ incoloro} \leq \text{pH} \leq 10.5 \text{ azul}$) son: $V_1' = 23.1 \text{ mL}$ y $V_2' = 23.7 \text{ mL}$.

Así, el volumen máximo es $V_{\text{max}} = 23.7 \text{ mL}$ (por estar más alejado del V_{PE2}). El porcentaje de error relativo del indicador (PERI) es:

$$\text{PERI} = \left| \frac{V'_{\text{PE2}} - V_{\text{max}}}{V'_{\text{PE2}}} \right| \cdot 100\% = \left| \frac{23.3\text{mL} - 23.7\text{mL}}{23.3\text{mL}} \right| \cdot 100\%$$

$$\text{PERI} = 1.72\%$$

Por lo que sí es posible utilizar verde de bromocresol para detectar el segundo punto de equivalencia, ya que el error que provocaría este indicador sería menor al 2%.

B.2 Valoración de ácido cítrico con hidróxido de potasio

20.0 mL de solución acuosa de ácido cítrico (H_3Cit) se llevan a 100 mL con agua desionizada y se valoran con potasa (KOH) 0.1473 M obteniéndose la curva de valoración que se muestran en la figura B.2.1, con un titulador automático (ver esquema de la valoración en la figura B.2.2).

Los datos requeridos para estudiar este sistema de valoración son, H_3Cit : $\text{pK}_{\text{a1}}=3.1$, $\text{pK}_{\text{a2}}=4.8$, $\text{pK}_{\text{a3}}=6.4$. El hidróxido de potasio es un electrolito fuerte. Intervalo de vire de color de la fenolftaleína es $8.3 \text{ (incoloro)} \leq \text{pH} \leq 10.0 \text{ (magenta)}$.

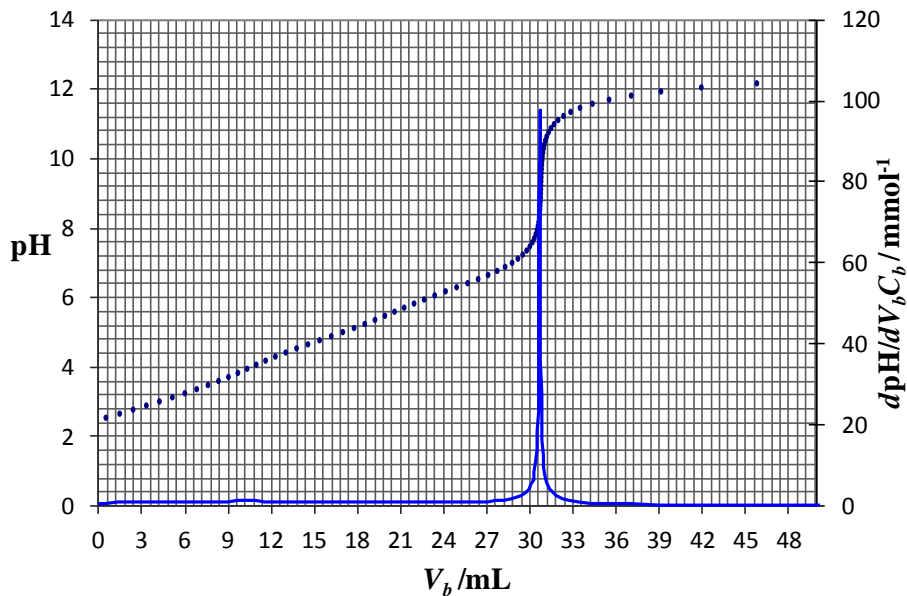


Figura B.2.1. Valoración de 100 mL de ácido cítrico (H_3Cit) con potasa (KOH) 0.1473 M.

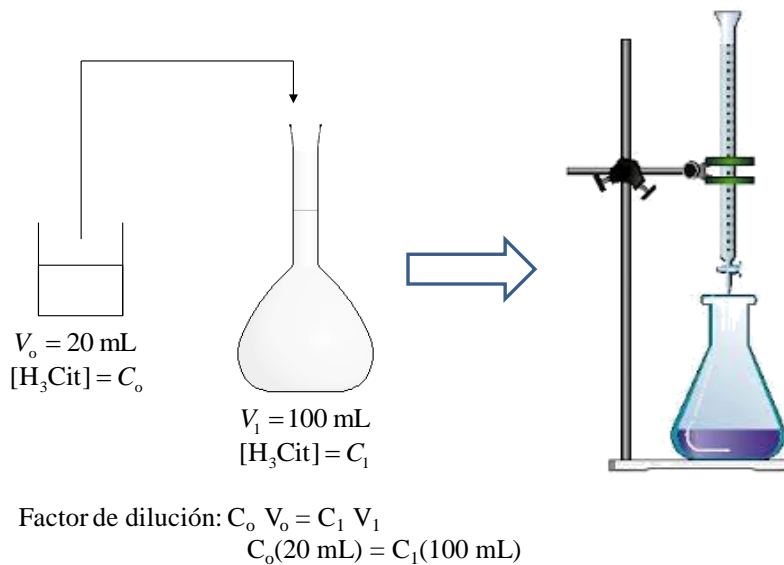


Figura B.2.2. Esquema de la valoración de 100 mL de H_3Cit con KOH 0.1473 M.

Para entender y analizar lo que ocurre en todo el proceso de valoración, se debe abordar una serie de pasos como los que se muestran a continuación.

B.2.1 Naturaleza del sistema polidonador y su representación

Se analiza la naturaleza del sistema polidonador y se define el sistema polidonador. En este caso, el H_3Cit es un sistema tridonador de protones, y se representa con el siguiente conjunto de especies:



donde

H_3Cit es el polidonador de protones, H^+

H_2Cit^- y $HCit^{2-}$ son los anfolitos del sistema

Cit^{3-} es el polirreceptor de protones, H^+

H^+ es la partícula que se intercambia en las reacciones químicas

B.2.2 Efecto de dilución

Se determinan las concentraciones con efecto de dilución, es decir, cuando hay una mezcla de especies con volúmenes y concentraciones iniciales V_o y C_o conocidos, o si se agrega agua al sistema, por lo que se calculan las nuevas concentraciones en el volumen total del sistema a valorar. En el ejemplo abordado, no es posible calcular las concentraciones con efecto de dilución ya que mediante la curva de valoración, éstas se determinarán como se verá en el apartado B.2.5.

B.2.3 Se analiza la presencia de electrolitos fuertes en la bureta y en el matraz

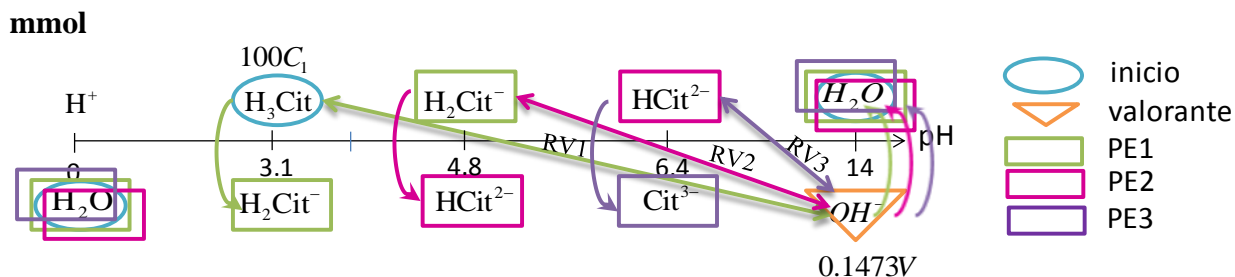
En este caso, sólo en la bureta se tiene un electrolito fuerte, el KOH. Por lo que se llevar a cabo su disociación completa como sigue.

| | | | | | |
|-----------|--------|---|--------|---|--------|
| Molar (M) | KOH | → | K^+ | + | OH^- |
| Inicio) | 0.1473 | | | | |
| DD) | ~0 | | 0.1473 | | 0.1473 |

DD=Después de la Disociación

B.2.4 Escala de predicción de reacciones y esquema reaccional

La escala de predicción de reacciones es:



| Esquema Reaccional | | |
|--------------------|---|---|
| | RV | Equilibrios representativos en puntos relevantes |
| inicio | | $H_3Cit \rightleftharpoons H_2Cit^- + H^+ \quad K_{A1} = 10^{-3.1}$ $100C_1$ |
| RV1 | $H_3Cit + OH^- \rightleftharpoons H_2Cit^- \quad K_{RV1} = 10^{10.9}$ $100C_1 \quad 0.1473V$ | |
| PE1 | $100C_1 = 0.1473V_{PE1}$ | $2H_2Cit^- \rightleftharpoons H_3Cit + HCit^{2-} \quad K_{dism I} = 10^{-1.7}$ $100C_1$ |
| RV2 | $H_2Cit^- + OH^- \rightleftharpoons HCit^{2-} \quad K_{RV2} = 10^{9.2}$ $100C_1 \quad 0.1473V'_{PE2}$ | |
| PE2 | $100C_1 = 0.1473V'_{PE2} \quad V'_{PE2} = V_{PE2} - V_{PE1}$ | $2HCit^{2-} \rightleftharpoons H_2Cit^- + Cit^{3-} \quad K_{dism II} = 10^{-1.6}$ $100C_1$ |
| RV3 | $HCit^{2-} + OH^- \rightleftharpoons Cit^{3-} \quad K_{RV3} = 10^{7.6}$ $100C_1 \quad 0.1473V''_{PE3}$ | |
| PE3 | $100C_1 = 0.1473V''_{PE3} \quad V''_{PE3} = V_{PE3} - V_{PE2}$ | $Cit^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HCit^{2-} + OH^- \quad K_B = 10^{-7.6}$ $100C_1$ |

Figura B.2.4.1. Esquema reaccional para la valoración de 20.0 de solución acuosa de H₃Cit llevados a 100 mL con agua desionizada con KOH 0.1473 M. El subíndice *b* en *V_b* se ha omitido. RV1=Primer reacción de valoración, PE1=Primer punto de equivalencia, RV2=Segunda reacción de valoración, PE2=Segundo punto de equivalencia, RV3=Tercera reacción de valoración, PE3=Tercer punto de equivalencia.

De acuerdo a la escala de predicción de reacciones, existen tres puntos de equivalencia correspondientes a cada una de las reacciones de valoración de este ácido triprótico. El único punto que se observa en la gráfica corresponde al tercer punto de equivalencia correspondiente a la 3RV,

ya que el valor de pH para este punto de equivalencia está por arriba del valor de pK_{a3} . Lo que indica que la primer y segunda reacción de valoración (RV1 y RV2 respectivamente), son poco cuantitativas.



La escala de pH anterior, puede representarse en el siguiente esquema reaccional (Figura B.2.4.1), el cual, como ya se explicó en el apartado B.1.4, no está considerado en el método de Charlot.

B.2.5 Determinación de las concentraciones de ácido cítrico en la solución original

Para determinar las concentraciones de ácido cítrico en la solución original (alícuota de 20.0 mL), se considera que el volumen del máximo que se observa en la curva de la primera derivada es (30.70±0.10) mL.

Como el volumen que se muestra en la gráfica es el volumen del tercer punto de equivalencia, entonces la concentración C_1 (correspondiente a los 100 mL de solución de H_3Cit) es:

$$100 C_1 = 0.1473 V_{PE1}$$

$$100 C_1 = 0.1473 V'_{PE2}; \quad V'_{PE2} = V_{PE2} - V_{PE1}$$

$$100 C_1 = 0.1473 V''_{PE3}; \quad V''_{PE3} = V_{PE3} - V_{PE2}; \text{ entonces } V_{PE3} = 30.70 \text{ mL}$$

Como el volumen de cada punto de equivalencia es igual en todos los casos ($V_{PE1} = V'_{PE2} = V''_{PE3} = V_{PE}$), entonces:

$$V_{PE} \approx (30.70 / 3) \text{ mL} \approx 10.23 \text{ mL}$$

Así, la concentración C_1 será:

$$C_1 = \frac{(0.1473M)(10.23 \text{ mL})}{100\text{mL}} = 0.0150M$$

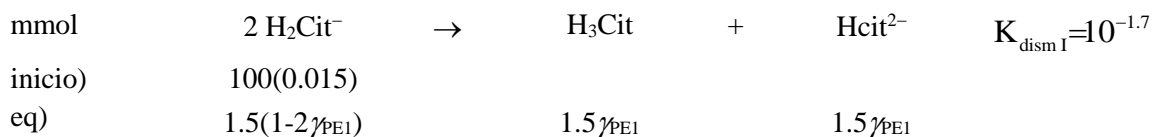
Finalmente, como la concentración de la solución anterior proviene de una dilución, entonces la concentración C_0 de la solución original, es decir de los 20 mL solución de ácido cítrico, es:

$$C_0 = \frac{(0.015M)(100 \text{ mL})}{20\text{mL}} = 0.0753M$$

B.2.6 Cuantitatividad de cada reacción de valoración de valoración en su punto de equivalencia

La cuantitatividad de cada reacción de valoración de valoración en su punto de equivalencia respectivo, se calcula como sigue.

RV1 Q_{PE1} :



$$\gamma_{PE1} = \frac{\sqrt{K_{dism I}}}{1 + 2\sqrt{K_{dism I}}} = \frac{\sqrt{10^{-1.7}}}{1 + 2\sqrt{10^{-1.7}}} = 0.1101$$

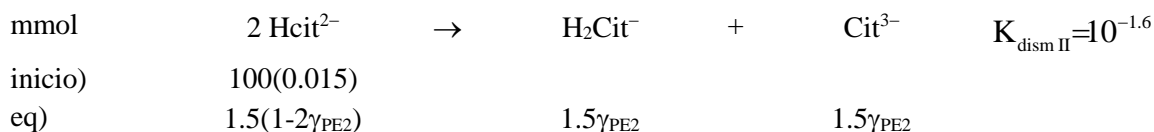
$$RV1 Q_{PE1} = \frac{V_0 C_0 - \gamma_{PE1} V_0 C_0}{V_0 C_0} = 1 - \gamma_{PE1} = 1 - 0.1101$$

$$RV1 Q_{PE1} = 0.8899$$

$$\% RV1 Q_{PE1} = 88.99\%$$

La primera reacción de valoración (RV1) tiene un 88.99% de cuantitatividad por lo cual no existe un punto de equivalencia en la gráfica.

RV2 Q_{PE2} :



$$\gamma_{PE2} = \frac{\sqrt{10^{-1.6}}}{1 + 2\sqrt{10^{-1.6}}} = 0.1203$$

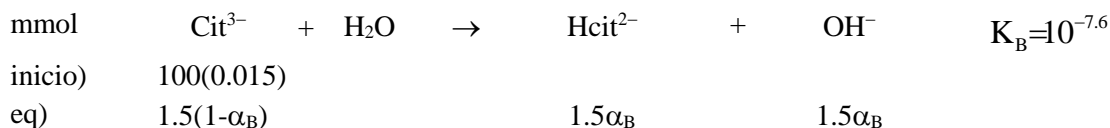
$$RV2 Q_{PE2} = \frac{V_0 C_0 - \gamma_{PE2} V_0 C_0}{V_0 C_0} = 1 - \gamma_{PE2} = 1 - 0.1203$$

$$RV2 Q_{PE2} = 0.8797$$

$$\% RV2 Q_{PE2} = 87.97\%$$

La segunda reacción de valoración (RV2) tiene un 87.97% de cuantitatividad por lo que tampoco aparece el segundo punto de equivalencia en la gráfica.

RV3 Q_{PE3} :



$$10^{-7.6} = \frac{(1.5 \alpha_B)^2}{1.5(1-\alpha_B)}$$

$$\frac{K_B}{C_1} = \frac{10^{-7.6}}{0.015} \approx 10^{-5.7} \quad \therefore \text{BASE DÉBIL}$$

Aproximación $\alpha_B \approx 0$

Por lo tanto, en las condiciones de equilibrio es posible hacer la siguiente aproximación:



$$10^{-7.6} = \frac{(1.5 \alpha_B)^2}{1.5} = 1.5 \alpha_B^2$$

$$\alpha_B^2 = \frac{10^{-7.6}}{1.5} ; \quad \alpha_B = \sqrt{\frac{10^{-7.6}}{1.5}} = 1.294 \times 10^{-4}$$

$${}_{RV3} Q_{PE3} = \frac{V_0 C_0 - {}_{PE3} \alpha_B V_0 C_0}{V_0 C_0} = 1 - {}_{PE3} \alpha_B = 1 - 1.294 \times 10^{-4}$$

$${}_{RV3} Q_{PE3} = 0.9999$$

$$\% {}_{RV3} Q_{PE3} = 99.99\%$$

Para la tercer reacción de valoración (RV3) se tiene un 99.99% de cuantitatividad, así que el punto de equivalencia que se muestra en la gráfica corresponde a este tercer punto de equivalencia (PE3).

B.2.7 Error máximo cometido usando algún indicador coloreado

En el ejemplo anterior, si se desea determinar el error máximo cometido con fenolftaleína para detectar el punto de equivalencia visible en la curva, y a su vez, saber si es posible utilizar este indicador para determinar el volumen dentro del 2.5% de error porcentual, se hace lo siguiente.

De acuerdo al gráfico de la figura B.2.7.1, los volúmenes correspondientes a los valores de pH de los extremos del intervalo de vire de color de la fenolftaleína ($8.3 \leq \text{pH} \leq 10.0$ magenta), son: $V_1 = 30.6 \text{ mL}$ y $V_2 = 30.9 \text{ mL}$.

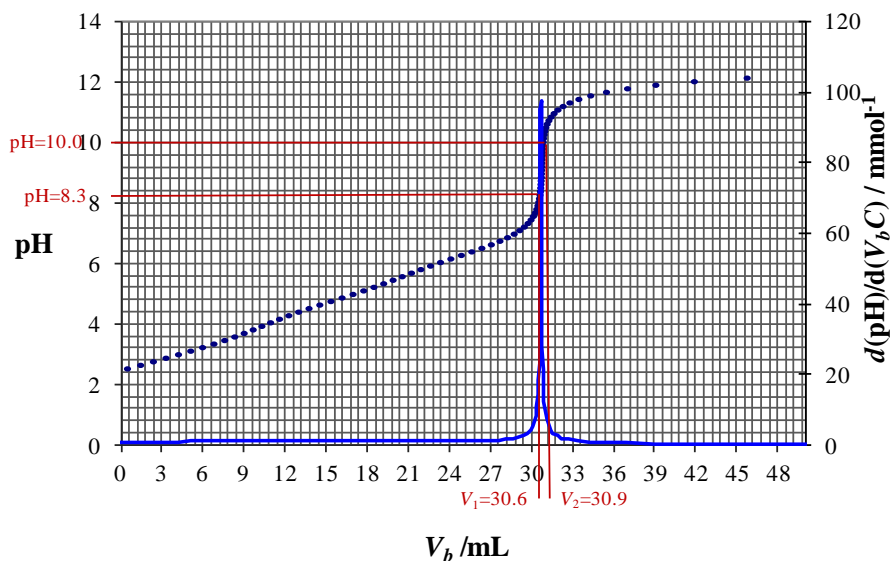


Figura B.2.7.1. Obtención gráfica de los volúmenes correspondientes a los valores de pH de los extremos del intervalo de vire de la fenolftaleína ($8.3 \leq \text{pH} \leq 10.0$ magenta), a partir de la valoración de 100 mL de H_3Cit con KOH 0.1473 M.

Por lo tanto, el volumen máximo es $V_{\text{max}} = 30.9 \text{ mL}$ (por estar más alejado del V_{PE3}). El porcentaje de error relativo del indicador (PERI) es:

$$\text{PERI} = \left| \frac{V_{\text{PE3}} - V_{\text{max}}}{V_{\text{PE3}}} \right| \cdot 100\% = \left| \frac{30.7\text{mL} - 30.9\text{mL}}{30.7\text{mL}} \right| \cdot 100\%$$

$$\text{PERI} = 0.65\%$$

Por lo tanto, sí es posible utilizar fenolftaleína para detectar este punto de equivalencia, ya que el error que provocaría sería menor al 2.5%.

APÉNDICE C

APÉNDICE C. CORRECCIÓN DEL pH EXPERIMENTAL

En todo el trabajo experimental potenciométrico, el equipo se calibró a un punto, usando para ello una solución buffer de pH=7.0. En cada medición, se registraron tanto el pH como la diferencia de potencial $\Delta\mathcal{E}$. Para cada juego de experimentos, se hace una curva de $\Delta\mathcal{E}=f(\text{pH})$, a esta curva se le hace un ajuste de regresión lineal de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta\mathcal{E}=\Delta\mathcal{E}_{(\text{pH}=0)}-2.303\left(\frac{RT}{F}\right)\text{pH} \quad (\text{C.1})$$

Teóricamente, si la medición tuviera el 100% de eficiencia, la pendiente a $T=298.15\text{ K}$ debería ser exactamente igual a -59.16 mV (ya que éste es valor de la pendiente de Nernst $[-2.303(RT/F)]$ a $T=298.15\text{ K}$). Pero experimentalmente esto no es así, por lo que se corrigen los valores de pH, obteniendo valores de pH corregido (pH_{corr}) para obtener los valores que se habrían medido si la temperatura se hubiera impuesto a 298.15 K . Para ello, se calculan los valores de pH_{corr} usando la ecuación [65]:

$$\text{pH}_{\text{corr}} = \text{pH}_{\text{exp}} + \left| \frac{\text{pH}_{\text{cal}} - \text{pH}_{\text{exp}}}{\text{pH}_{\text{cal}}} \right| ef_{\text{celda}} \quad (\text{C.2})$$

Siendo pH_{exp} el pH medido experimentalmente, ef_{celda} un parámetro ajustable (por prueba y error), que tiende a cero conforme la eficiencia del sistema de medición tiende al 100%, en tanto que pH_{cal} representa el pH de calibración, que en este trabajo es de $\text{pH}_{\text{cal}}=7.0$.

Esta ecuación supone que el error cometido en las mediciones por no imponer la temperatura a 298.15 K es un error sistemático proporcional (esto es, conforme el pH se aleja del pH de calibración de 7.0, el error aumenta en forma lineal con la diferencia de valores del pH medido y del pH de calibración).

La corrección se considera completa en la medida que la curva $\Delta\mathcal{E}=f(\text{pH}_{\text{corr}})$ tiene una pendiente igual a -59.16 mV .

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] Baicu, S. C.; Taylor M. J. Acid–base buffering in organ preservation solutions as a function of temperature–New parameters for comparing buffer capacity and efficiency, *Cryobiology*, 2002, 45, 33-48.
- [2] Asuero, G. A. Buffer capacity of a polyprotic acid: First Derivate of the buffer capacity and pKa values of single and overlapping equilibria, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2007, 37, 269-301.
- [3] Rideal, E. K.; Sørensen S. P. L. *J. Chem. Soc.*, 1940, 554-561.
- [4] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. Fundamentos de Química Analítica, 8 ed., Thomson, 2005, México, D. F.
- [5] Ibañez, J. G.; Hernández-Esparza, M.; Doria-Serrano, C.; Fregoso-Infante, A.; Singh, M. M. Environmental Chemistry-Fundamentals, Springer, 2007, Nueva York.
- [6] Van-Slyke, D. D. On the Measurement of Buffer Values and on the Relationship of Buffer Value to the Dissociation Constant of the Buffer and the Concentration and Reaction of the Buffer Solution, *J. Biol. Chem.*, 1922, 52, 525-570.
- [7] de Levie, R. Explicit Expressions of the General Form of the Titration Curve in Term of Concentration, *J. Chem. Ed.*, 1993, 70, 3, 209-217.
- [8] King, D. W.; Kester D. R. A general approach for calculating polyprotic acid speciation and buffer capacity, *J. Chem. Ed.*, 1990, 67, 932-933.
- [9] Urbansky, E. T.; Schock M. R. Understanding, deriving, and computing buffer capacity, *J. Chem. Ed.*, 2000, 77, 12, 1640-1644.
- [10] Segurado, M. A. P. Extrem values in Chemistry: Buffer capacity, *Chem. Educator*, 2003, 8, 22-27.
- [11] Harris, D. C. Análisis químico cuantitativo, 3 ed., Reverté, 2007, Barcelona, España
- [12] Asuero, A. G.; Michałowski, T. Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-Bases Systems and Its Analytical Implications, *Critical reviews in Analytical Chemistry*, 2011, 41, 151-187.
- [13] de Levie, R.. General Expressions for Acid-Base Titration of Arbitrary Mixtures, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 585-590.
- [14] Fleck, G. M. Equilibrios en Disolución, Alhambra, 1967, Madrid, España.

- [15] Högfeldt, E. Treatise on Analytical Chemistry, vol. 2, Kolthoff I. M., Elving P. J. (Edits.), Interscience, 1979, New York, USA.
- [16] Chiriac, V.; Balea, G. Buffer Index and Buffer Capacity for a Simple Buffer Solution, *J. Chem. Ed.*, 1997, 8 (74), 937-939.
- [17] Rilbe, H. On the use of dimension-less parameters in acid-base titration. I-The buffer capacity of simple ampholyte solutions, *Electrophoresis*, 1992, 13, 811-816.
- [18] Moya-Hernández, R.; Rueda-Jackson, J. C.; Ramírez, M. T.; Vázquez, G. A.; Havel, J.; Rojas-Hernández, A. Statistical study of distribution diagrams for two-components systems: relationships of means and variances of the discrete variable distributions with average ligand number and intrinsic buffer capacity, *J. Chem. Ed.*, 2002, 79, 389-392.
- [19] Moya-Hernández, R.; Rueda-Jackson, J. C.; Ramírez, M. T.; Vázquez, G. A.; Havel, J.; Rojas-Hernández, A. Statistical study of distribution diagrams for two-components systems: relationships of means and variances of the discrete variable distributions with average ligand number and intrinsic buffer capacity, 2002, 79, 389-392. Supplemental Material for *J. Chem. Ed.*, On Line, Available from:
<http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2002/Mar/PlusSub/JCESupp/supp389.html>
- [20] Kreyszing, E. Introductory Mathematical Statistics: Principles and Methods, Wiley, 1970, New York, USA.
- [21] Reichl, L. E. A Modern Course in Statistical Physics, Austin, USA: University of Texas Press, 1980.
- [22] Hartley, F. R.; Burgess, C.; Alcock, R. M. *Solution Equilibria*, 1980.
- [23] Gutz, I. G. R. Simulador: CurTipot. Versión 3.5.4, MS Excel., Instituto de Química de la Universidad de Sao Paulo, 2010, Brasil. Available from:
<http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot-.html>
- [24] Tarapčík, P.; Beinrohr, E. Implementation of a universal algorithm for pH calculation into spreadsheet and its use in teaching in analytical chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology STU, 2003, Bratislava, Slovakia. Available from:
<http://jchemed.chem.wisc.edu/JCEDLib/WebWare/collection/open/JCEWWOR012/>
- [25] Efsthathiou C. E., Acid-base titration curves, Department of Chemistry, University of Athens, Greece, 2000. Available from:
http://www.chem.uoa.gr/Applets/AppletTitration/Applet_Titration2.html

- [26] Janjić, T. J.; Pfindt, L. B.; Pasilj, M. B. Two-Phase Buffer Systems Containing a Sparingly Soluble Diprotic Acid as the Solid Phase, *Monatshefte für Chemie*, 1984, *115*, 705-711.
- [27] Fishtik, I.; Povar I. Buffer capacity in multiple chemical reaction systems involving solid phases, *Can. J. Chem.*, 2006, *84*, 1036-1044.
- [28] Su-Cheng, P.; Yung-Jin, T.; Tai-I, Y. pH and buffering capacity problems involved in the determination of ammonia in saline water using the indophenol blue spectrophotometric method, *Anal. Chim. Acta*, 2001, *434*, 209-216.
- [29] Basak, S. K.; Velayudhan, A.; Ladisch, M. R. Characterization of Buffers for Electrokinetic Separations, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1994, *44*, 243-261.
- [30] Botello, J. C.; Morales-Domínguez, E.; Domínguez, J. M.; Gutiérrez, A.; Rojas-Hernández, A.; Ramírez-Silva, M. T. A new nuclear magnetic resonance algorithm to determine equilibrium constants of the species in the B(III)-H₂O system, *Spectrochimica Acta Part A*, 2003, *59*, 1477-1486.
- [31] Baltazar, R. Tesis de Licenciatura: Determinación de constantes de acidez del tetraborato de sodio en solución acuosa por potenciometría empleando métodos computacionales, Estado de México: Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán, UNAM, 1994, Estado de México.
- [32] Morales, E., Tesis de Licenciatura: Estudio termodinámico de especiación del silicato de sodio en soluciones de ácido clorhídrico, Estado de México: Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán, UNAM, 1996, Estado de México.
- [33] Rojas-Hernández, A.; Rodríguez-Laguna, N.; Ramírez-Silva, M. T.; Moya-Hernández, R. Distribution Diagrams and Graphical Methods to Determine or to Use the Stoichiometric Coefficients of Acid-Base and Complexation Reactions, de *Stoichiometry and Research: The importance of Quantity in Biomedicine*, Intech, 2012, Rijeka, Croatia.
- [34] Rojas-Hernández, A. Tesis de Doctorado: El método de especies y equilibrios generalizados para el estudio de sistemas químicos en equilibrio bajo condiciones de amortiguamiento: teoría y algoritmos de los diagramas de zonas de predominio, México, D. F., México: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 1995, México, D. F.
- [35] Rojas-Hernández, A.; Ramírez, M. T.; González, I.; Ibañez, J. G. Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry. Dismutation Processes in Two-Component Systems (M-L), *J. Chem. Ed.*, 1995, *72*, 12, 1099-1105.
- [36] Christian, G. D. Química Analítica, McGraw-Hill, 2009, México.
- [37] Harris, D. C. Análisis Químico Cuantitativo, Reverté, 2012, Barcelona, España.

- [38] Rojas-Hernández, A.; Ramírez-Silva, M. T. Modelo Termodinámico General para Curvas de Valoración Ácido-Base de mezclas de sistemas Poliácido o Polibásicos (sin Polinucleación) con Ácido o base fuertes., *Química Inorgánica en la UAM Iztapalapa*, México, D. F., 2002, 133-158.
- [39] Turner, D. R.; Correia dosSantos, M. M.; Coutinho, P.; Gonçalves, M. L.; Knox, S. Rapid pK measurements for multibasic weak acids by gradient flow injection titration, *Anal. Chim. Acta*, 1992, 258, 259-267.
- [40] Saha, A.; Saha, N.; Liang-Lian, J.; Zhao, J.; Fridrich, G.; Sajadi, S. A. A.; Song, B.; Sigel, H. Stability of metal ion complexes formed with methyl phosphate and hydrogen phosphate, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1996, 1, 231-238.
- [41] Martínez, J. C.; Campins, P. F.; Micó, R. A. Flow Method for the Titration of Weak Acids or Weak Bases Using Linear Titration Plots, *Analyst*, 1987, 112, 1063-1066.
- [42] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book, 2012. Available from: <http://goldbook.iupac.org/index.html>
- [43] Ringbom, A. Formación de Complejos en Química Analítica, Alhambra, 1979, Madrid, España.
- [44] Rodríguez-Laguna, N.; Rojas-Hernández, A.; Ramírez-Silva, M. T.; Romero-Romo, M. The conditions needed for a buffer to set the pH in a system, *J. Chem. Ed.* Submitted in 2014.
- [45] Britton, H. T. S.; Robinson, R. A. The use of the glass electrode in titrimetric work and precipitation reactions. The application of the principle of the solubility product to basic precipitates, *Trans. Faraday Soc.*, 1932, 28, 531-545.
- [46] Huang, Y.; Liu, B.; Yu, Z.; Yanqin, Z. Luminescence quenching effect for the interaction of prulifloxacin with trypsin–Britton–Robinson buffer solution., *Journal of Luminescence*, 2010, 130, 360-364.
- [47] Sabry, S. M.; Barary, M. H.; Abdel-Hay, M. H.; Belal, T. S. Adsorptive stripping voltammetric behaviour of azomethine group in pyrimidine-containing drugs, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2004, 34, 509-516.
- [48] Tsiafoullis, C. G.; Nanos, C. Determination of azinphos-methyl and parathion-methyl in honey by stripping voltammetry, *Electrochimica Acta*, 2010, 56, 556-574.
- [49] Rojas-Hernández A., Ibarra-Escutia A., Medina-Juárez O., Ramírez-Silva M. T., Electroosmotic Mobility as a Function of pH of Britton-Robinson Buffers for Capillary Zone Electrophoresis, *ECS Transactions*, 2010, 29, 433-441.

- [50] Tortolini, C.; Di Fusco, M.; Frascioni, M.; Favero, G.; Mazzei, F. Laccase-polyazetidineprepolymer-MWCNT integrated system: Biochemical properties and application to analytical determinations in real samples, *Microchemical Journal*, 2010, 96, 301-307.
- [51] Shu-yan, N.; Quan-yi, L.; Rui, R.; Shu-sheng, Z. Enzyme-enhanced fluorescence detection of DNA on etched optical fibers, *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24, 2943-2946.
- [52] Dean, J. A. Lange's Handbook of Chemistry. Electrolytes, Electromotive Force, and Chemical Equilibrium, New York: McGraw-Hill, 1999, 8.113.
- [53] Prideaux, E. B. R.; Ward, A. T. LI-Calculations on the neutralisation of mixtures of acids, and a universal buffer mixture, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1924, 125, 426-429.
- [54] Barriada, J. L.; Brandariz, I.; Sastre de Vicente, M. E. Acid-Base Equilibria of Monocarboxylic Acids in Various Saline Media: Analysis of Data Using Pitzer equations, *J. Chem. Eng.*, 2000, 45, 173-1178.
- [55] Matczak-Jon, E.; Kurzak, B.; Sawka-Dobrowolska, W.; Kafarski, P.; Lejczak, B. Zinc(II) complexes of phosphoric acid analogues of glutamic acid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 3455-3463.
- [56] Anderegg, G.; Sherif, K. Extrapolation of molar equilibrium constant to zero ionic strength and parameters dependent on it. Copper(II), nickel(II), hydrogen(I) complexes with glycinate ion and calcium(II), hydrogen(I) complexes with nitrilotriacetate ion, *Talanta*, 1995, 42, 1067-1079.
- [57] Christian, G. D. Analytical Chemistry, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., 2004, New York.
- [58] Beverskog, B.; Puigdomenech, I. Revised Pourbaiz Diagrams for Chromium at 25-300°C, *Corrosion Science*, 1997, 39, 1, 43-57.
- [59] Levine, I. N. Fisicoquímica, 5 ed., vol. 2, McGraw-Hill, 2004, Aravaca, Madrid.
- [60] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, 1980.
- [61] Rodríguez-Laguna, N.; Rojas-Hernández, A.; Ramírez-Silva, M. T.; Hernández-García, L.; Romero-Romo, M. An Exact Method to Determine the Conductivity of Aqueous Solutions in Acid-Base Titrations, *J. Chem.* In press. 2015.
- [62] Pingarrón, C. J. M. Química electroanalítica. Fundamento y aplicaciones, 1 ed., Síntesis, 2003, Madrid.

- [63] Brown, T. L.; LaMay, H. E. J.; Bursten, B. E. Química, La ciencia Central, 5 ed., Prentice-Hall Iberoamericana, 1993, Estado de México.
- [64] Brown, T. L.; LaMay, H. E. J.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R. Química, la ciencia central, 9 ed., Pearson Education, 2004, Estado de México.
- [65] Islas-Martínez, J. M.; Rodríguez-Barrientos, D.; Galano, A.; Angeles, E.; Torres, L. A.; Olvera, F.; Ramírez-Silva, M. T.; Rojas-Hernández, A. Deprotonation Mechanism of New Antihypertensive Piperidinylmethylphenols: A Combined Experimental and Theoretical Study, *J. Phys. Chem. B*, 2009, *113*, 11765-11774.
- [66] Pickering, W. F. Química Analítica Moderna, Reverté, 1980, Barcelona.
- [67] Hen, J. Determination of surface carboxylic groups in styrene/itaconic acid copolymer latices. *J. Colloid Interface Sci.*, 49, 425, 1974.
- [68] Brunatti, P.; De Nápoli, H. Titulaciones Conductimétricas. Consultada por última vez de la URL: <http://www.ciens.ucv.ve:8080/generador/sites/martinezma/archivos/Titulaciones%20Conductimetricas.pdf>
- [69] Darias-Martin, J.; Socas-Hernández, A.; Díaz-Romero, C. Comparative study of methods for determination of titrable acidity in wine, *J. Food Comp. Anal.*, 16, 555-562, 2003.
- [70] Dean, G. J. A. Dean's Analytical Chemistry Handbook, 2nd ed., McGraw-Hill, 2004.
- [71] Vogel, A. I. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, vol. 5, G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham y R. C. Denney (Edits.), Longman Scientific & Technical, 1989, UK.
- [72] Cádiz-Carrasco, M. G.; García-Alegría, A. M.; Bernal-Mercado, A. T.; Federico-Pérez, R. A.; Wicochea-Rodríguez, J. D. Conductimetría y titulaciones, ¿cuándo, por qué y para qué?, *Ed. Quím.*, 2011, 22, 2, 166-169.
- [73] Willard, H. H.; Merrit, L. L. J.; Dean, J. A.; Settle, F. A. J. Instrumental Methods of Analysis, 7th ed., Wadsworth, 1988, Belmont, California.
- [74] Olsen, E. D. Métodos ópticos de análisis, 1 ed., Reverté, 1990, Barcelona.
- [75] Harris, D. C. Análisis Químico Cuantitativo, 3a edición, Reverté, Barcelona, 2003.
- [76] Rojas-Hernández, A.; Ramírez, M. T.; González I. Equilibria among condensed and a multi-component solution using the concept of generalized species, Part I. Systems with mixed complexes, *Analytica Chimica Acta*, 1993, 278, 321-333.
- [77] Laitinen, H. A.; Harris, W. E. Chemical Analysis, McGraw-Hill, 1975, New York.

- [78] Valcárcel, M.; Gómez, A. *Técnicas Analíticas de Separación*, Reverté, 1998, Barcelona, España.
- [79] Lide, D. R. *Press CRC-Handbook of Chemistry and Physics*, 89 ed., 2008-2009.
- [80] Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 13 ed., McGraw-Hill Book Company, 1985.
- [81] Arancibia, V.; Zúñiga, M.; Zúñiga, M. C.; Segura, R.; Esteban, M. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2010, 21, 2, 255-261.
- [82] Yuan-Xian, X.; Jian-Feng, C.; Gregory, R. C. Solubility, dissociation and complexation with Nd(III) and Th(IV) of oxine, thenoyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline in 5.0 m NaCl, *Talanta*, 1996, 43, 2073-2081.
- [83] Devol, I.; Bardez, E. Complexation of Al(III) by 8-Hydroxyquinolin and Drastic Fluorescence Enhancement in Reverse Micelles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 200, 241-248.
- [84] Janjić, T. J.; Pfenndt, L. B. Study of heterogeneous equilibria in saturated solutions of some sparingly soluble 8-hydroxyquinolines, 1992, 39, 1, 55-62.
- [85] Näsänen, R.; Näsänen R.; Lumme, P.; Mukula, A. L. Potenciométric and Spectrophotometric Studies on 8-Quinolinol and Its Derivatives. I. Ionization of 8-Quinolinol in Aqueous Solutions of Potassium Chloride, 1951, 5, 1199-1208.
- [86] Rodríguez-Laguna, N.; Rojas-Hernández, A.; Ramírez-Silva, M. T. Estudio y comportamiento de la capacidad buffer de mezclas de especies de un mismo sistema polidonador de protones, *Edu. Quím.*, 2014, 25 (E1), 210-222.
- [87] Rojas-Hernández, A.; Ramírez, M. T.; González, I.; Ibáñez, J. G. Multi-dimensional predominance-zone diagrams for polynuclear chemical species, *Anal. Chim. Acta*, 1992, 259, 95-104.
- [88] Rojas-Hernández, A.; Moya-Hernández, R.; Rueda-Jackson, J. C.; Ramírez-Silva, M. T. Thermodynamic study of component and species distributions in a one component systems as a first step of sol-gel processes: The thermodynamics mechanism of polymerization, de *Emerging Field in Sol-Gel Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, 2002, 364-380.
- [89] Puigdomenech, I. *Making Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA)*, Software downloaded from:
<http://www.kth.se/en/che/medusa/downloads-1.386254>

- [90] Baes, C. F.; Mesmer, R. E. The hydrosysis of cations, Robert E. Krieger Publishing Company, 1986, Malabar, Florida.
- [91] Sena, M. M.; Scarminio, I. S.; Collins, K. E.; Collins, C. H. Speciation of aqueous chromium(VI) solutions with the aid of Q-mode factor analysis followed by oblique projection, *Talanta*, 2000, 53, 453-461.
- [92] Pettine, M.; Millero, F. J.; Passino, R. Reduction of Chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media, *Marine Chemistry*, 1994, 46, 335-344.
- [93] Brasch, N. E.; Buckingham, D. A.; Evans, A. B.; Clark, C. R. ^{17}O NMR Study of Chromium(VI) Ions in Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 34, 7969-7980.
- [94] Rojas-Hernández, A.; Ramírez-Silva, M. T.; Galano, A.; Córdova-Frunz, J. L.; Pérez-Arévalo, J. F. La ecuación de Charlot, la gráfica de Flood y la gráfica de Gordus, *Educ. Quím.*, 2010, 21, 4, 306-313.
- [95] Charlot, G. Cours de Chimie Analytique Générale, Masson, 1967, Paris.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CONTRIBUCIONES TEÓRICAS AL CONCEPTO
DE CAPACIDAD BUFFER CONSIDERANDO
ESPECIES INSOLUBLES Y ESPECIES
POLINUCLEARES EN EL SISTEMA

Tesis que presenta
Norma Rodríguez Laguna
Para la obtención del grado de
Doctora en Ciencias (Química)

Asesor: Dr. Alberto Rojas Hernández

Jurado calificador:

Presidente

Dr. Andrés Hernández Arana

Secretario

Dr. Alberto Rojas Hernández

Vocal

Dra. María del Rosario Moya Hernández

Vocal

Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé

Vocal

Dra. Patricia Balderas Hernández

México, D. F., Enero de 2015.