

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).

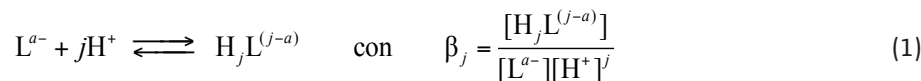
* Departamento de Química, Área de Química Analítica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Edificio R, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 México, D.F., México.

[†] 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:

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

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 $\alpha_{H,L}$ (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 $-dV_a/dpH$.

$$\beta_{dil_b} = \frac{dV_b C_b}{d \text{pH}} = \frac{2.303 C_b}{C_b + 10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH}-\text{pK}_w}} \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj}) \right] \left[- \sum_{j=0}^n \left\{ j f_j \sum_{i=0}^n [(i-j) f_i] \right\} \right] + (V_o + V_b) [10^{-\text{pH}} + 10^{\text{pH}-\text{pK}_w}] \quad (7)$$

$$\beta_{dil_a} = - \frac{dV_a C_a}{d \text{pH}} = \frac{2.303 C_a}{C_a + 10^{-\text{pH}} + 10^{\text{pH}-\text{pK}_w}} \left[\sum_{j=0}^n (V_{oj} C_{oj}) \right] \left[- \sum_{j=0}^n \left\{ j f_j \sum_{i=0}^n [(i-j) f_i] \right\} \right] + (V_o + V_a) [10^{-\text{pH}} + 10^{\text{pH}-\text{pK}_w}] \quad (8)$$

Aplicación del modelo variando la naturaleza del sistema polidonador

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

En esta sección se muestra el estudio del sistema de fosfatos ($\text{PO}_4' = \text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}/\text{H}^+$) y del sistema de citratos ($\text{Cit}' = \text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-/\text{HCit}^{2-}/\text{Cit}^{3-}/\text{H}^+$), mostrando que la teoría presentada anteriormente es aplicable a cualquier sistema polidonador de n protones. Los gráficos que se muestran en este trabajo de $\text{pH} = f(V)$, $d\text{pH}/dV$ y de $\beta_{dil} = f(\text{pH})$ se han construido con un simulador de curvas elaborado en Microsoft Office Excel.

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 $\text{pK}_{a1} = 2.1$ (Turner y col., 1992), $\text{pK}_{a2} = 6.75$ (Saha y col., 1996) y $\text{pK}_{a3} = 11.71$ (Martínez-Calatayud y col., 1987). Si 10 mL de una solución que contiene a las especies H_3PO_4 y H_2PO_4^- con $[\text{PO}_4']_{\text{T}} = 0.5 \text{ M}$, se valora con NaOH de concentración $C_b = 0.5 \text{ M}$, es posible construir gráficos como: 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 (IUPAC, 2012). A veces se omite el subíndice «a» (Harris, 2007). Para el caso del sistema de PO_4' , el conjunto de equilibrios de disociación ácida está dado en las ecs. 9 a 11:



En la figura 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 de

$$\text{pH} = \text{pK}_{aj} \quad (12)$$

En estas intersecciones, las fracciones molares de las especies predominantes son iguales. Si la fracción de la especie $\text{H}_j\text{L}^{(j-a)}$ 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 (DZP) de especies que contienen L en el sistema (Rojas-Hernández y col., 1995).

En la figura 1 también se observa que cuando las fracciones molares de las especies predominantes se igualan, las concentraciones de las especies de cada par, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, son iguales. Se observa también que todas las especies de PO_4^{3-} predominan en un cierto intervalo de pH.

Las curvas de $\text{pH} = f(V_b)$ y de $d\text{pH}/dV_b$ calculadas empleando las ecuaciones (2) y (4), respectivamente, se muestran en la figura 2. Las ecuaciones mostradas hasta el momento, aunque constituyen un modelo robusto, no proporcionan una interpretación sobre las reacciones que ocurren durante el proceso de valoración. Sin embargo, el modelo es una gran herramienta debido a que

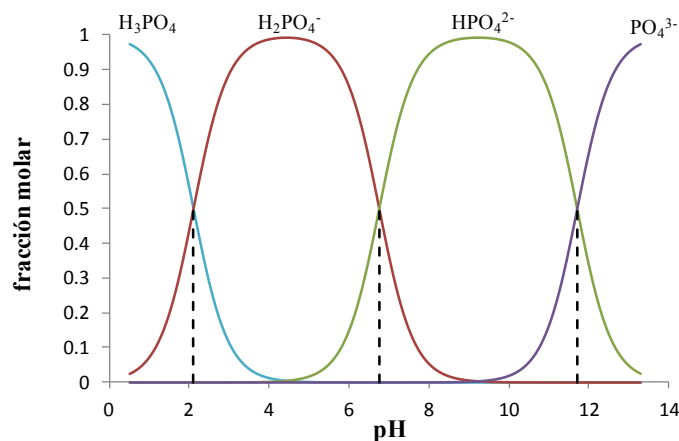


Figura 1. Diagrama de distribución de especies químicas del sistema de PO_4' .
 $\text{pK}_{a1} = 2.1$ (Turner y col., 1992), $\text{pK}_{a2} = 6.75$ (Saha y col., 1996) y $\text{pK}_{a3} = 11.71$ (Martínez-Calatayud y col., 1987).
 — $f_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, — $f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$, — $f_{\text{HPO}_4^{2-}}$, — $f_{\text{PO}_4^{3-}}$, --- Intersección con valores de pH igual a pK_{a1} , pK_{a2} y pK_{a3} .

predice, de manera rápida y sin aproximaciones, la forma de la curva de valoración que se espera obtener experimentalmente.

Debido a que el sistema de PO_4' es un sistema tridonador de protones, en la curva de valoración de $\text{pH} = f(V_b)$ se esperaría observar tres puntos de equivalencia; sin embargo, esto no es así ya que la tercera reacción de valoración, RV3, (ec. 15) no es cuantitativa y solo se observan los puntos de equivalencia de la primera y la segunda reacciones de valoración, RV1 y RV2 respectivamente, (ecs. 13 y 14). Esto se explica empleando el método de Charlot basado en la teoría ácido-base de Brønsted.



Los textos mencionan que β tiene un valor máximo cuando se cumple que $\text{pH} = \text{pK}_a$ 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.

La figura 3 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

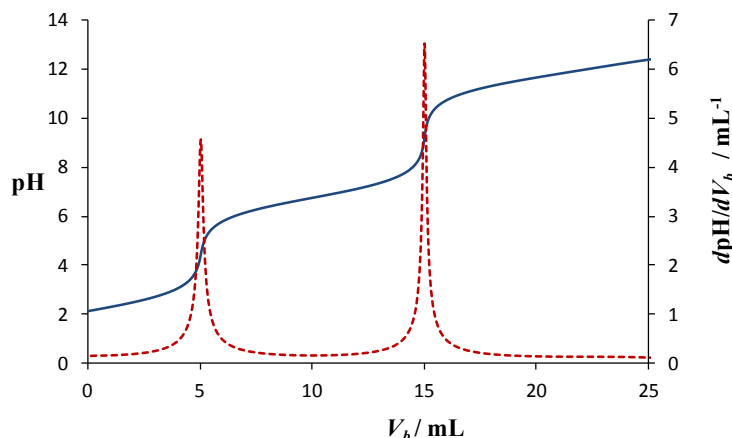


Figura 2. Valoración de 10 mL de una solución que contiene a las especies H_3PO_4 y H_2PO_4^- con $[\text{PO}_4']_T = 0.5 \text{ M}$, valorados con NaOH de concentración $C_b = 0.5 \text{ M}$. — Curva de valoración teórica de $\text{pH} = f(V_b)$. --- Curva de $d\text{pH}/dV_b$ teórica.

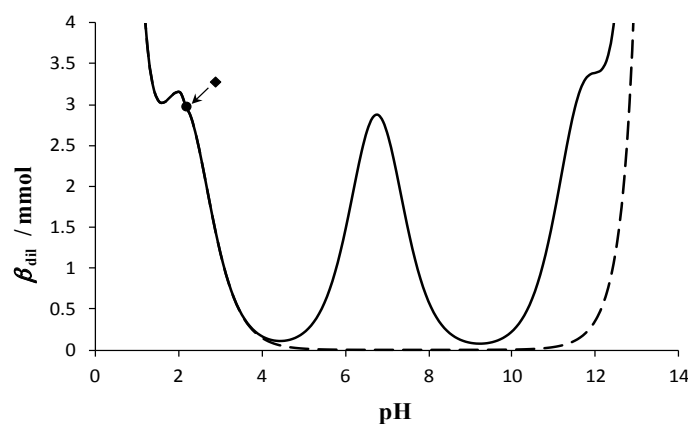


Figura 3. Curva de $\beta_{\text{dil}} = f(\text{pH})$ con $C_b = C_a = 0.5 \text{ M}$. La línea continua corresponde a una solución que contiene H_3PO_4 y H_2PO_4^- con $[\text{PO}_4]_{\text{T}} = 0.5 \text{ M}$, $V_0 = 10 \text{ mL}$. La línea segmentada corresponde a una solución conteniendo un par HL/L^- con $[\text{L}']_{\text{T}} = 0.5 \text{ M}$, $V_0 = 10 \text{ mL}$, $\text{pK}_a = 2.1$. • Sistema inicial de PO_4' , ♦ Sistema inicial de L' .

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 esperaba 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 (Rojas-Hernández y col., 2012).

También se observa en la figura 3 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^- . 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 3 muestra que a la derecha o izquierda del máximo de β_{dil} ($\beta_{\text{dil máx}} = 2.9 \text{ mmol}$) dado por el par $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ con $\text{pK}_{a2} = 6.75$, β_{dil} disminuye una tercera parte de su valor máximo; $\beta_{\text{dil}} = \beta_{\text{dil máx}}/3 = 0.97 \text{ mmol}$, 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 solo 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 dados por el par $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ con $\text{pK}_{a1} = 2.1$.

La relación que existe entre los diagramas de distribución y la capacidad buffer, puede observarse en la figura 4. Se observa que β_{dil} es máxima en los puntos de intersección entre dos especies

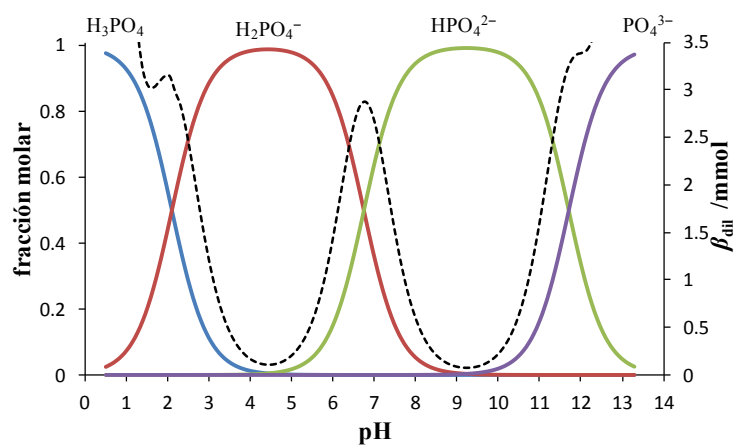


Figura 4. Diagrama de distribución y curva de β_{dil} del sistema de PO_4' , partiendo de una solución que contiene H_3PO_4 y H_2PO_4^- con $[\text{PO}_4]_{\text{T}} = 0.5 \text{ M}$, $V_0 = 10 \text{ mL}$, empleando concentraciones de ácido fuerte y base fuerte $C_b = C_a = 0.5 \text{ M}$. $\text{pK}_{a1} = 2.1$ (Turner y col., 1992), $\text{pK}_{a2} = 6.75$ (Saha y col., 1996) y $\text{pK}_{a3} = 11.71$ (Martínez-Calatayud y col., 1987).

— $f_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, — $f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$, — $f_{\text{HPO}_4^{2-}}$, — $f_{\text{PO}_4^{3-}}$, --- β_{dil} .

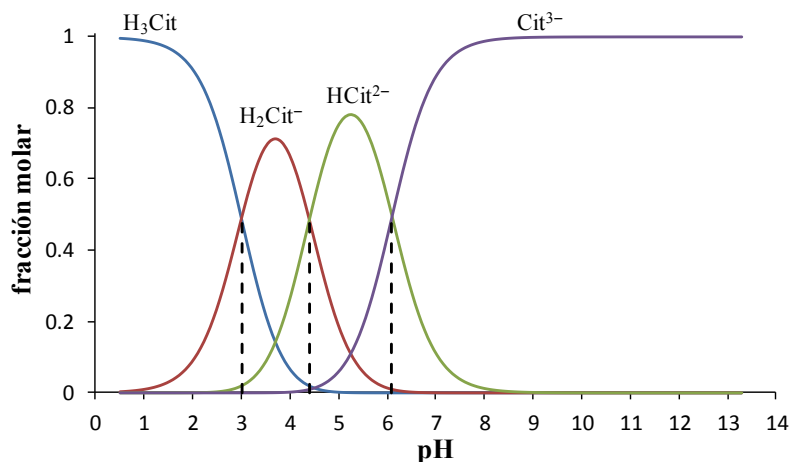


Figura 5. Diagrama de distribución de especies químicas del sistema de Cit'. $pK_{a1} = 3.0$, $pK_{a2} = 4.4$ y $pK_{a3} = 6.1$ (Ringbom, 1979). — f_{H_3Cit} , — $f_{H_2Cit^-}$, — $f_{HCit^{2-}}$, — $f_{Cit^{3-}}$, Intersección con valores de pH igual a pK_{a1} , pK_{a2} y pK_{a3} .

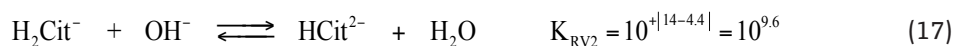
químicas predominantes, en estos puntos las fracciones molares (o concentraciones) son iguales; por lo tanto, la capacidad *buffer* se encuentra en un valor de pH igual al valor del pK_a , es decir donde se tiene presente el ácido y la base conjugada.

Sistemas polipróticos con valores de pK_a cercanos

En este apartado se estudia el sistema de citratos (Cit') por tener valores de pK_a cercanos uno del otro. Estos valores de pK_a son: $pK_{a1} = 3.0$, $pK_{a2} = 4.4$ y $pK_{a3} = 6.1$ (Ringbom, 1979). Si se considera la valoración de 10 mL de una solución que contiene a las especie H_3Cit y H_2Cit^- con $[Cit']_T = 0.5 M$, con base fuerte de concentración $C_b = 0.5 M$.

En la figura 5 se muestra el diagrama de distribución de las especies que contienen Cit^{3-} ; la interpretación de estos gráficos es similar a la que se hace en la figura 1, correspondiente al sistema de PO_4^{3-} . Asimismo, se observa que todas las especies de Cit^{3-} predominan en cierto intervalo de pH.

Las curvas $pH = f(V_b)$ y de dpH/dV_b para la valoración mencionada anteriormente se muestra en la figura 6. 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 respectivamente (ecs. 16 y 17), son poco cuantitativas.



Los libros de texto no mencionan cuál sería el comportamiento esperado de un *buffer* que contiene un sistema de poliprótico con valores de pK_a cercanos entre sí. La figura 7 muestra la comparación de la curva de $\beta_{dil} = f(pH)$ de un sistema de monoprótico HL/L⁻ (línea punteada) con la curva del sistema de Cit' (línea continua) considerando que $pK_a = pK_{a1} = 3.0$ (Ringbom, 1979) y la misma concentración total.

La figura 7 muestra tres picos asimétricos traslapados en la curva de β_{dil} del sistema 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.

La figura 7 también muestra que para el sistema de citratos, con $pK_{a1} \approx pK_{a2}$ y $pK_{a2} \approx pK_{a3}$, 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 $pK_{ai}-1$ a $pK_{aj}+1$.

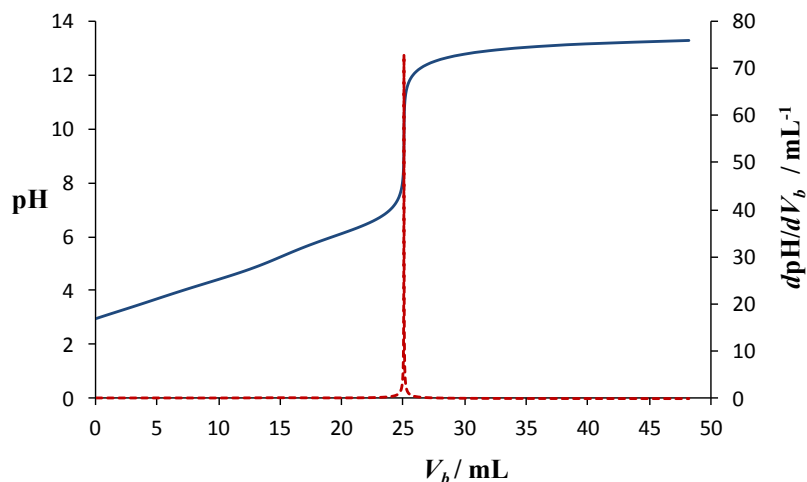


Figura 6. Valoración de 10 mL de una solución que contiene a las especies H_3Cit y H_2Cit^- con $[Cit']_T = 0.5$ M, valorados con NaOH de concentración $C_b = 0.5$ M. — Curva de valoración teórica de $pH=f(V_b)$. - - - Curva de dpH/dV_b teórica.

La relación que existe entre los diagramas de distribución y la capacidad *buffer* (línea punteada) del sistema de Cit' se observa en la figura 8. Se muestra que los máximos de β_{dil} no corresponden con los valores de $pH = pK_a$ debido a que los pares ácido-base están interferidos entre sí por sus valores de pK_a cercanos.

Aplicación del modelo variando las especies de un solo sistema polidoador y sus concentraciones manteniendo igual concentración total del sistema

En la figura 9 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 $pK_{a3} = 12.3$ (Ringbom, 1979). En la figura 9a, la solución está formada por $[H_3PO_4] = 0.25$ M y $[H_2PO_4^-] = 0.25$ M en la mezcla; la figura 9b hace referencia a una solución formada por $[H_2PO_4^-] = 0.25$ M y $[HPO_4^{2-}] = 0.25$ M y, finalmente, la figura 9c se construyó a partir de una solución de $[HPO_4^{2-}] = 0.25$ M y $[PO_4^{3-}] = 0.25$ M.

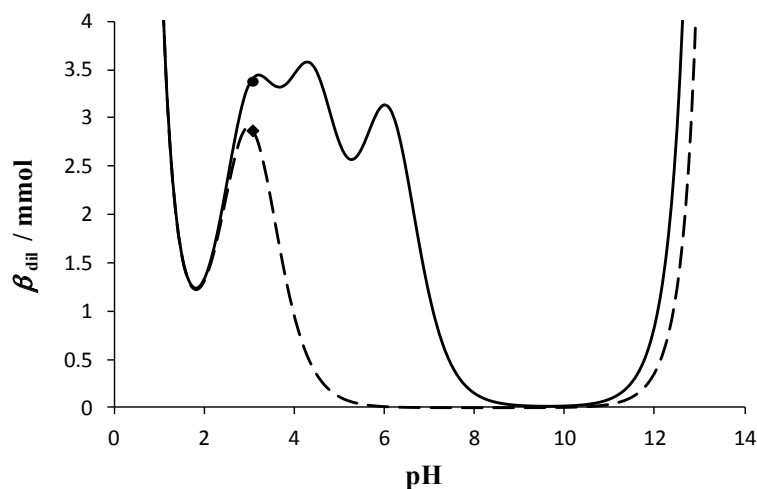


Figura 7. Curvas de $\beta_{dil} = f(pH)$ con $C_b = C_a = 0.5$ M. La línea continua corresponde a una solución que contiene H_3Cit y H_2Cit^- con $[Cit']_T = 0.5$ M, $V_0 = 10$ mL, $pK_{a1} = 3.0$, $pK_{a2} = 4.4$ y $pK_{a3} = 6.1$ (Ringbom, 1979). La línea segmentada corresponde a una solución conteniendo un par HL/L^- con $[L]_T = 0.5$ M, $V_0 = 10$ mL, $pK_a = 3.0$.

- Sistema inicial de Cit' , ◆ Sistema inicial de L' .

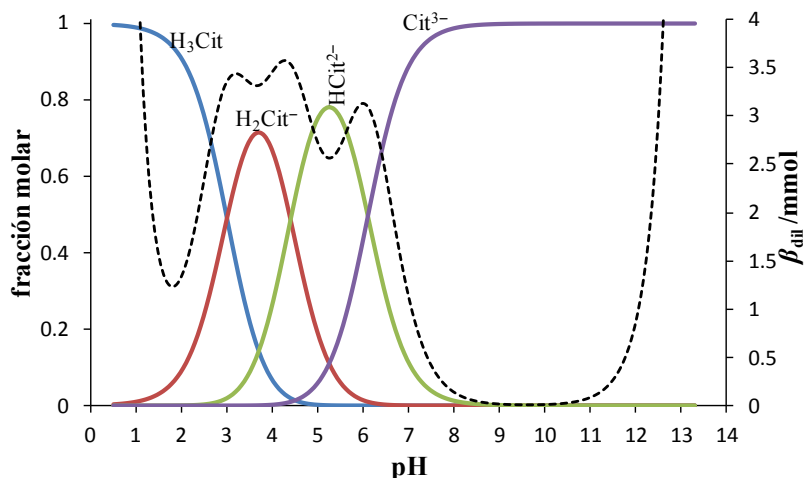


Figura 8. Diagrama de distribución y curva de β_{dil} del sistema de Cit', partiendo de una solución que contiene H_3Cit y H_2Cit^- con $[Cit']_T = 0.5\text{ M}$, $V_0 = 10\text{ mL}$, empleando concentraciones de ácido fuerte y base fuerte $C_b = C_a = 0.5\text{ M}$. $pK_{a1} = 3.0$, $pK_{a2} = 4.4$ y $pK_{a3} = 6.1$ (Ringbom, 1979). — f_{H_3Cit} , — $f_{H_2Cit^-}$, — $f_{HCit^{2-}}$, — $f_{Cit^{3-}}$, - - - β_{dil} .

En la figura 9 se observa que mientras se mantenga la misma concentración total y el mismo volumen inicial del sistema polidonor, 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 9a, se observa que en esta zona sí existe un máximo en la curva de β_{dil} , mientras que en la 9c esto no es así debido a que el sistema inicial presenta un pH muy básico, y para llegar a este punto

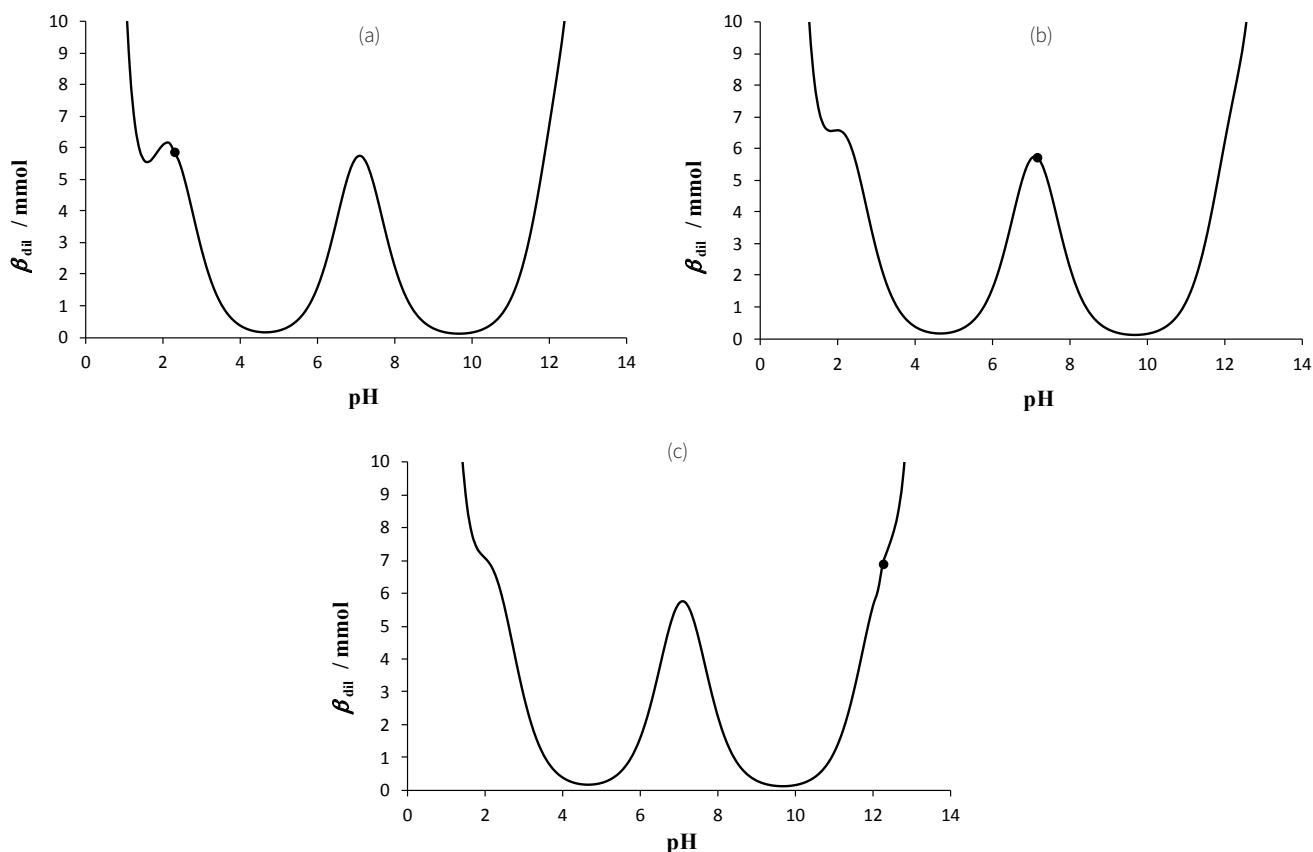


Figura 9. Curvas de $\beta_{dil} = f(\text{pH})$ para el sistema de PO_4' con $C_b = C_a = 0.5\text{ M}$. • Sistema inicial de PO_4' . $pK_{a1} = 2.2$, $pK_{a2} = 7.1$ y $pK_{a3} = 12.3$ (Ringbom, 1979). a) $V_0 = 20\text{ mL}$, H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$ con $[PO_4']_T = 0.5\text{ M}$; b) $V_0 = 20\text{ mL}$, $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} con $[PO_4']_T = 0.5\text{ M}$, y c) $V_0 = 20\text{ mL}$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} con $[PO_4']_T = 0.5\text{ M}$.

(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 solo agregar la suficiente cantidad de base fuerte o ácido fuerte.

En la figura 10 se analiza el comportamiento de las curvas pH = $f(V_b)$ y de dpH/dV_b variando el número de especies de un sistema de PO_4' . Se tienen tres soluciones de 10 mL: la primera contiene únicamente $[H_3PO_4] = 0.5$ M; la segunda está formada por $[H_3PO_4] = 0.25$ M y $[H_2PO_4^-] = 0.25$ M en la mezcla, y la tercera está formada por las especies: $[H_3PO_4] = 0.125$ M, $[H_2PO_4^-] = 0.125$ M, $[HPO_4^{2-}] = 0.125$ M y $[PO_4^{3-}] = 0.125$ M. Las tres soluciones tienen una concentración total de fosfatos de $[PO_4']_T = 0.5$ M, las cuales se valoran con base fuerte (NaOH) de concentración $C_b = 0.5$ M.

En la figura 10 también se observa que el volumen de los puntos de equivalencia y el número de puntos de equivalencia es diferente para cada solución, lo cual depende de la(s) especie(s) que esté(n) presente(s) cuando la solución llega al equilibrio termodinámico; es decir, cuando todos los equilibrios químicos (de acuerdo con la escala de predicción de reacciones del método de Charlot) tienen valores de los logaritmos de las constantes de equilibrio negativos ($\log K < 0$) (Rojas-Hernández y col., 1995). 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 11 empleando ambas valoraciones (V_b y V_a).

Al analizar la figura 11 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, $[L']_T$, y el mismo V_0 ; la β_{dil} es la misma salvo por el efecto de dilución.

Si se analiza el comportamiento de las curvas pH = $f(V)$ y de $\beta_{dil} = f(pH)$ cuando se mantienen las mismas especies en solución pero a diferentes concentraciones de cada una de ellas, manteniendo igual concentración total del sistema, $[L']_T$, se concluye que las curvas de valoración también serán diferentes mientras que la β_{dil} será la misma como se muestra en la figura 12. En la figura 12a se aborda el estudio de pH = $f(V_b)$ y de $\beta_{dil} = f(pH)$ de una solución formada al mezclar 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 $[PO_4']_T = 0.5$ M; la figura 12b muestra curvas de pH = $f(V_b)$ y de $\beta_{dil} = f(pH)$ de una mezcla formada

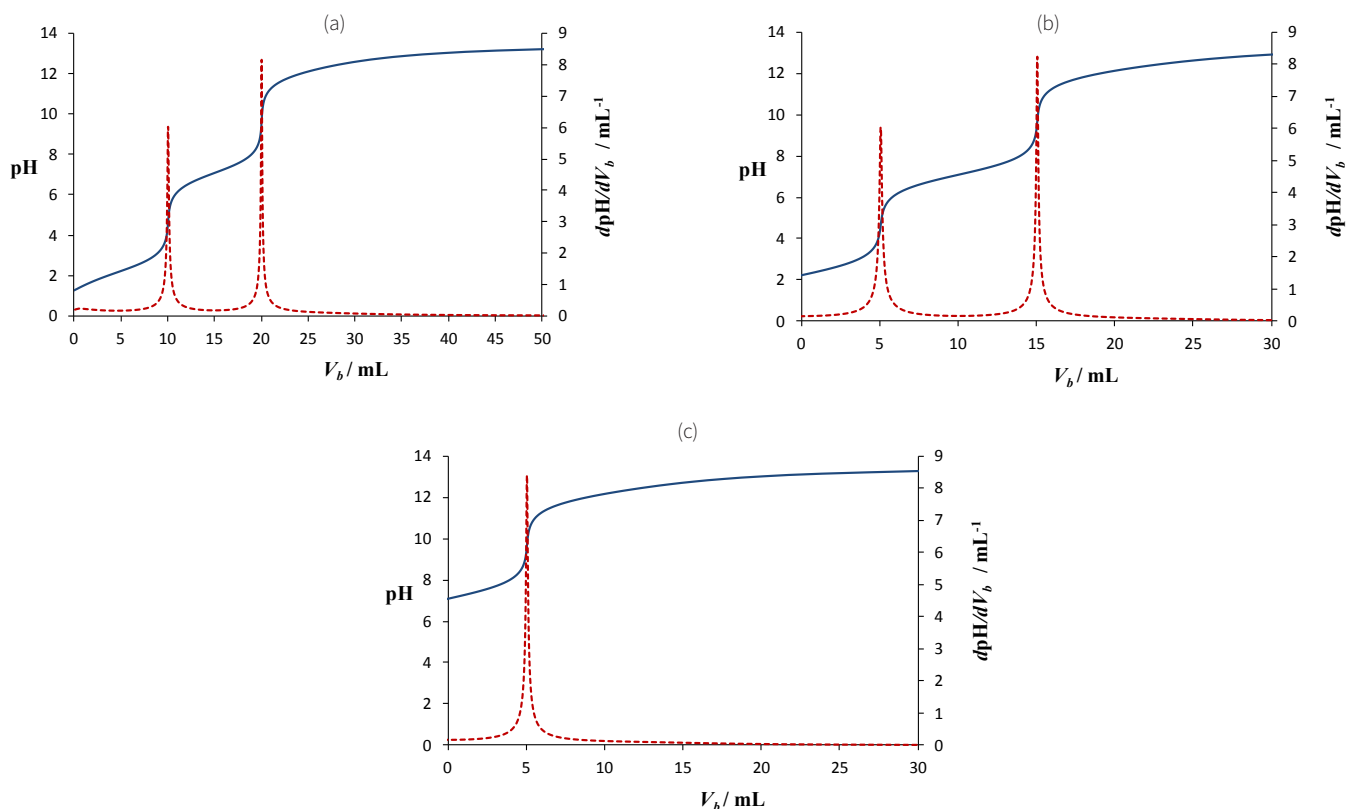


Figura 10. Curvas de pH = $f(V_b)$ con $C_b = 0.5$ M. Sistema inicial de PO_4' . $pK_{a1} = 2.2$, $pK_{a2} = 7.1$ y $pK_{a3} = 12.3$ (Ringbom, 1979). a) $V_0 = 10$ mL, H_3PO_4 con $[PO_4']_T = 0.5$ M; b) $V_0 = 10$ mL, H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$ con $[PO_4']_T = 0.5$ M; c) $V_0 = 10$ mL, H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} con $[PO_4']_T = 0.5$ M.

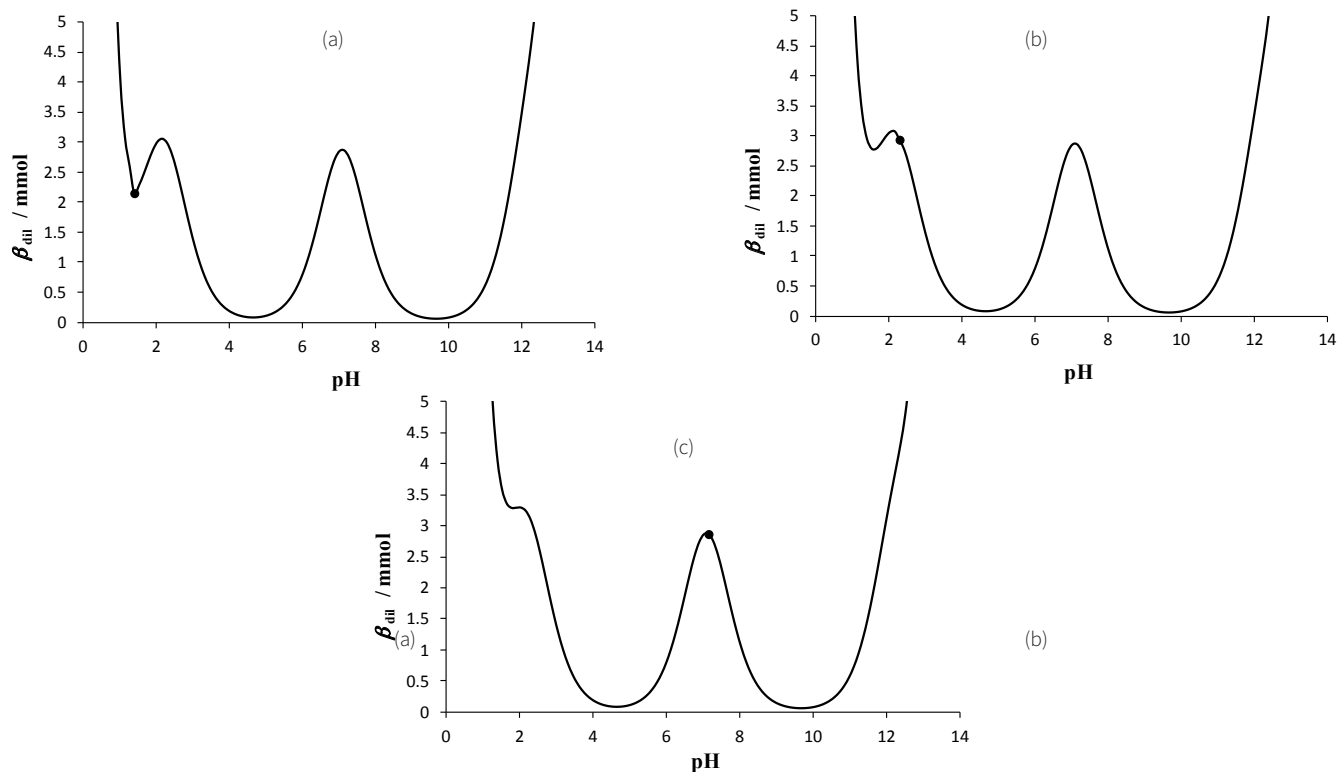


Figura 11. Curvas de $\beta_{dii} = f(\text{pH})$ con $C_b = 0.5 \text{ M}$. • Sistema inicial de PO_4' . $\text{pK}_{a1} = 2.2$, $\text{pK}_{a2} = 7.1$ y $\text{pK}_{a3} = 12.3$ (Ringbom, 1979). a) $V_0 = 10 \text{ mL}$, H_3PO_4 con $[\text{PO}_4']_{\text{T}} = 0.5 \text{ M}$; b) $V_0 = 10 \text{ mL}$, H_3PO_4 y H_2PO_4^- con $[\text{PO}_4']_{\text{T}} = 0.5 \text{ M}$, y c) $V_0 = 10 \text{ mL}$, H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} con $[\text{PO}_4']_{\text{T}} = 0.5 \text{ M}$.

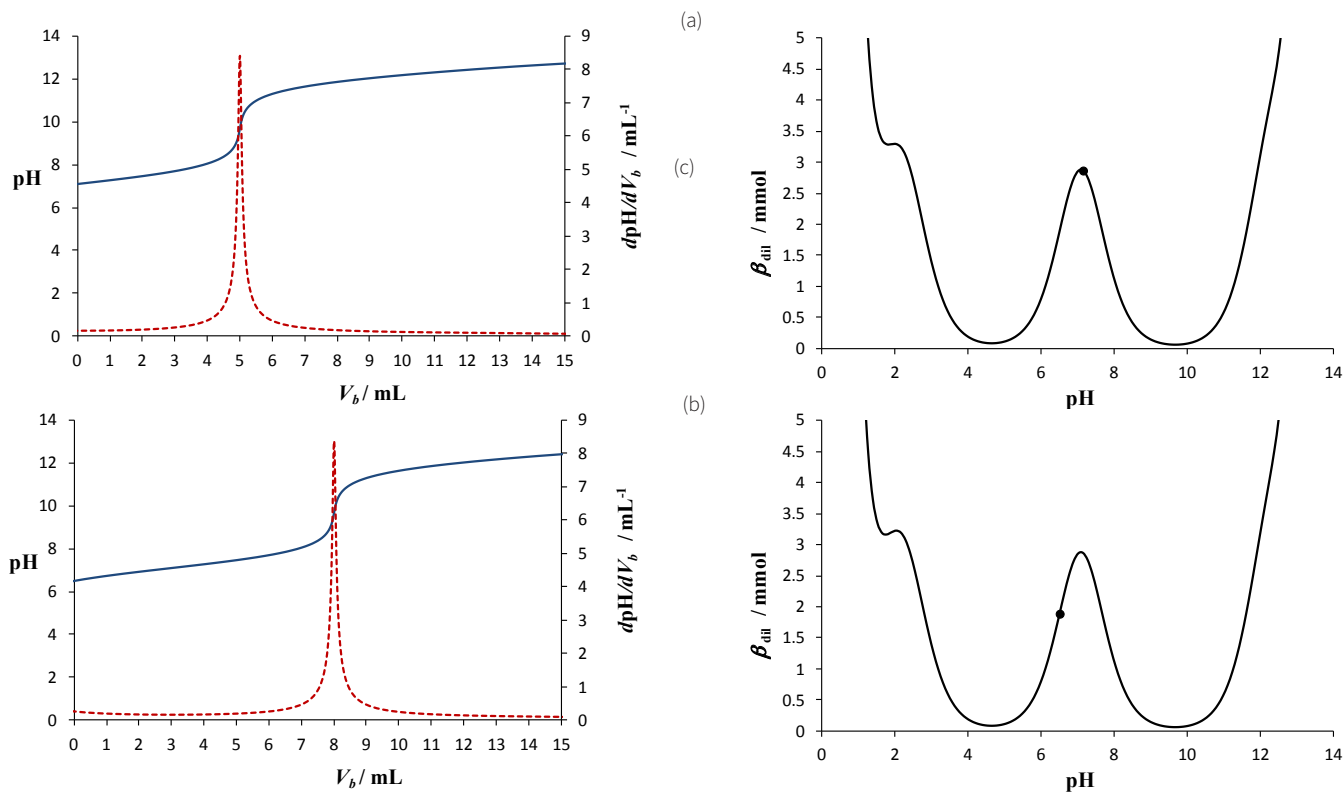


Figura 12. Curvas de $\text{pH} = f(V_b)$, $d\text{pH}/dV_b$ y $\beta_{dii} = f(\text{pH})$ teóricas. $C_b = C_a = 0.5 \text{ M}$. • Sistema inicial de PO_4' . $\text{pK}_{a1} = 2.2$, $\text{pK}_{a2} = 7.1$ y $\text{pK}_{a3} = 12.3$ (Ringbom, 1979). a) $V_0 = 10 \text{ mL}$, 2.5 mL de $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.5$, 2.5 mL de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.5$, 2.5 mL de $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.5$ y 2.5 mL de $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.5$ con $[\text{PO}_4']_{\text{T}} = 0.5 \text{ M}$; b) $V_0 = 10 \text{ mL}$, 2.5 mL de $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.6$, 2.5 mL de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.8$, 2.5 mL de $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.2$ y 2.5 mL de $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.4$ con $[\text{PO}_4']_{\text{T}} = 0.5 \text{ M}$.

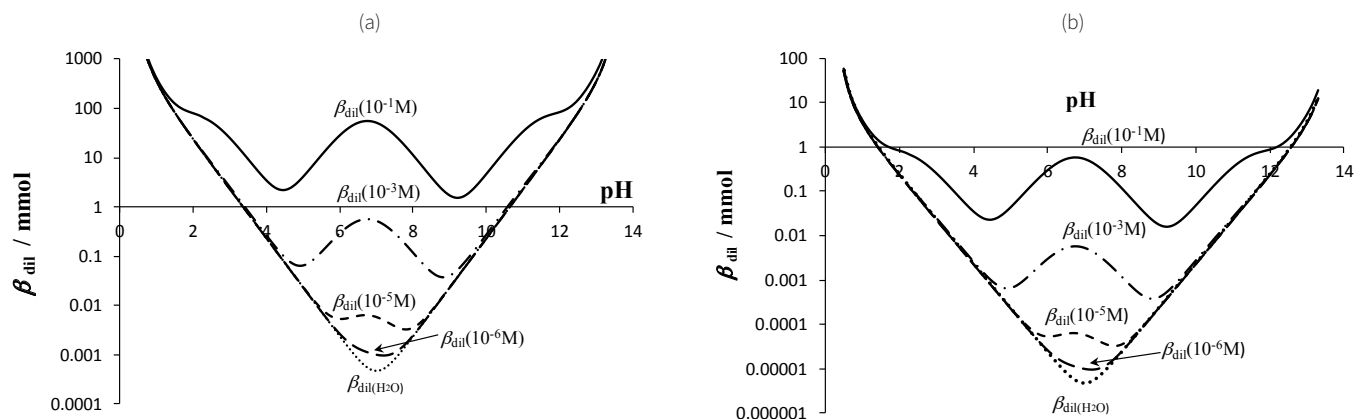


Figura 13. Curvas calculadas de $\beta_{\text{dil}} = f(\text{pH})$ de sistemas valorados conteniendo las especies H_3PO_4 y H_2PO_4^- a concentraciones totales de PO_4' de 10^{-1} M, 10^{-3} M, 10^{-5} M y 10^{-6} M. La línea punteada representa la curva de $\beta_{\text{dil}} = f(\text{pH})$ del agua y sus partículas básica y ácida. $C_b = C_a = 0.5$ M. $\text{p}K_{a1} = 2.1$ (Turner y col., 1992), $\text{p}K_{a2} = 6.75$ (Saha y col., 1996) y $\text{p}K_{a3} = 11.71$ (Martínez-Calatayud y col., 1987). a) $V_0 = 1000$ mL, y b) $V_0 = 10$ mL.

al combinar 2.5 mL de $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.6$, 2.5 mL de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.8$, 2.5 mL de $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.2$ y 2.5 mL de $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.4$, con $[\text{PO}_4']_{\text{T}} = 0.5$ M.

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 β_{dil} 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. Como se verá en esta sección, β_{dil} toma en cuenta el tamaño del sistema.

La figura 13 muestra una serie de curvas $\beta_{\text{dil}} = f(\text{pH})$ para soluciones de igual volumen inicial, y que contiene las especies H_3PO_4 y H_2PO_4^- a diferentes concentraciones del sistema de PO_4' . En la figura 13a se considera un $V_0 = 1000$ mL y para la figura 13b, un $V_0 = 10$ mL. 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 (2000).

Por otra parte, la figura 13 muestra la curva del agua, $\beta_{\text{dil}(\text{H}_2\text{O})} = f(\text{pH})$, valorada con base fuerte y ácido fuerte, la cual permite ver un límite inferior dado por este disolvente y de sus partículas ácida y básica (línea punteada). 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.

La figura 13 muestra también que hay una *concentración mínima del sistema buffer* (C_{SBmin}), pequeña, donde el sistema de PO_4' ya no contribuye a β_{dil} , y solo las especies ácida y básica del disolvente la determinan independientemente del tamaño de la solución buffer; en este caso, la $C_{\text{SBmin}} \approx 10^{-6}$ 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 $\text{p}K_{a2} = 6.75 \approx 7.0$; pero en otros casos (cuando $\text{p}K_a < 7.0$ o $\text{p}K_a > 7.0$) se debe esperar que la C_{SBmin} sea mayor; es decir, para $\text{p}K_a$ 5 o 9, la $C_{\text{SBmin}} = 10^{-5}$ M y para $\text{p}K_a$ 3 u 11, la $C_{\text{SBmin}} = 10^{-3}$ M.

Por otro lado, la figura 13a representa un sistema buffer más grande que el representado en la figura 13b, debido a que los volúmenes iniciales son 1000 y 10 mL, respectivamente. Como se observa en estas figuras, β_{dil} crece cuando aumenta el tamaño del sistema. 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.

Conclusiones

Se diseñó un modelo general para estudiar la curva de valoración y la capacidad buffer de mezclas de especies de un solo sistema polidonor.

Al estudiar la capacidad buffer de soluciones que contienen un sistema polidonor a diferentes concentraciones, se concluye que la capacidad buffer de un sistema disminuye cuando la concentración total del sistema polidonor disminuye. Asimismo, se concluye que la contribu-

ción del sistema polidonor a la capacidad *buffer* con dilución depende del volumen inicial de la solución y del pH.

Cuando se tienen valores de pK_a separados entre sí y en el intervalo de $3 < \text{pH} < 11$, un máximo en la capacidad *buffer* se logra cuando son iguales las concentraciones de un ácido y de su base conjugada; es decir, en un valor de pH igual a su pK_a . Fuera de este intervalo, es decir en los extremos de la escala de pH, contribuyen más las partículas ácida y básica del disolvente. En los libros se menciona que el pH que se pretende imponer con la solución *buffer* debe estar en un intervalo de 2 unidades de pH centrado en el valor de pK_a de un par ácido-base. En este trabajo, se determinó que esta afirmación se cumple porque la capacidad amortiguadora de la solución *buffer* disminuye aproximadamente a una tercera parte de la capacidad *buffer* máxima en ese intervalo de pH. En estos casos, cada máximo en la curva de capacidad *buffer* se comporta como el máximo de un monodonor de mismo valor de pK_a correspondiente al par ácido-base involucrado e igual concentración total del sistema polidonor (concentración total de L).

Para valores de pK_a cercanos entre sí y en un intervalo de $3 < \text{pH} < 11$, se observó que un máximo en la capacidad *buffer* no se da en valores de pH exactamente iguales a los valores pK_a de los pares ácido-base del sistema polidonor, debido a que éstos se ven interferidos entre sí. Un sistema polidonor con valores de pK_a muy cercanos que van desde pK_{a_i} hasta pK_{a_j} , tendrá capacidad amortiguadora útil en un intervalo de pH que va desde $pK_{a_i}-1$ hasta $pK_{a_j}+1$.

Se afirma que toda solución e incluso el mismo disolvente anfiprótico (solvente o medio que pueda donar o aceptar un protón), ya tiene una cierta capacidad *buffer*. Cuando un sistema polidonor llega a una concentración muy pequeña, prácticamente ya no contribuye a la capacidad *buffer* y solo el disolvente y sus especies ácida y básica la determinan. Esta concentración define una *concentración mínima del sistema buffer* (C_{SBmin}) para que se manifieste en el sistema.

Finalmente, se establece que β_{dil} crece cuando el tamaño del sistema aumenta. Por lo tanto, cuando se tiene un sistema más grande que otro, el sistema de mayor tamaño impondrá mejor el pH que el de menor tamaño.

Referencias

- Asuero, A. G., Buffer capacity of a polyprotic acid: First derivative of the buffer capacity and pK_a values of single and overlapping equilibria, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **37**, 269-301, 2007.
- Asuero, A. G. y Michałowski, T., Comprehensive formulation of titration curves for complex acid-bases systems and its analytical implications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **41**, 151-187, 2011.
- Christian, G. D., *Química analítica*. México, México: McGraw-Hill, 2009.
- De Levie, R., General expressions for acid-base titrations of arbitrary mixtures, *Analytical Chemistry*, **68**, 585-590, 1996.
- Efstathiou, C. E., *Acid-base titration curves*. University of Athens, Greece. Consultada por última vez en enero 31 de 2014, de la URL <http://www.chem.uoa.gr/Applets/AppletTitration/AppletTitration2.html>
- Harris, D. C., *Análisis químico cuantitativo*. Barcelona, España: Reverté, 2012.
- IUPAC *Compendium of Chemical Terminology – the Gold Book*, 2012. Versión electrónica, IUPAC, consultada por última vez en febrero 6 de 2014, de la URL <http://goldbook.iupac.org/index.html>
- King, D. W. y Kester D. R., A general approach for calculating polyprotic acid speciation and buffer capacity, *Journal of Chemical Education*, **67**, 932-933, 1990.
- Martínez-Calatayud, J., Campins-Falcó P. y Micó-Albert R., Flow method for the titration of weak acids or weak bases using linear titration plots, *Analyst*, **112**, 1063-1066, 1987.
- Moya-Hernández, R.; Rueda-Jackson, J. C.; Ramírez-Silva, M. T.; Vázquez-Coutiño, G. A.; Havel, J. y Rojas-Hernández, A., Statistical study of distribution diagrams for two-component systems: relationships of means and variances of the discrete variable distributions with average ligand number and intrinsic buffer capacity, *J. Chem. Ed.*, **79**, 389-392, 2002.
- Rilbe, H., On the use of dimension-less parameters in acid-base theory. I- The buffer capacity of simple ampholyte solutions, *Electrophoresis*, **13**, 811-816, 1992.
- Ringbom, A., *Formación de Complejos en Química Analítica*. Madrid, España: Alhambra, 1979.
- Rojas-Hernández, A., Ramírez, M. T., González, I. e Ibañez, J. G., Predominance-Zone Diagrams

- in Solution Chemistry. Dismutation Processes in Two-Component Systems (M-L), *Journal of Chemical Education*, **72**, 1099-1105, 1995.
- Rojas-Hernández, A., Rodríguez-Laguna, N., Ramírez-Silva, M. T. y Moya-Hernández, R., Distribution diagrams and graphical methods to determine or to use the stoichiometric coefficients of acid-base and complexation reactions. In: Alessio Innocenti (ed.), *Stoichiometry and Research: The Importance of Quantity in Biomedicine*, 287-310, 2012. Rijeka, Croatia: Publisher In-Tech (Open Access Publisher). Una versión electrónica de este libro fue consultada por última vez en enero 31, 2014, de la URL <http://www.intechopen.com/books/stoichiometry-and-research-the-importance-of-quantity-in-biomedicine/distribution-diagrams-and-graphical-methods-to-determine-or-use-the-stoichiometric-coefficients-of-a>
- Saha, A.; Saha N.; Ji, Liang-Lian; Zhao, J.; Gregañ, F.; Sajadi, S. A. A.; Song, B. y Sigel, H., Stability of metal ion complexes formed with methyl phosphate and hydrogen phosphate, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **1**, 231-238, 1996.
- Segurado, M. A. P., Extreme values in chemistry: buffer capacity, *The Chemical Educator*, **8**, 22-27, 2003.
- Skoog, A. D., West, D. M., Holler, J. F. y Crouch, S. R., *Fundamentos de Química Analítica*. México, México: Thomson, 2005.
- Tarapčik, P. y Beinrohr, E., *Implementation of a universal algorithm for pH calculation into spreadsheet and its use in teaching in analytical chemistry*. Faculty of Chemical and Food Technology STU, Slovakia.
- Turner, D. R., Correia-dosSantos M. M., Coutinho y Gonçalves M. L., Rapid pK measurements for multibasic weak acids by gradient flow injection titration, *Analytica Chimica Acta*, **258**, 259-267, 1992.
- Urbansky, E. T. y Schock M. R., Understanding, deriving, and computing buffer capacity, *Journal of Chemical Education*, **77**, 1640-1644, 2000.