

Estudio y comportamiento de la capacidad *buffer* de mezclas de especies de un mismo sistema polidonador de protones

Norma Rodríguez-Laguna,* Alberto Rojas-Hernández,*[†] María Teresa Ramírez-Silva*

ABSTRACT (Study and behavior of the buffer capacity of mixtures of species of a same protons poly-donor system)

In the present work a study of the buffer capacity behavior 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.

KEYWORDS: buffer capacity, buffer capacity with dilution, titrations of polyprotic acids, distribution diagrams

Resumen

En el presente trabajo se hace un estudio del comportamiento de la capacidad *buffer* de sistemas polidonadores. Se analiza la capacidad *buffer* cuando los valores de pK_a de los ácidos polipróticos están cercanos y alejados unos de otros. Además, se analiza el efecto del tamaño del sistema sobre la capacidad *buffer* así como el efecto de dilución del sistema polidonador.

Palabras clave: capacidad *buffer*, capacidad *buffer* con dilución, titulaciones de ácidos polipróticos, diagramas de distribución

Introducción

En los libros de textos contemporáneos de Química Analítica el tema de capacidad *buffer* se presenta con mayor frecuencia que hace 25 años; sin embargo, prácticamente en todos ellos se presenta el material en unos cuantos párrafos y con poca profundidad cuantitativa, a pesar de que en la literatura científica se encuentran varios trabajos sobre capacidad *buffer* de sistemas monodonadores y polidonadores de protones. Entre estos trabajos se pueden citar los de De Levie (1996), Rojas-Hernández y col. (2012), King y Kester (1990), Efstathiou, Tarapčík & Beinrohr, Rilbe (1992), Asuero (2007), Asuero y Michałowski (2011), Skoog y col. (2005), Urbansky y Schock (2000) y Segurado (2003).

De Levie ha mostrado expresiones generales para titulaciones ácido base de mezclas arbitrarias que describen todo el proceso de titulación (1996). Rojas-Hernández y col., en un trabajo reciente (2012), también muestran expresiones analíticas de volumen agregado (de base fuerte o ácido fuerte) a mezclas de un mismo sistema polidonador, como función del pH. Es por ello que también en ese trabajo se pre-

sentan expresiones analíticas de la primera derivada de pH con respecto al volumen, así como de su capacidad *buffer* con efecto de dilución.

En el presente trabajo se retoman las ecuaciones que presentan Rojas-Hernández y col. (2012) para construir curvas de valoración, de la primera derivada y de la capacidad *buffer* para algunos sistemas tripróticos, con el fin de discutir cuantitativamente características de la capacidad *buffer* que normalmente se establecen en los libros de texto en forma cualitativa. Con ello se espera contribuir al desarrollo de conceptos mejor establecidos y justificados en este tema.

Teoría

Expresiones para curvas de valoración de mezclas de especies en un mismo sistema polidonador

Un sistema polidonador es el conjunto de las especies que forman el sistema y puede ser representado como $H_nL^{(n-a)}/H_{(n-1)}L^{(n-a-1)}/\dots/H_aL/\dots/HL^{(a-1)}/L^{a-}/H^+$, donde $H_nL^{(n-a)}$ es el ácido poliprótico (o polidonador), L^{a-} es la base poliprótica (o componente del ácido polidonador), y la especie neutra es H_aL ; H^+ es la partícula que se intercambia en la reacción, n es el número de protones del ácido poliprótico, a es la carga de la base poliprótica en valor absoluto. Las especies que van desde $H_{(n-1)}L^{(n-a-1)}$ hasta $HL^{(a-1)-}$ son los anfólitos del sistema, la especie $H_jL^{(j-a)}$ puede representar todas las especies que contienen a L si $j \in \{0, 1, \dots, a, \dots, n\}$ (Rojas-Hernández y col., 2012).

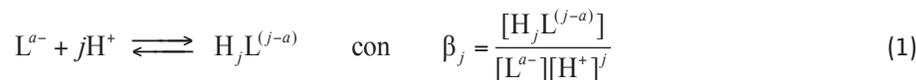
* Departamento de Química, Área de Química Analítica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Edificio R, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 México, D.F., México.

[†] Correo electrónico: suemi918@xanum.uam.mx

Fecha de recepción: 26 de enero de 2014.

Fecha de aceptación: 5 de marzo de 2014.

Los equilibrios de formación global del sistema polidonador tienen la siguiente forma



donde β_j son las constantes de formación global, considerar que $\beta_0 = 1$ y $j \in \{0, 1, \dots, n\}$.

La especie $H_nL^{(n-a)}$ es el polidonador de protones, y la especie L^{a-} es el polirreceptor de protones. Las expresiones para determinar el volumen de base fuerte o ácido fuerte agregado (V_b y V_a respectivamente) a un sistema formado por una mezcla de especies del mismo sistema polidonador de protones son (Rojas-Hernández y col., 2012):

$$V_b = \frac{\sum_{j=0}^n \{(j-a)(V_{oj}C_{oj})\} - \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj}C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \{(j-a)f_j\} \right] - V_o \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)}{C_b + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}} \quad (2)$$

$$V_a = \frac{-\sum_{j=0}^n \{(j-a)(V_{oj}C_{oj})\} + \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj}C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \{(j-a)f_j\} \right] + V_o \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)}{C_a - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}} \quad (3)$$

Los términos f_j representan las fracciones molares de las especies que contienen al componente L, tales que:

$$f_o = f_L = 1 / \sum_{j=0}^n \beta_j [H^+]^j \quad \text{y} \quad f_j = f_{H_jL} = f_o \beta_j [H^+]^j \quad (4)$$

donde $j \in \{0, 1, \dots, n\}$. Con estas fracciones se construyen los diagramas de distribución de los sistemas polidonadores de dos componentes, en este caso L y H. Cabe mencionar que en este trabajo se usa la simbología f_j de acuerdo con Rojas-Hernández y col. (2012) y (Moya-Hernández y col., 2002), porque, aunque en muchos libros de texto estas fracciones molares también se pueden representar como $\alpha_i = \alpha_{(n-j)}$ (Christian, 2009; Skoog y col., 2005), o α_{H_jL} (Harris, 2012); 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.

Expresiones de dpH/dV: puntos de equivalencia

Las ecuaciones (2) y (3) son funciones de una variable, el pH, por lo que sus expresiones analíticas para sus primeras derivadas también pueden obtenerse en forma analítica (dV_b/dpH y $-dV_a/dpH$ respectivamente). El recíproco de estas derivadas permite obtener las derivadas de dpH/dV_b y $-dpH/dV_a$, (Rojas-Hernández y col., 2012); estas expresiones son:

$$\frac{dpH}{dV_b} = \frac{C_b + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}}{-2.303 \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj}C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \left\{ jf_j \sum_{i=0}^n [(i-j)f_i] \right\} \right] + 2.303(V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}]} \quad (5)$$

$$-\frac{dpH}{dV_a} = \frac{C_a - 10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}}{-2.303 \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj}C_{oj}) \right] \left[\sum_{j=0}^n \left\{ jf_j \sum_{i=0}^n [(i-j)f_i] \right\} \right] + 2.303(V_o + V_b) [10^{-pH} + 10^{pH-pK_w}]} \quad (6)$$

Cabe mencionar que la derivada $-dpH/dV_a$ lleva un signo negativo debido a que al agregar ácido fuerte a un sistema dado, el pH disminuye.

Expresiones de capacidad buffer con efecto de dilución: β_{dil}

De igual manera, Rojas-Hernández y col. (2012) muestran las expresiones (7) y (8) para calcular la capacidad *buffer* de sistemas polidonadores, las cuales se obtienen haciendo uso de las funciones recíprocas de las ecuaciones (5) y (6), es decir, dV_b/dpH y $-dV_a/dpH$.

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/1183299>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/1183299>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)