

Tesis de Posgrado

Reguladores heterogéneos y teoría del poder regulador

Fernández, Alberto Antonio

1960

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Fernández, Alberto Antonio. (1960). Reguladores heterogéneos y teoría del poder regulador. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1041_Fernandez.pdf

Cita tipo Chicago:

Fernández, Alberto Antonio. "Reguladores heterogéneos y teoría del poder regulador". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1041_Fernandez.pdf

1.19.3

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Reguladores heterogéneos y teoría
del poder regulador

Alberto Antonio Fernández

RESUMEN

de

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

Año 1960

Rev. de Tesis: 1041

RESUMEN

Se efectuó la determinación experimental de las variaciones de pH de una suspensión de carbonato de calcio en función del agregado de solución de cloruro férrico, y a la inversa, agregando la suspensión de carbonato de calcio sobre la solución de cloruro férrico. Mientras hubo exeso de carbonato de calcio, se obtuvo en el primer caso, una meseta descendente entre pH 7,25 y 6,50 aproximadamente. Procediendo a la inversa, se estabilizó el pH en 7,25 , mientras que si la suspensión era agregada sobre agua destilada, se alcanzaba un pH de 7,50 , en cambio la suspensión misma de carbonato de calcio tenía como valor medio pH 8,36 .

Para explicar estas discrepancias, se estudiaron teóricamente los factores que podían determinar el pH de esos sistemas, encontrándose la fórmula siguiente, válida para los sistemas en equilibrio:

$$pH = K + \frac{3}{2} pf_{Cl_2Ca} + \frac{1}{2} pCa$$

en la cual K tiene un valor calculado igual a 6,67 , pf_{Cl_2Ca} es igual a $-\log f_{Cl_2Ca}$, siendo f_{Cl_2Ca} el coeficiente de actividad media del cloruro de calcio, y $pCa = -\log [Ca^{++}]$.

Esta fórmula se comprobó experimentalmente con suficiente aproximación, encontrándose para K el valor 6,24 , concordante con el calculado.

Por lo demás, los valores observados correspondientes a la suma de los dos últimos términos de la ecuación se encuentran sobre una recta con pendiente de 45° , como era de esperarse. La aplicación de ésta ecuación a los casos considerados primeramente, permitió determinar que los mismos no se encontraban en equilibrio, incluyendo la suspensión pura de carbonato de calcio, la cual por

estar preparada con agua hervida, daba un pH de 8,36 , siendo su valor para el estado de equilibrio con el aire igual a 7,85 calculado y 7,80 observado. En todos los otros casos los valores de pH son inferiores a los correspondientes al equilibrio, por retener las soluciones cierta cantidad de anhídrido carbónico, que solo se elimina lentamente.

Las consideraciones hechas sobre la teoría del poder regulador, nos llevaron a aceptar que el poder amortiguador β , viene dado por la suma de un poder regulador verdadero ρ producido por mecanismos químicos, y de un valor β_0 que depende del pH de la solución únicamente, o sea

$$\beta = \rho + \beta_0$$

por lo tanto β nunca se anula, pues cuando ρ se hace 0 , $\beta = \beta_0$.

Se demostró una fórmula general para la ecuación de Henderson, cuya segunda derivada se anula en el punto de máximo poder buffer, y de la cual pueden deducirse las ecuaciones aproximadas ya conocidas para el pH de los ácidos y bases débiles en soluciones puras, y en cualquier grado de neutralización parcial hasta llegar a las sales puras en solución inclusive. Se demostró que el criterio de Prelat en su definición de poder buffer no es aceptable por cuanto su derivada no se anula en el punto de máxima capacidad reguladora.

Respecto del poder regulador de la suspensión de carbonato de calcio, se dedujo una ecuación que demuestra que al contrario de lo que ocurre en los sistemas homogéneos, en éste caso el poder regulador aumenta constantemente sin pasar por ningún máximo. Esto se comprobó además en forma experimental.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

**Reguladores heterogéneos y teoría
del poder regulador**

Alberto Antonio Fernández

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

Año 1960

TESIS: 1041

LA FINEZA DE LA PAZ

MI RECONOCIMIENTO AL DOCTOR ANSEL GUERRERO

PABRINO DE TESIS

AGRADEZCO A LAS PERSONAS QUE FACILITARON
LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO, ESPECIAL-
MENTE AL SR. ALFREDO E. FIGHTER POR SU
PROLIJA EJECUCION DE LOS GRAFICOS.

A MI MADRE, ESPOSA E HIJA, TESTIMONIO

DE GRATITUD Y AFECTO

I - INTRODUCCION

a) Reguladores heterogéneos

El empleo de carbonato de calcio y con menor frecuencia carbonato de magnesio, óxido de magnesio, etc. como sustancias capaces de neutralizar la acidez de una solución cuando se añaden en pequeño exceso, resulta familiar tanto en la técnica como en el laboratorio. Al referirse a las suspensiones acuosas de dichas sustancias, Guerrero las ha llamado " reguladores heterogéneos " y ha empleado el carbonato de bario para la preparación de los cationes trivalentes de la tercera división (1).

En química analítica es muy común el empleo de óxido de zinc y carbonato de zinc con fines parecidos. En microbiología, especialmente en fermentaciones industriales se emplea frecuentemente el carbonato de calcio en los medios de cultivo, para neutralizar la acidificación producida durante el desarrollo de algunos microorganismos.

Resulta interesante por lo tanto, estudiar que variaciones de pH puede experimentar un sistema de esta naturaleza en determinadas condiciones. En el presente caso, se ha procedido con suspensiones de carbonato de calcio frente a soluciones de cloruro férrico y de ácido clorhídrico, en la forma que se describe en la parte experimental, de manera que tales observaciones puedan prestar alguna utilidad en los casos mencionados.

Estas separaciones analíticas se basan en un ajuste del pH a un valor tal que determinados cationes resultan insolubles, mientras el resto permanece en solución. Para el caso del ion férrico, la dependencia de la solubilidad respecto del pH puede verse en el

gráfico de la figura 1. (3).

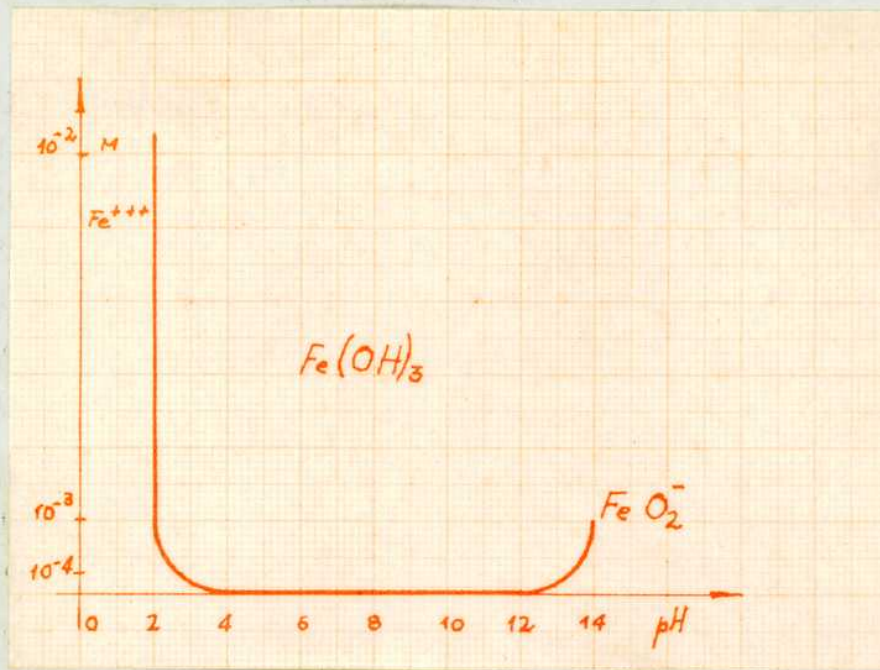
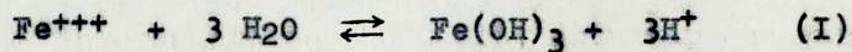


Fig. 1 - Solubilidad del Fe^{+++} en función del pH

Como las sales férricas dan soluciones ácidas debido a la hidrólisis según la ecuación:



Para que la precipitación sea total, el carbonato de calcio añadido debe proveer una $[H^+]$ tal que la $[Fe^{+++}]$ adquiera un valor despreciable. Dicho de otra manera, si el pH fuese demasiado bajo quedarían iones Fe^{+++} en solución; si en cambio fuese demasiado alto se produciría la precipitación de otros iones de los que se lo desea separar.

Un sistema capaz de mantener el pH de una solución entre límites más o menos estrechos constituye un regulador o buffer también llamado amortiguador o tampón.

En resumen, la efectividad de los métodos de separación mencionados o los ajustes de pH en los diversos medios dependen del poder regulador del sistema.

Transcribimos algunas frases de un libro (2) que aplica estos conceptos: " pueden actuar como buffers a) por precipitación como consecuencia de la formación de compuestos insolubles como carbonato de calcio. b) por adsorción de iones hidrógeno, como el carbón y los coloides y c) por acción de membrana la cual por permeabilidad selectiva puede eliminar uno de los iones activos de la esfera de acción". Nótese que habla del carbonato de calcio como un buffer "por precipitación" " Parece existir una curiosa resistencia de parte de muchos experimentadores a usar este método de investigación (β índice buffer de Van Slyke) como podría ser usado ".

b) Teoría del poder regulador

Van Slyke (4) define como poder regulador o capacidad reguladora β de una solución como:

$$\beta = \frac{dB}{d \text{ pH}} = \frac{-dA}{d \text{ pH}} \quad (\text{II})$$

donde:

dB es = diferencial de los equivalentes de base fuerte añadidos a un litro de solución.

dA = idem de ácido fuerte

$d\text{pH}$ = diferencial de pH

O sea: poder buffer o capacidad reguladora es la derivada de la cantidad de equivalentes de base o ácido fuertes añadidos por litro de solución respecto de la variación de pH.

Se comprende que $dB = -dA$, pues el primero provoca un aumento de pH y el segundo una disminución con lo cual β resulta siempre positivo.

Cuando se trata de soluciones de ácidos fuertes:

$$dA = d [H^+]$$

$$y \text{ dpH} = - \text{dlog}[\text{H}^+] = \frac{-1}{2,3} \text{dln} [\text{H}^+] = \frac{-1}{2,3} \cdot \frac{d[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

por lo tanto

$$\beta = 2,3 [\text{H}^+]$$

Igualmente tratándose de soluciones de base fuerte

$$dB = d[\text{OH}^-]$$

$$y \text{ dpH} = \frac{-1}{2,3} \text{dln} [\text{H}^+] = \frac{-1}{2,3} \text{dln} \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad \text{dónde } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

• sea

$$\text{dpH} = \frac{-1}{2,3} (-\text{dln} [\text{OH}^-]) = \frac{1}{2,3} \frac{d[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

por lo tanto

$$\beta = 2,3 [\text{OH}^-]$$

y en general para ácidos y bases fuertes

$$\beta = 2,3 ([\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) \quad (\text{III})$$

Se sobreentiende que en lugar de $[\text{H}^+]$ corresponde considerar $[\text{OH}^-]$ y en lugar de las concentraciones deben tenerse en cuenta las correspondientes actividades. Para soluciones diluidas es suficiente trabajar con las concentraciones. Este criterio se aplicará en todo lo que sigue del presente trabajo.

Cuando se trate de ácidos fuertes concentrados en los que el grado de disociación no llega a la unidad se tendrá:

$$d[\text{H}^+] = \alpha_a \cdot dA$$

$$y \text{ por lo tanto } \beta = 2,3 \frac{[\text{H}^+]}{\alpha_a}$$

siendo $\alpha_a =$ grado de disociación del ácido para esa concentración.

Para una base

$$\beta = 2,3 \frac{[\text{OH}^-]}{\alpha_b}$$

donde α_b tiene el mismo significado para la base.

En general

$$\beta = 2,3 \left(\frac{[\text{H}^+]}{\alpha_a} + \frac{[\text{OH}^-]}{\alpha_b} \right) \quad (\text{IV})$$

Por otra parte si en la definición de β se sustituye dpH por su valor:

$$\text{dpH} = \frac{-1}{2,3} \frac{d[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

se obtiene

$$\beta = -2,3 [\text{H}^+] \frac{dB}{d[\text{H}^+]} = 2,3 [\text{H}^+] \frac{dA}{d[\text{H}^+]} \quad (\text{V})$$

En esta fórmula puede verse que la capacidad reguladora, depende del cambio absoluto de la concentración de iones hidrógeno, y también de la misma concentración de iones hidrógeno, o dicho más propiamente del cambio relativo de la concentración hidrogeniónica, el cual viene dado por el cociente $\frac{d[\text{H}^+]}{[\text{H}^]}$ (en realidad, en la fórmula (V) aparece la inversa de este cociente). Esta es una expresión general para obtener el valor de β en cualquier caso, mientras que la ecuación (IV) solo vale para ácidos y bases fuertes. Su relación con la (V) se obtiene de que para un ácido fuerte

$$\frac{dA}{d[\text{H}^+]} = \frac{1}{\alpha_a}$$

y para una base fuerte

$$\frac{dB}{d[\text{H}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_w} \frac{dB}{d[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]} \frac{dB}{d[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]} \frac{1}{\alpha_b}$$

con lo cual la (V) da para ácidos y bases fuertes respectivamente

$$\beta = 2,3 \frac{[\text{H}^+]}{\alpha_a} \quad \text{y} \quad \beta = 2,3 \frac{[\text{OH}^-]}{\alpha_b}$$

II - PARTE EXPERIMENTAL

El propósito de estos ensayos ha sido comprobar las variaciones de pH experimentadas por una solución de Cl_3Fe mediante el agregado de una suspensión de CO_3Ca y reciprocamente; hacer las curvas correspondientes y luego aplicar los conceptos de poder buffer.

Para ello se empleó un potenciómetro electrónico de la marca "Thermetrón" con un microelectrodo de vidrio y escala del pH al décimo. Las drogas utilizadas fueron del tipo pre-análisis.

Inicialmente se preparó una suspensión de carbonato de calcio al 1 % con agua destilada, hervida y enfriada, la cual dió un pH de 8,3; y una solución de cloruro férrico aproximadamente 0,1 N con un pH de 2,85.

Después de realizar algunos tanteos, se tomaron 50 ml. de solución de Cl_3Fe y se le fué añadiendo el CO_3Ca medido con pipeta y mezclándolo con fuerte agitación de medio minuto en una probeta con tapa de vidrio esmerilado. Luego de cada adición se tomó el pH en el microelectrodo de vidrio, volviendo posteriormente la muestra a la probeta. Los valores hallados figuran en la tabla 1 y gráfico de la fig. 2, donde puede verse que la constancia final del pH no fué de 8,3 como en el caso de la suspensión de CO_3Ca sola, sino de 7,4.

Este pH final más ácido que lo esperade pudo observarse también en otras condiciones de acuerdo con el siguiente ensayo: se tomaron unos 20 ml. de suspensión de CO_3Ca y se le añadió 1 ml. de HCl 0,1 N con lo cual el pH descendió a 6,88; pero haciéndole hervir por algunos segundos y una vez frío se constató un ascenso de pH hasta 7,49. En primera instancia el ascenso de pH podría ser atribuido a la influencia del CO_2 , el cual fué expulsado por la ebullición, pero aún así no se alcanza tampoco el pH original de la suspensión del CO_3Ca . Sin embargo, como se verá más adelante, todo este sistema está regulado por un equilibrio entre los diversos iones según una ecuación dedu-

cida teóricamente, y a la cual se aproximan los valores hallados en la medida que se alcanza dicho equilibrio.

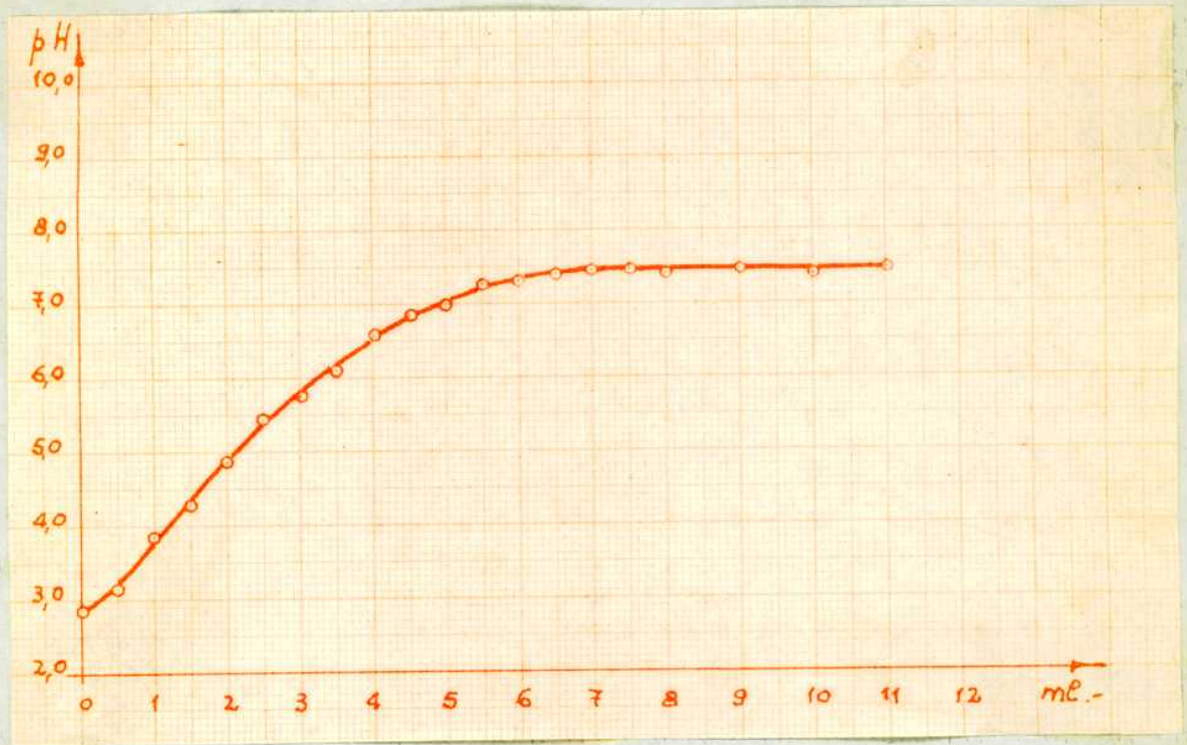


Fig. 2 - Agregado de CO_3Ca 1% a 50 ml de Cl_3Fe 0,1 N a 22° C

ml.	pH	ml.	pH
0	2,85	5,0	6,99
0,5	3,15	5,5	7,27
1,0	3,83	6,0	7,30
1,5	4,30	6,5	7,40
2,0	4,85	7,0	7,46
2,5	5,42	7,5	7,48
3,0	5,73	8,0	7,40
3,5	6,10	9,0	7,49
4,0	6,58	10,0	7,40
4,5	6,85	11,0	7,40

Tabla 1 - Agregado de CO_3Ca 1% a 50 ml. de Cl_3Fe 0,1 N a 22° C.

Esto último no es rápido debido a la presencia del CO_3Ca en fase sólida, que no permite el establecimiento del equilibrio iónico instantáneo. Lo mismo ocurre con el CO_2 disuelto y en equilibrio con el CO_2 del aire.

Por lo tanto puede admitirse que en estas condiciones los sistemas estudiados no se hallan en perfecto estado de equilibrio (o por lo menos que lo alcanzan lentamente).

Procediendo ahora a la inversa se tomó 1 ml. de la suspensión de CO_3Ca al cual se le fué añadiendo la solución de Cl_3Fe desde una bureta, midiendo el pH al cabo de cada adición, previa agitación energética de medio minuto tal como se efectuó anteriormente. Los valores hallados figuran en la tabla 2 y el gráfico de la figura 3.

Habiendo así encontrado que las concentraciones de los reactivos resultaban convenientes, se prepararon cantidades mayores de cada uno de ellos para realizar todas las experiencias.

I) Suspensión de carbonato de calcio

Este carbonato se preparó en el laboratorio siguiendo la técnica que se describe en Giral y Rejahn (5). Una vez seco a $80-90^\circ \text{C}$, se pesaron 10 g llevándolo con agua destilada recientemente hervida y enfriada al volumen de 1 litro (0,1 M).

II) Solución de cloruro férrico

Se preparó pesando 21,6 g de Cl_3Fe anhidro y disolviéndolo en 4 litros de agua y acidulando con HCl hasta pH 2,4 (0,1 N).

Con estas soluciones se procedió a verificar la exactitud de los datos obtenidos anteriormente repitiendo cinco veces la misma experiencia en la siguiente forma: tomando 3 ml. de la suspensión de CO_3Ca en una probeta con tapa de vidrio esmerilado de 100 cc. y previa verificación del pH, se comenzaba la adición del Cl_3Fe , agitando cada vez energicamente durante un minuto. Después de cada adición se retiraba una

pequeña cantidad con una pipeta capilar, se tomaba el pH y se volvía nuevamente la muestra a la probeta.

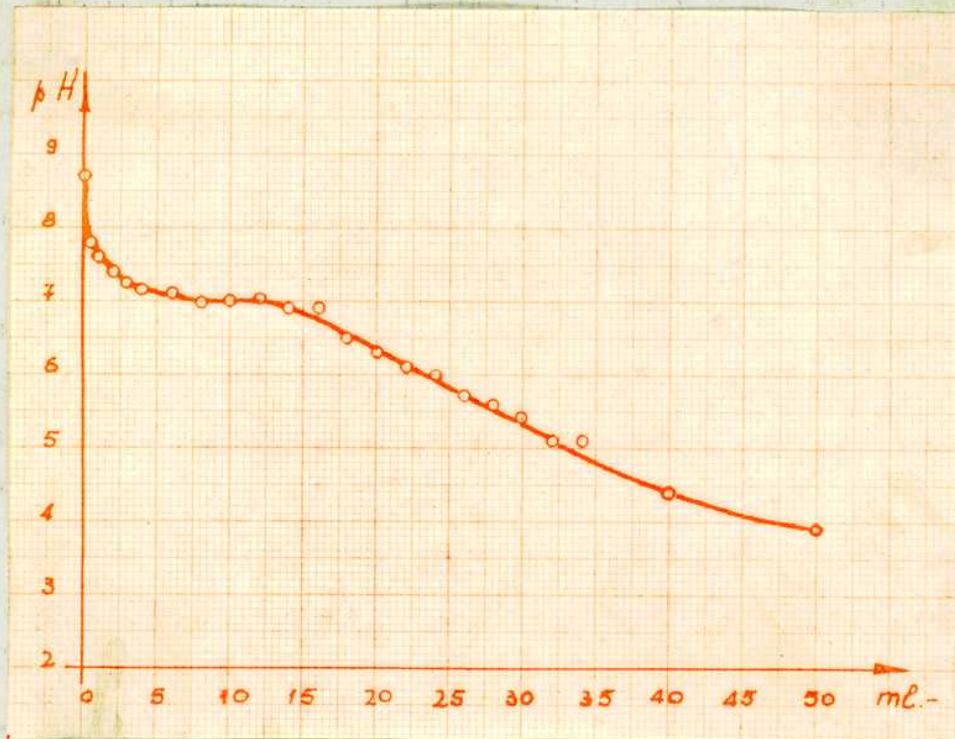


Fig. 3 - Agregado de Cl_3Fe 0,1 N a 1 ml. de CO_3Ca 1% a 25° C

ml.	pH	ml.	pH
0	8,70	16,0	6,9
0,5	7,8	18,0	6,5
1,0	7,6	20,0	6,3
2,0	7,4	22,0	6,1
3,0	7,25	24,0	6,0
4,0	7,15	26,0	5,7
6,0	7,10	28,0	5,6
8,0	6,95	30,0	5,4
10,0	7,0	32,0	5,1
12,0	7,05	34,0	5,1
14,0	6,9	40,0	4,4
		50,0	3,9

Tabla 2 - Agregado de Cl_3Fe a 1 ml. de CO_3Ca 1% a 25° C

Los valores hallados figuran en la tabla 3 bajo las columnas A, B, C, D y E; la misma tabla incluye un ensayo en blanco efectuado con 3 ml. de agua destilada en lugar de CO_3Ca . En las tres últimas columnas de la misma tabla figuran los valores máximos, mínimos y los promedios de todos ellos, los cuales se han llevado al gráfico de la fig. 4 juntamente con los resultados del ensayo en blanco.

Es interesante consignar el siguiente hecho observado durante estas experiencias: cuando se colocaba cada muestra en el potenciómetro se observó que el pH registrado disminuía a medida que el CO_3Ca sedimentaba, llegando a alcanzar valores que estaban en más o menos 0,2 unidades de pH por debajo de la magnitud original, la cual podía ser alcanzada nuevamente por simple agitación, y otra vez disminuía si se dejaba sedimentar. Este fenómeno, debido probablemente a un potencial de membrana generado por las partículas de CO_3Ca interpuestas entre los electrodos y la solución (6), se habría evitado trabajando con el sobrenadante, pero como esto habría exigido un tiempo demasiado largo para cada medición, se prefirió tomar los valores obtenidos con la suspensión agitada, los cuales resultan igualmente comparables entre sí.

En forma análoga se procedió en la experiencia inversa, es decir añadiendo CO_3Ca en suspensión, a 50 ml. de solución de Cl_3Fe . Los resultados pueden apreciarse en la tabla 4. En la fig. 5 se ha representado gráficamente los valores máximos, mínimos y el promedio general de las cinco determinaciones, como así también el ensayo en blanco hecho con 50 ml. de agua destilada en lugar del Cl_3Fe . En este gráfico, podemos comparar todos los resultados obtenidos hasta ahora. En primer lugar, se observa que el pH máximo alcanzado al añadir suspensión de CO_3Ca sobre el H_2O destilada es 7,25 aproximadamente, mientras que la suspensión misma es término medio 8,36 según la tabla 3. Esta diferencia puede deberse al CO_2 disuelto en el agua, el cual como se recordará fué expulsado por ebullición del agua con que se preparó la suspensión de CO_3Ca , lo cual hace que esta no se encuentre en equilibrio con el ai-

re, hasta pasado un tiempo más o menos largo. En efecto, al cabo de varios meses se volvió a tomar el pH a la suspensión dando 7,80, valor bastante próximo al que se alcanza en el ensayo en blanco. Por otra parte si se hierven 50 ml. de esta suspensión de pH 7,80 durante 15 minutos reponiendo el agua evaporada con agua destilada hervida, y dejando enfriar, el pH vuelve hasta el valor 8,5, y si ahora se deja expuesta al aire, al cabo de cinco días se observa un nuevo descenso hasta 7,85.

Por lo dicho podemos considerar que el pH de una suspensión de CO_3Ca en equilibrio con el CO_2 del aire a 25°C será muy aproximadamente 7,80.

Finalmente podemos señalar que el pH de la meseta de la fig. 3 es decir la zona donde hay exceso de CO_3Ca es inferior al pH de equilibrio, y lo mismo ocurre en el caso de la fig. 4 el cual resulta más bajo todavía.

Como ya lo hemos comprobado el equilibrio con el CO_2 del aire tarda bastante tiempo en ser alcanzado, y por lo tanto podría suponerse que en estos dos casos hay todavía exceso de CO_2 que no se ha eliminado. Más adelante se verá que la falta de equilibrio es responsable solo en parte de las diferencias de pH observadas, pues los sistemas con CO_3Ca en suspensión pueden poseer diversos valores de pH aún estando en equilibrio con la atmósfera. El estudio teórico de este problema es el tema del capítulo siguiente.

pH	ml.	pH								
		Blanco	A	B	C	D	E	Máx.	Mín.	Med.
0,70	0	5,48	8,75	8,30	8,59	8,12	8,05	8,75	8,05	8,36
0,43	1	2,99	7,85	7,58	7,46	7,60	7,42	7,85	7,42	7,58
0,38	2	2,72	7,60	7,36	7,38	7,36	7,22	7,60	7,22	7,38
0,30	4	2,57	7,36	7,06	7,26	7,22	7,11	7,36	7,06	7,20
0,26	6	2,51	7,24	6,98	7,18	7,03	7,00	7,24	6,98	7,09
0,34	8	2,49	7,23	6,89	7,05	7,02	6,98	7,23	6,89	7,03
0,30	10	2,50	7,24	6,94	7,09	7,02	6,98	7,24	6,94	7,05
0,39	12	-	7,20	7,10	7,08	6,90	6,81	7,20	6,81	7,01
0,29	14	-	7,18	6,98	7,08	7,01	6,89	7,18	6,89	7,03
0,32	16	-	7,21	6,98	6,92	6,92	6,89	7,21	6,89	6,98
0,37	18	-	7,12	6,85	6,75	6,96	6,77	7,12	6,75	6,89
0,27	20	2,84	7,05	6,92	6,85	6,78	6,80	7,05	6,78	6,88
0,37	22	-	7,11	6,89	6,90	6,74	6,88	7,11	6,74	6,90
0,27	24	-	7,01	6,90	6,90	6,74	6,79	7,01	6,74	6,87
0,28	26	-	6,98	6,75	6,90	6,70	6,79	6,98	6,70	6,85
0,32	28	-	7,02	6,82	6,90	6,70	6,70	7,02	6,70	6,83
0,32	30	2,38	6,91	6,75	6,68	6,81	6,59	6,91	6,59	6,75
0,24	32	-	6,89	6,65	6,68	6,70	6,68	6,89	6,65	6,72
0,38	34	-	6,93	6,55	6,64	6,69	6,58	6,93	6,55	6,68
0,36	36	-	6,81	6,50	6,45	6,45	6,60	6,81	6,45	6,56
0,38	38	-	6,75	6,50	6,53	6,37	6,52	6,75	6,37	6,53
0,44	40	-	6,66	6,61	6,55	6,22	6,48	6,66	6,22	6,50
0,32	42	-	6,50	6,49	6,18	6,20	6,25	6,50	6,18	6,32
0,28	44	-	6,36	6,40	6,15	6,08	6,30	6,36	6,08	6,26

Tabla 3 - Agregado de Cl_3Fe a 3 ml. de CO_3Ca 1% a $26^\circ C$. (Cont. pág.13)

pH	ml.	pH								
		Blanco	A	B	C	D	E	Máx.	Mín.	Med.
0,12	46	-	6,20	6,08	5,95	5,95	6,19	6,20	6,08	6,07
0,26	48	-	6,04	5,94	5,78	5,92	5,90	6,04	5,78	5,91
0,26	50	-	5,84	5,78	5,58	5,59	5,74	5,84	5,58	5,70
0,29	60	-	4,75	4,56	4,46	4,49	4,78	4,75	4,46	4,41
0,24	70	-	3,83	3,59	3,67	3,60	3,73	3,83	3,59	3,68
0,20	80	-	3,36	3,20	3,20	3,16	3,20	3,36	3,16	3,22
0,17	90	-	3,11	2,95	3,00	2,98	2,94	3,11	2,94	3,00
0,07	100	2,38	2,88	2,87	2,86	2,81	2,82	2,88	2,81	2,91

Tabla 3 - Continuación de pág. 12

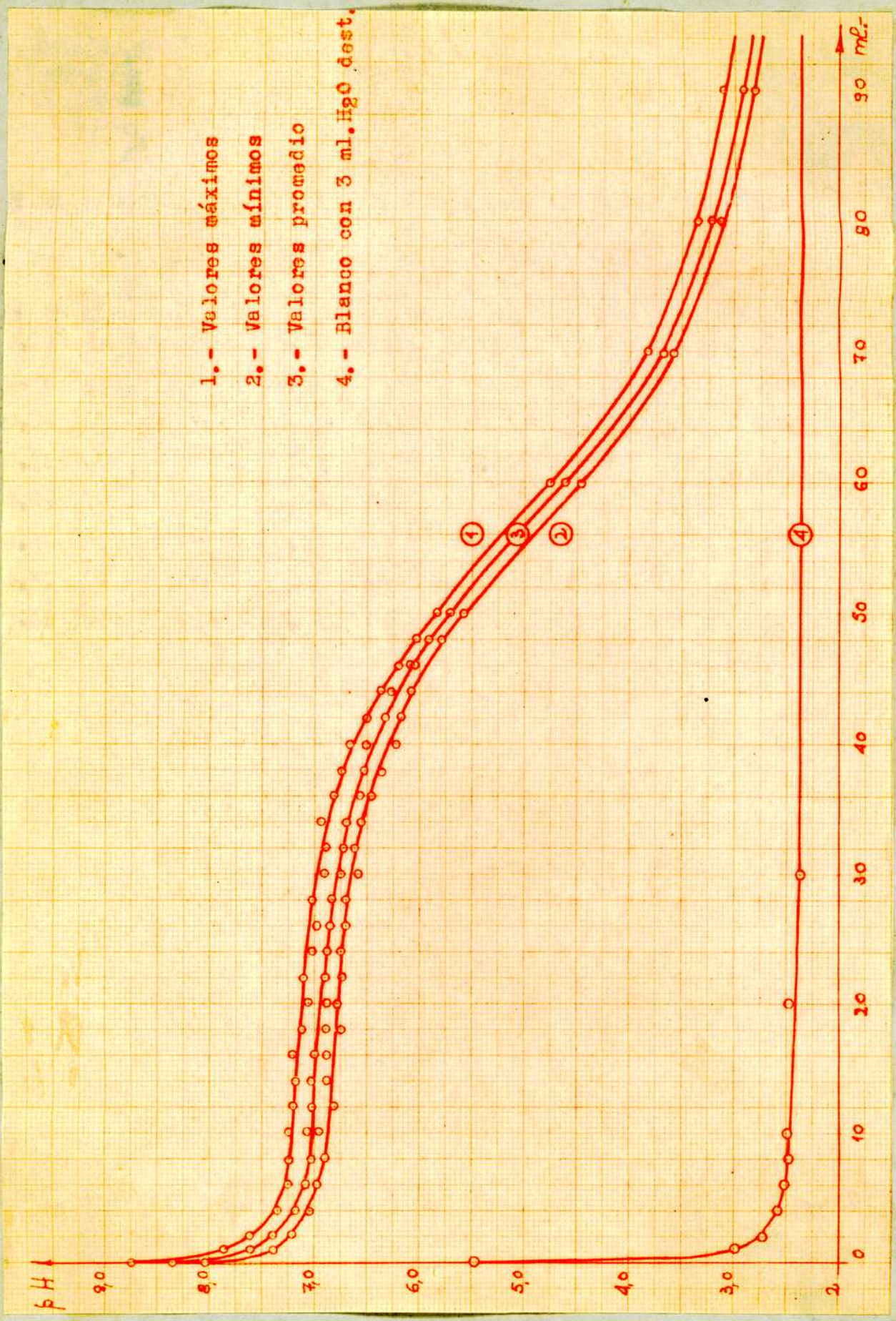


Fig. 4 - Agregado de Cl₂Fe a 3 ml. de CO₂Ca 1% a 26° C.

ml.	pH								
	Blanco	A	B	C	D	E	Máx.	Mín.	Med.
0	4,95	2,44	2,46	2,42	2,20	2,40	2,46	2,20	2,38
0,5	7,05	2,55	2,58	2,54	2,47	2,55	2,58	2,47	2,54
1	7,21	2,77	2,79	2,79	2,69	2,75	2,79	2,69	2,76
1,5	-	3,05	3,07	3,05	2,99	3,08	3,08	2,99	3,05
2	7,30	3,78	3,80	3,65	3,61	3,72	3,80	3,61	3,71
2,5	-	4,52	4,60	4,49	4,31	4,40	4,60	4,31	4,46
3	7,38	5,15	5,12	4,90	4,88	4,83	5,15	4,83	4,98
3,5	-	5,75	5,51	5,38	5,32	5,32	5,75	5,32	5,46
4	7,41	6,15	5,92	5,78	5,75	5,74	6,15	5,74	5,87
4,5	-	6,40	6,34	6,10	6,02	6,07	6,40	6,02	6,19
5	7,47	6,55	6,57	6,29	6,31	6,31	6,57	6,29	6,41
5,5	-	6,78	6,66	6,50	6,52	6,64	6,78	6,50	6,62
6	7,47	6,98	7,02	6,82	6,70	6,70	7,02	6,70	6,84
6,5	-	7,07	7,03	6,93	6,76	6,91	7,07	6,76	6,94
7	7,47	7,10	7,16	7,12	6,92	6,92	7,16	6,92	7,04
7,5	-	7,15	7,18	7,16	7,00	7,03	7,18	7,00	7,10
8	7,48	7,21	7,21	7,19	7,08	7,10	7,21	7,08	7,16
9	7,48	7,20	7,21	7,22	7,17	7,18	7,22	7,17	7,20
10	7,48	7,21	7,26	7,25	7,20	7,20	7,26	7,20	7,22
11	7,48	7,20	7,26	7,24	7,18	7,17	7,26	7,17	7,21

Tabla 4 - Agregado de CO_3Ca 1% a 50 ml. de Cl_3Fe 0,1 N a 25° C.

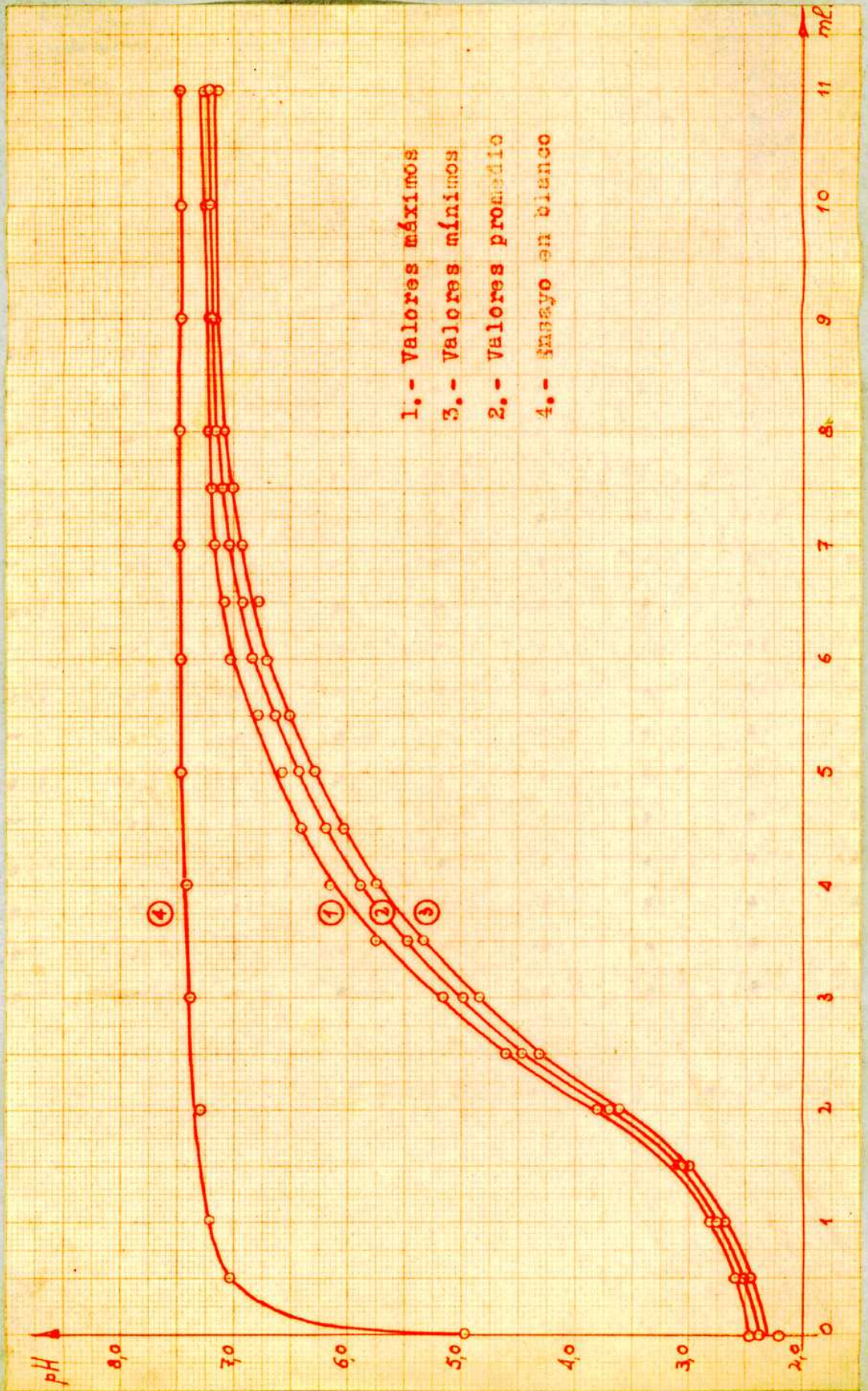


Fig. 5 - Agregado de CO_2Ca 1% a 50 ml. de Cl_2Fe 0,1 N a 25° C.

III - DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Trataremos en lo que sigue, de hallar una respuesta satisfactoria desde el punto de vista teórico, que nos permita relacionar los hechos observados, y en lo posible deducir la fórmula que vincula el pH con las demás variables del sistema estudiado. Como este sistema en general no se encuentra en equilibrio, resultaría muy difícil prever teóricamente su comportamiento en forma bien determinada. Podemos en cambio desarrollar nuestro estudio refiriéndolo al estado de equilibrio, teniendo así un punto de referencia límite hacia el cual evolucionarán los demás casos posibles.

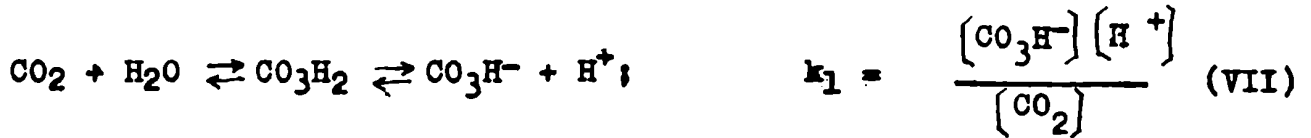
Comenzaremos considerando las tres fases entre las que se establece el equilibrio:

- 1^a) La fase sólida formada por el CO_3Ca en suspensión, a más de los hidróxidos y otros compuestos que pudieren precipitar.
- 2^a) Una solución acuosa conteniendo diversos iones, entre ellos el Ca^{++} , CO_3^{--} , CO_3H^- , Fe^{+++} , H^+ y OH^- .
- 3^a) Una fase gaseosa, que es el aire en contacto con la suspensión acuosa.

Debemos considerar además, que en las curvas estudiadas hay secciones donde todo el carbonato de calcio ha sido disuelto por los reactivos ácidos, pero nuestro propósito es estudiar el comportamiento de los sistemas con CO_3Ca , por lo tanto deberá cumplirse



donde K_s es la constante del producto de solubilidad del CO_3Ca . Además si llamamos k_1 y k_2 a las constantes de disociación del ácido carbónico, se tiene de acuerdo con las ecuaciones de equilibrio:



En donde $[\text{CO}_2]$ representa la concentración molar total del CO_2 disuelto, ya que solamente 1/100 de éste aproximadamente está combinado con el agua (7).

Si ahora multiplicamos la (VII) por la (VIII) y dividimos por la (VI) se tiene:

$$\frac{k_1 k_2}{K_s} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2][\text{Ca}^{++}]} \quad (\text{IX})$$

de donde

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{k_1 k_2}{K_s} [\text{CO}_2][\text{Ca}^{++}] \quad (\text{X})$$

A su vez $[\text{CO}_2] = s p$ (XI), donde s = solubilidad del CO_2 a una atmósfera, y a la temperatura de la experiencia; y p la presión parcial correspondiente. Por lo tanto tenemos:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{k_1 k_2}{K_s} s p [\text{Ca}^{++}] \quad (\text{XII})$$

Esta fórmula es válida para un sistema en equilibrio; en nuestro caso real, no se trata necesariamente de un sistema en equilibrio, ya que un pequeño exceso de CO_2 se elimina muy lentamente, tanto más cuanto menor sea ese exceso, además el CO_3Ca por estar en fase sólida, también tarda cierto tiempo en llegar al equilibrio con los iones de la solución. Por otra parte el factor s de la misma fórmula también variará con la composición de la solución y lo mismo puede decirse de la actividad de los iones, pero nos proponemos solamente obtener una fórmula aproximada que pueda aplicarse a las curvas obtenidas experimentalmente, comparando ambos resultados. Por lo tanto, prescindiendo de

mayores correcciones aplicaremos la fórmula XII a nuestro caso, suponiendo además que

$$\frac{k_1 k_2}{K_s} \text{ a } p = k = \text{constante} \quad (\text{XIII})$$

o sea que $[H^+]^2 = k [Ca^{++}] \quad (\text{XIV})$

e introduciendo logaritmos:

$$2 \log [H^+] = \log k + \log [Ca^{++}]$$

pasando el 2 al segundo miembro y multiplicando por - 1

$$- \log [H^+] = - \frac{1}{2} \log k - \frac{1}{2} \log [Ca^{++}]$$

o sea

$$pH = K - \frac{1}{2} \log [Ca^{++}] \quad (\text{XV}) \text{ o bien } pH = K + \frac{1}{2} pCa \quad (\text{XVI})$$

donde K es un parámetro que consideramos constante, por lo que el pH resultaría ser una función lineal del logaritmo de la $[Ca^{++}]$.

El valor de K lo hemos calculado, a partir de las siguientes constantes tomadas de Hildebrands y Powell, Principles of Chemistry 6^a ed. pág. 386-389 (7).

$$k_1 = 4,3 \times 10^{-7} \qquad p = 3 \times 10^{-4} \text{ atm.}$$

$$k_2 = 4,9 \times 10^{-11} \qquad s_{25^\circ} = 3,4 \times 10^{-2}$$

$$K_s = 4,8 \times 10^{-9}$$

Resulta entonces:

$$k = \frac{4,3 \times 10^{-7} \times 4,9 \times 10^{-11}}{4,8 \times 10^{-9}} \times 3 \times 10^{-4} \times 3,4 \times 10^{-2}$$

$$k = 4,5 \times 10^{-14} \quad \therefore \quad \log k = -13,34$$

y por lo tanto $K = - \frac{1}{2} \log k = 6,67$ (XVII)

La comprobación experimental de la fórmula (XVI) y del valor de K se llevó a cabo de la siguiente manera: se preparó una solución de Cl_2Ca 1 M purísimo (Merck) cuyo título se corrigió mediante valoración del Cl^- por el método volumétrico de Mohr, empleando CrO_4K_2 como indicador. El pH de esta solución fué igual a 5. Con esta solución madre se prepararon las diluciones que, numeradas del 1 al 10 figuran en la primera columna de la tabla 5, y cuyas concentraciones molares de Ca^{++} se indican en la cuarta columna de la misma tabla. La dilución N° 11 contiene solamente agua destilada.

La forma de obtener dichas diluciones fué llevando a 100 ml. con agua destilada los volúmenes de solución 1 M indicados en la segunda columna, o bien los de solución 0,1 M indicados en la tercera columna. Luego se colocaron estas diluciones en frascos de vidrio con tapa esmerilada y se les añadió a cada uno 0,5 ml. de suspensión de CO_3Ca de manera que siempre se mantuviera un ligero exceso. Se agitaron fuertemente, y a fin de alcanzar el equilibrio, se les hizo pasar una corriente de aire mediante succión en la forma que ilustra la fig. 6, durante treinta minutos, lo cual se repitió diariamente hasta comprobar constancia en el pH. Finalmente se tomó el pH a cada solución, y los valores hallados están en la séptima columna de la tabla 5. Puede notarse que en ningún caso se puede considerar el pH resultante como promedio pesado de 7,8 con 5.

Como la concentración del Ca^{++} podría haberse alterado al añadir CO_3Ca a las soluciones diluídas, se la determinó experimentalmente en las soluciones números 8 al 11, o sea en aquellas en que una pequeña variación puede resultar significativa.

Para este se siguieron dos métodos:

1°) Gravimetricamente: evaporando a sequedad 20 ml. de solución perfectamente filtrada, a la que posteriormente se le añadió unas gotas

de SO_4H_2 concentrado. El residuo calcinado de SO_4Ca , da la $[\text{Ca}^{++}]$, multiplicando su peso por 0,368.

2°) Volumétricamente: 4 ml. de solución filtrada se tratan con 2 ml. de solución de oxalato de amonio al 4%, se deja en reposo treinta minutos y se centrifuga durante cinco minutos a 2.000 r.p.m. ; se aspira el sobrenadante con una pipeta capilar curvada en la punta como muestra la fig. 7. Se seca la boca del tubo con papel de filtro, se lava con 3 ml. de agua amoniacal, se centrifuga, decanta, se repite el lavado, y finalmente se disuelve el precipitado en 2 ml. de SO_4H_2 1 N. calentando a baño maría a 70-80° C. Se titula con MnO_4K 0,01 N hasta tinte rosado persistente 60 segundos.

La $[\text{Ca}^{++}]$ resulta igual al número de ml. gastados multiplicado por $1,25 \times 10^{-3}$. Este método es el de Kramer y Tisdall, modificado por Clark y Collip, para determinar calcio en sangre.

Debido a la solubilidad del oxalato de calcio, deben esperarse valores bajos en los resultados, por eso se efectuó también la determinación gravimétrica, la cual debido a pequeñas cantidades de impurezas en las soluciones puede suministrar valores altos. Los resultados figuran en la tabla 6, habiéndose tomado en cuenta los promedios de ambas determinaciones, los cuales han sido trasladados a la columna 5a. de la tabla 5, con los cuales a su vez se ha calculado el $\text{pCa} = -\log[\text{Ca}^{++}]$.

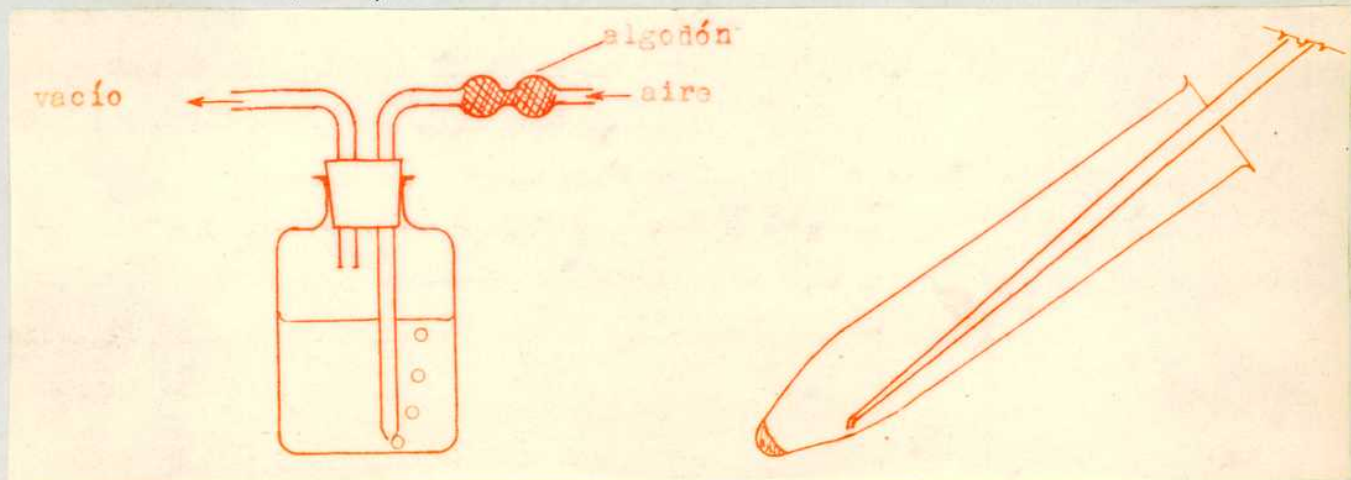


Fig. 6

Fig. 7

Sol. N°	Cl ₂ Ca 1 M	Cl ₂ Ca 0,1 M	Ca calc.	Ca obs.	† pCa	pH
1	100	-	1		0	6,35
2	63	-	$6,3 \times 10^{-1}$		0,1	6,65
3	40	-	4×10^{-1}		0,2	6,85
4	25	-	$2,5 \times 10^{-1}$		0,3	7
5	16	-	$1,6 \times 10^{-1}$		0,4	7,10
6	-	100	1×10^{-1}		0,5	7,20
7	-	32	$3,2 \times 10^{-1}$		0,75	7,40
8	-	10	1×10^{-1}	$1,1 \times 10^{-2}$	0,98	7,55
9	-	3,2	$3,2 \times 10^{-3}$	$3,55 \times 10^{-3}$	1,22	7,65
10	-	1	1×10^{-3}	$1,45 \times 10^{-3}$	1,42	7,75
11	-	-		$8,15 \times 10^{-4}$	1,54	7,80

Tabla 5

Solución N°	ml. MnO ₄ K 0,01 N	gr. SO ₄ Ca	[Ca ⁺⁺]		mol
			Volum.	Gravim.	litro Promed.
8	8,60	-	$1,1 \times 10^{-2}$		$1,1 \times 10^{-2}$
9	3,02	0,0098	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$3,55 \times 10^{-3}$
10	1,10	0,0042	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$
11	0,51	0,0024	$7,5 \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-4}$	$8,15 \times 10^{-4}$

Tabla 6

Tenemos así, una serie de valores experimentales de pCa y pH, pudiendo por lo tanto verificar si se cumple la fórmula (XVI), representando gráficamente pH en función de $\frac{1}{2}$ pCa como muestra la fig.8.

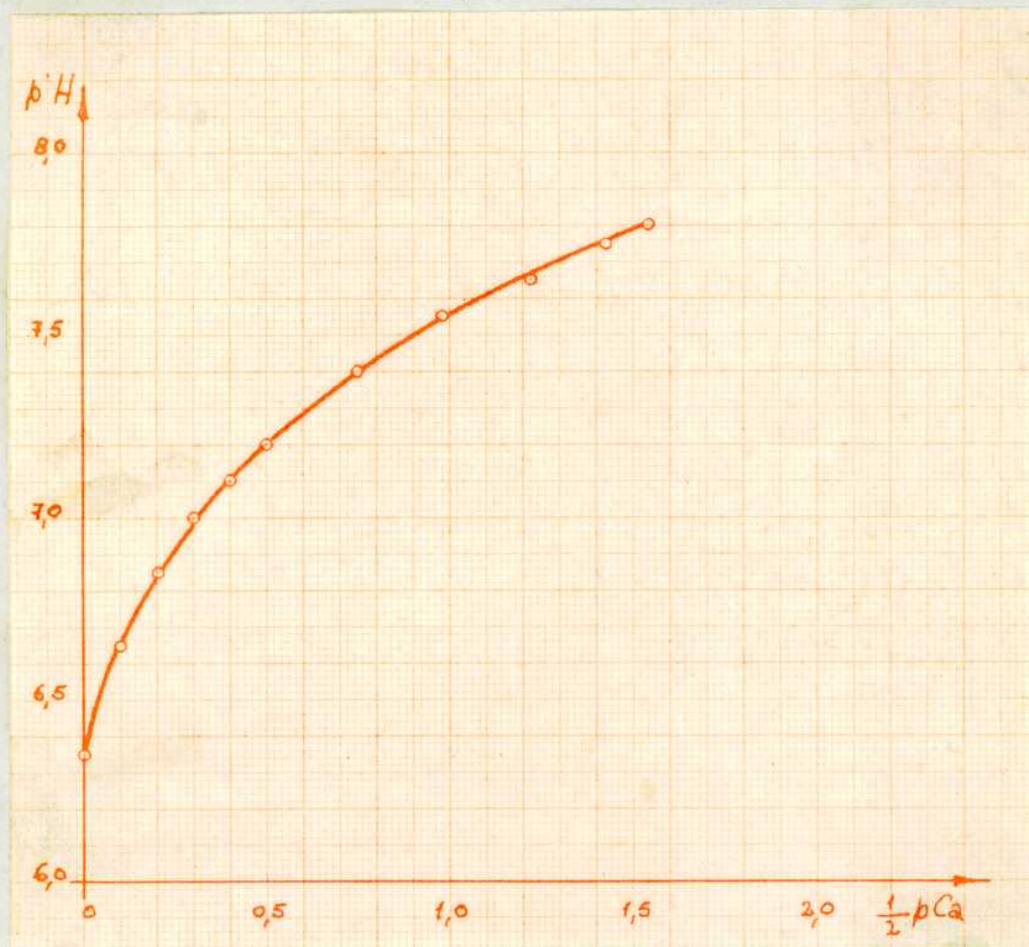


Fig. 8

Puede verse que hay cierta proporcionalidad entre el pH y el pCa de las soluciones, aún cuando los puntos no están exactamente sobre una recta con pendiente de 45° como era de esperar teóricamente. Esta desviación debe originarse principalmente por haber considerado las concentraciones en lugar de las actividades de los iones. Otra posible causa de error, consiste en haber considerado constante el valor de K, cuando en realidad este depende de la solubilidad del CO_2 , y esta varía con la concentración salina. Sin embargo dentro del ámbito de concentración de sales en que hemos trabajado podemos considerar apro-

ximadamente constante el valor de K. Teniendo esto en cuenta y sustituyendo las concentraciones por las actividades la (XIV) queda en esta forma:

$$a_{H^+}^2 = k \cdot a_{Ca^{++}} \quad (XVIII)$$

• bien $a_{H^+}^2 = k \cdot f_{Ca^{++}} \cdot [Ca^{++}] \quad (XIX)$

donde $f_{Ca^{++}}$ es el coeficiente de actividad del Ca^{++} ; y tomando logaritmos:

$$2 \log a_{H^+} = \log k + \log f_{Ca^{++}} + \log [Ca^{++}]$$

$$\therefore pH = K - \frac{1}{2} \log f_{Ca^{++}} - \frac{1}{2} \log [Ca^{++}]$$

• sea $pH = (K + \frac{1}{2} pf_{Ca^{++}}) + \frac{1}{2} pCa \quad (XX)$

No conocemos el valor del coeficiente de actividad individual del ion calcio, y podemos por ahora en primera aproximación considerarlo constante con lo cual queda:

$$pH = K + \frac{1}{2} pCa \quad (XXI)$$

La ecuación (XXI) es idéntica a la (XVI), pero ya hemos visto, que esto nos conduce a un resultado poco exacto.

Si en cambio consideramos que estas soluciones están constituidas principalmente por Cl_2Ca , podemos introducir el coeficiente de actividad media de dicha sal, el cual por definición es:

$$f_{Cl_2Ca} = \sqrt{f_{Cl^-}^2 \cdot f_{Ca^{++}}} \quad (XXII)$$

de donde

$$f_{Ca^{++}} = \frac{f_{Cl_2Ca}^3}{f_{Cl^-}^2}$$

$$\bullet \text{ sea } p f_{\text{Ca}^{++}} = - 2 p f_{\text{Cl}^{-}} + 3 p f_{\text{Cl}_2\text{Ca}}$$

lo cual sustituido en la (XX) da

$$pH = (K - p f_{\text{Cl}^{-}}) + 3/2 p f_{\text{Cl}_2\text{Ca}} + \frac{1}{2} pCa \quad (\text{XXIII})$$

Si en esta fórmula consideramos constante el valor desconocido de $p f_{\text{Cl}^{-}}$, cometeremos un error inferior al que se produce despreciando la variación de $p f_{\text{Ca}^{++}}$ en la fórmula (XX). Por lo tanto nos queda:

$$pH = K + 3/2 p f_{\text{Cl}_2\text{Ca}} + \frac{1}{2} pCa \quad (\text{XXIV})$$

En la tabla 7, figuran los valores correspondientes a cada $[\text{Ca}^{++}]$, obtenidos directamente del gráfico de la fig. 9, construido con los valores de $f_{\text{Cl}_2\text{Ca}}$ dados por Moore, Química Física, pág. 402 (8).

La interpolación se hizo numéricamente en las partes rectas y gráficamente en las partes curvas.

Con estos datos se han podido calcular $3/2 p f_{\text{Cl}_2\text{Ca}} + \frac{1}{2} pCa$ según consta en la penúltima columna (A + B) de la tabla 7. Estos mismos valores llevados al gráfico de la fig. 10, muestran que la fórmula (XXIV) se cumple con bastante aproximación. El mejor valor de K se obtuvo del promedio:

$$K = \frac{\sum pH - \sum A + B}{n} \quad (\text{XXV})$$

$$K = \frac{79,30 - 10,69}{11} = 6,24 \quad (\text{XXVI})$$

Podemos ahora, con ayuda de la fórmula (XXIV) calcular

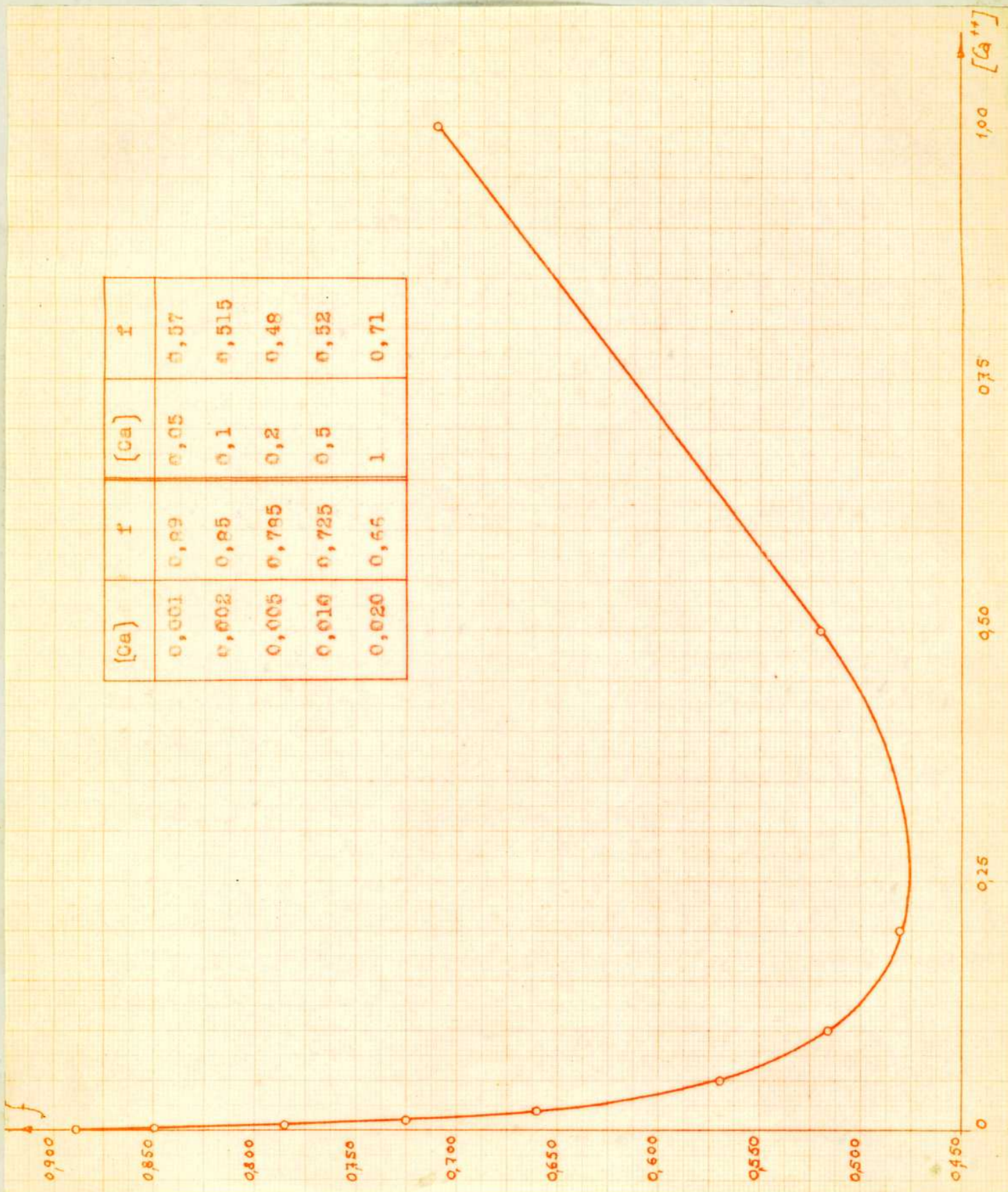


Fig. 9 - Coeficiente de actividad del Cl_2Ca

Nº	[Ca ⁺⁺]	f _{Cl₂Ca}	A=3/2 pf _{Cl₂Ca}	B=1/2 pCa	A + B	pH
1	1,00	0,71	0,225	0	0,225	6,35
2	0,630	0,57	0,375	0,100	0,475	6,65
3	0,400	0,488	0,468	0,200	0,668	6,85
4	0,250	0,478	0,486	0,300	0,786	7,00
5	0,160	0,488	0,468	0,400	0,868	7,10
6	0,100	0,515	0,435	0,500	0,935	7,20
7	0,0320	0,62	0,315	0,750	1,065	7,40
8	0,0110	0,72	0,220	0,980	1,200	7,55
9	0,00355	0,82	0,130	1,22	1,350	7,65
10	0,00145	0,87	0,090	1,42	1,510	7,75
11	0,000815	0,90	0,067	1,54	1,607	7,80

A+B= 10,689 pH=79,30

Tabla 7



Fig. 10

los valores del pH para las experiencias efectuadas anteriormente con Cl_3Fe y comparar estos valores con los obtenidos experimentalmente. Conviene aclarar que habiendo exceso de CO_3Ca el Fe precipita prácticamente en su totalidad, y por lo tanto los coeficientes de actividad media tomados para el Cl_2Ca , conservan íntegramente su valor.

Para calcular $[\text{Ca}^{++}]$ tendremos en cuenta que de acuerdo con las curvas de titulación de la fig. 4 se necesitan unos 38 ml. de solución férrica para neutralizar 3 ml. de suspensión de CO_3Ca con 0,1 moles de Ca por litro, por lo tanto n ml. de Cl_3Fe pondrán en libertad

$$\frac{3 \times 0,1}{38 \times 10^3} \cdot n \text{ moles de Ca}^{++}$$

que ocupan un volumen de $3 + n$ ml., por lo tanto su concentración molar será

$$\frac{3 \times 0,1}{38} \cdot \frac{n}{(3 + n)}$$

Habrá que agregar además una constante aditiva debido a la solubilidad del CO_3Ca en el agua, y que hace que la $[\text{Ca}^{++}]$ tienda a ese valor cuando $n \rightarrow 0$. Queda entonces:

$$[\text{Ca}^{++}] = 0,00789 \cdot \frac{n}{(3 + n)} + 0,000815 \quad (\text{XXVII})$$

El valor de la constante del segundo término fué hallado experimentalmente, de acuerdo con los resultados de la última fila de la tabla 5. Con esta fórmula se calcularon los distintos valores de $[\text{Ca}^{++}]$ producidos después de cada agregado de solución de Cl_3Fe , según las experiencias de la tabla 3; y a su vez con estos valores los correspondientes pH de acuerdo con la fórmula (XXIV); todo lo cual figura en la tabla 8, con cuyos datos se trazó la curva de equilibrio de la fig. 10, en la que puede apreciarse el apartamiento progresivo entre dicha curva de equilibrio y los resultados obtenidos en las condiciones experimentales de la tabla 3.

N	n ml. Cl ₃ Fe (Ca ⁺⁺)	f ¹ Cl ₂ Ca	A=3/2pf	B=1/2pCa	A + B	pH Equil.	pH obs.	ΔpH	
1	0	0,000815	0,90	0,075	1,54	1,615	7,85	8,36	0,51
2	1	0,00278	0,83	0,120	1,279	1,399	7,64	7,58	0,06
3	2	0,00396	0,81	0,135	1,200	1,335	7,57	7,38	0,19
4	4	0,00531	0,78	0,162	1,137	1,299	7,54	7,23	0,31
5	8	0,00654	0,77	0,172	1,092	1,264	7,50	7,06	0,44
6	24	0,00707	0,76	0,180	1,075	1,255	7,49	6,86	0,63
7	38	0,00812	0,75	0,187	1,045	1,232	7,47	6,59	0,88

Tabla 8

Además en la primera línea de la tabla 8 figura un pH observado igual a 8,36, pero si la observación se efectúa encontrándose el sistema en equilibrio el pH resulta igual a 7,80, en bastante concordancia con el calculado.

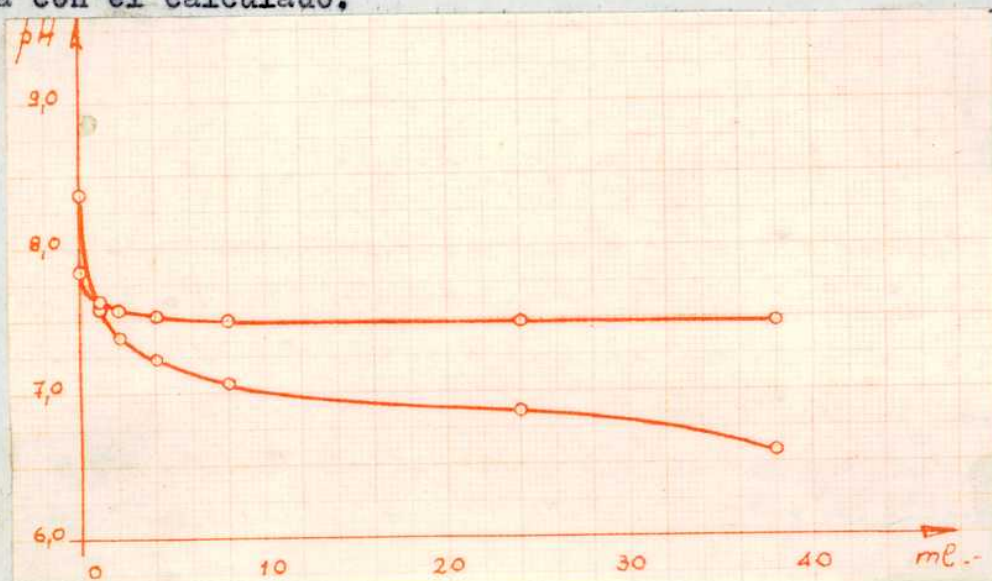


Fig. 11

En la misma forma se procedió empleando HCl 0,1 N añadido sobre 10 ml. de CO₃Ca; teniendo en cuenta que 1 mol de HCl libera 0,5 mo-

les de ion calcio. Por lo tanto la concentración de este último será:

$$[Ca^{++}] = 0,05 \frac{n}{10 + n} + 0,000815 \quad (\text{XXVIII})$$

N	n ml.Hcl	$[Ca^{++}]$	f Cl ₂ Ca	A=3/2pf	B=1/2pCa	A + B	pH Equil.	pH obs.	Δ pH
1	0	0,000815	0,90	0,075	1,54	1,615	7,85	8,25	-0,45
2	0,01	0,000865	0,89	0,075	1,53	1,605	7,84	8,05	-0,21
3	0,1	0,00131	0,88	0,082	1,44	1,522	7,76	7,60	0,16
4	1	0,00536	0,78	0,162	1,13	1,292	7,53	7,10	0,43
5	2	0,00915	0,73	0,202	1,02	1,222	7,46	6,88	0,58
6	5	0,0175	0,68	0,250	0,878	1,128	7,37	6,65	0,72
7	10	0,0258	0,64	0,291	0,794	1,085	7,32	6,60	0,72
8	14	0,0300	0,63	0,300	0,762	1,062	7,30	6,42	0,88
9	15	0,0308	0,63	0,300	0,756	1,056	7,30	6,35	0,95
10	16	0,0316	0,63	0,300	0,750	1,050	7,29	6,20	1,09

Tabla 9

Conociendo las distintas $[Ca^{++}]$ se calcularon los correspondientes pH empleando la fórmula (XXIV), los cuales figuran en la octava columna de la tabla 9. En la columna siguiente de la misma tabla, están los valores observados en las mismas condiciones experimentales que cuando se empleaba Cl₃Fe. Las diferencias entre ambos valores, nos indican que en tales condiciones el sistema no alcanza el equilibrio sino que se mantiene en la zona ácida por debajo de la curva de equilibrio como puede verse en la fig. 11. Al mismo tiempo podemos observar que la suspensión de CO₃Ca, por haberse preparado con agua hervida tiene un pH superior al que se obtiene en condiciones de equilibrio, en este caso igual a 7,85 para la suspensión pura.

Por último trataremos de encontrar aproximadamente la curva de

equilibrio correspondiente a las experiencias de la fig. 5, es decir cuando se añade suspensión de CO_3Ca sobre 50 ml. de Cl_3Fe .



Fig. 11 bis

Como 38 ml. de Cl_3Fe neutralizan 3 ml. de suspensión de CO_3Ca , 50 ml. de Cl_3Fe neutralizarán

$$\frac{3 \times 50}{38} = 4 \text{ ml. de } \text{CO}_3\text{Ca} \quad (\text{XXIX})$$

O sea que después que se hayan añadido 4 ml. de CO_3Ca comienza a regir la fórmula (XXIV), pues desde ese momento hay exceso de CO_3Ca . Como este último está en suspensión aproximadamente 0,1 M, la $[\text{Ca}^{++}]$ será

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{0,4}{50 + n} + 0,000815 \text{ moles/litro} \quad (\text{XXX})$$

Esta $[\text{Ca}^{++}]$ tiende al valor del segundo término cuando $n \rightarrow \infty$, siendo n el número de ml. de suspensión agregados a los 50 ml. de Cl_3Fe . Podemos ahora calcular el valor del pH para cada adición de CO_3Ca , con solo aplicar la fórmula (XXIV). Obtenemos así la tabla de valores 10 y la representación gráfica correspondiente de la fig. 12, que nos muestra la curva experimental acercándose asintóticamente a la recta de equilibrio, la cual es prácticamente horizontal, o sea que en este

case el pH de equilibrio es casi constante, estando su valor en 7,48 aproximadamente.

N	n ml. CO ₃ Ca	[Ca ⁺⁺]	f _{Cl₂Ca}	A=3/2pf	B= $\frac{1}{2}pCa$	A + B	pH Equil.	pH obs.	ΔpH
1	4	0,00829	0,75	0,187	1,04	1,227	7,47	5,87	1,60
2	5	0,00809	0,75	0,187	1,05	1,237	7,48	6,41	1,07
3	6	0,00796	0,75	0,187	1,05	1,237	7,48	6,84	1,64
4	7	0,00783	0,75	0,187	1,05	1,237	7,48	7,04	0,44
5	8	0,00771	0,75	0,187	1,06	1,247	7,49	7,16	0,33
6	9	0,00759	0,75	0,187	1,06	1,247	7,49	7,20	0,29
7	10	0,00748	0,75	0,187	1,06	1,247	7,49	7,22	0,27

Tabla 10



Fig. 12

Hemos llegado así a una fórmula que expresa el pH en función de los ml. de reactivo agregado.

Vamos a discutir ahora el problema del " poder regulador " aplicado a nuestro caso de un " regulador heterogéneo " cual es la suspensión de CO_3Ca .

IV - CONCEPTOS SOBRE TEORIA DEL PODER REGULADOR

Prelat (9), critica el haber elegido una expresión como β para definir el poder regulador, debido a que dicha expresión adquiere valores finitos en los casos de ácidos y bases fuertes en solución acuosa, aún cuando éstos no constituyen verdaderos reguladores. Esto, dice Prelat, se debe a que β es una expresión logarítmica, y no expresa verdaderamente el poder regulador. Propone en cambio las siguientes definiciones:

$$\pi' = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d(H^+)} = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{XXXI})$$

$$\pi = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d(H^+)} - \frac{1}{\alpha} \quad (\text{XXXII})$$

donde: π' = poder regulador aparente

π = poder regulador real

dn = equivalentes de base o ácido añadidos a un volumen V

α = grado de disociación del ácido o base añadidos.

(Similar a lo expuesto por Lehman (10)).

Cuando α sea igual a 1, y considerando $V = 1$ lt. queda

$$\pi = \frac{dn}{d(H^+)} - 1$$

Prelat llama a β "poder buffer logarítmico",

$$\beta = 2,3 [H^+] \frac{dn}{d(H^+)}$$

y como $dn = dA = - dB$, la derivada $\frac{dn}{d(H^+)}$ resulta siempre positiva.

Por otra parte $\beta = 2,3 [H^+] (\pi + 1)$ de donde resulta:

$$\pi = \frac{\beta}{2,3[H^+]} - 1 \quad (\text{XXXIII}) \quad \pi = \frac{\beta}{2,3 \times 10^{-pH}} - 1 \quad (\text{XXXIV})$$

β y pH se obtienen experimentalmente.

Para ácidos y bases fuertes en cualquier concentración se tiene:

$$\pi = \frac{dn}{d[H^+]} - \frac{1}{\alpha} \quad \text{y como} \quad \frac{dn}{d[H^+]} = \frac{1}{\alpha} \quad \therefore \quad \pi = 0$$

lo cual está de acuerdo con la idea de que ácidos y bases fuertes en solución, no constituyen sistemas reguladores. En cambio β tiene valores particulares que dependen de la concentración. Por ejemplo para un ácido fuerte 0,1 N se tiene:

$$\beta = 2,3 [H^+] \frac{dn}{d[H^+]} = 2,3 [H^+] = 2,3 \times 0,1 = 0,23$$

y si fuese un ácido 0,01 N:

$$\beta = 2,3 \times 0,01 = 0,023$$

Esto se ilustra gráficamente en la fig. 13 donde puede verse la dependencia de β con $[H^+]$ para ácidos y bases fuertes.

Prelat sostiene que deben considerarse dos hechos no realmente reguladores: la disminución de α en un ácido o base fuerte al aumentar la concentración, lo cual es corregido en la expresión:

$$\pi = \frac{1}{V} \frac{dn}{d[H^+]} - \frac{1}{\alpha}$$

y el haber elegido β para expresar el poder regulador, lo cual da valores finitos y reales para ácidos y bases fuertes, por el solo hecho

de ser de acuerdo con la fórmula (V)

$$\beta = - 2,3 \frac{dB}{d[H^+]} \cdot [H^+]$$

donde para un dado valor de la derivada, influirá sobre β la concentración $[H^+]$ dada.

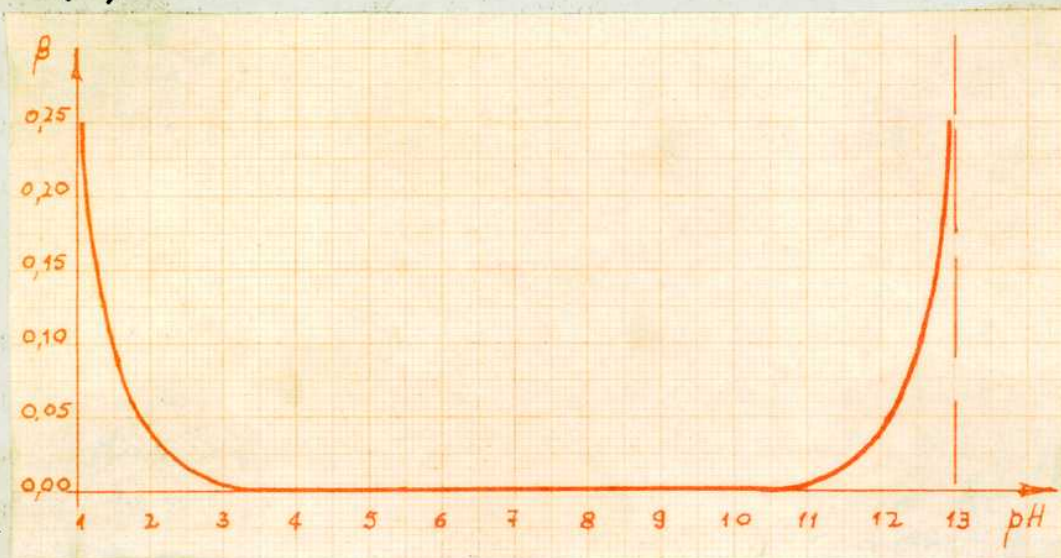


Fig. 13 - Valores de β para ácidos y bases fuertes

En síntesis, se han enunciado tres definiciones referidas al poder regulador

$$\beta = \frac{-dn}{dpH} ; \pi' = \frac{dn}{d[H^+]} ; \pi = \frac{dn}{d[H^+]} - \frac{1}{\alpha}$$

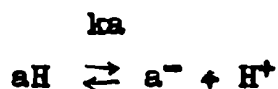
π' y π pueden calcularse en función de β según:

$$\pi' = \frac{\beta}{2,3 \times 10^{-pH}} \quad \pi = \pi' - \frac{1}{\alpha}$$

Cálculo teórico de β

Tomando el caso de una solución amortiguadora formada por un ácido débil y su sal de base fuerte tenemos:

1) Consideremos primeramente el ácido solo, sea por ejemplo aH



haciendo (aH) = concentración del ácido no disociado

(a^-) = concentración del anión

k_a = constante de equilibrio

tenemos:

$$k_a = \frac{(a^-)(H^+)}{(aH)} \quad \text{y como } (a^-) \approx (H^+)$$

resulta:

$$k_a = \frac{(H^+)^2}{(aH)} \quad (\text{XXXV}) \quad (\text{Ostwald 1888})$$

2) Estando el ácido parcialmente neutralizado con una base fuerte BOH que suponemos totalmente disociada, igual que su sal correspondiente, se cumple:

$$k_a = \frac{(aB)(H^+)}{(aH)} \quad (\text{XXXVI})$$

(Henderson 1908-1909)

donde (aB) es la concentración de la sal formada, que es igual a la concentración de la base fuerte añadida.

Si ahora consideramos que la concentración inicial del ácido es (A) al cual se le añadió base en una cantidad igual a (B) equivalentes por litro, se tiene:

$$k_a = \frac{(B)(H^+)}{(A) - (B)}$$

de donde

$$k_a ((A) - (B)) = (B)(H^+)$$

$$k_a (A) - k_a (B) = (B)(H^+)$$

$$k_a [A] = [B] ([H^+] + k_a)$$

o sea

$$[B] = \frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]} \quad (\text{XXXVII})$$

derivando respecto de $[H^+]$ se tiene:

$$\frac{d[B]}{d[H^+]} = \frac{-k_a [A]}{(k_a + [H^+])^2}$$

lo cual sustituido en la fórmula (V) da:

$$\beta = 2,3 [H^+] \frac{k_a [A]}{(k_a + [H^+])^2} \quad (\text{XXXVIII})$$

Si llamamos a $\frac{\beta}{[A]}$, poder buffer molecular β_m , se tiene:

$$\beta_m = 2,3 \frac{k_a [H^+]}{(k_a + [H^+])^2} \quad (\text{XXXIX})$$

El valor buffer total de una solución de un ácido débil a la cual se le agregan ácidos y álcalis fuertes en cantidades no limitadas por el buffer ácido, puede ser expresada por el β del buffer más el β del ácido o álcali libre disociado. Esto se expresa combinando las ecuaciones (III) y (XXXVIII), con lo que resulta:

$$\beta = 2,3 \left(\frac{k_a [A] [H^+]}{(k_a + [H^+])^2} + [H^+] + [OH^-] \right) \quad (\text{XL})$$

En la figura 14 se ven los valores de β totales para una solución de ácido acético 0,2 M ($pK = 4,6$) desde pH 1 hasta pH 13.

El uso de $\beta_m = \frac{\beta}{[A]}$ tiene sentido solo donde $[H^+]$ y $[OH^-]$ son despreciables respecto de $\frac{k_a [A] [H^+]}{(k_a + [H^+])^2}$, lo cual es el caso con soluciones comprendidas en el rango de pH entre 3 y 11.

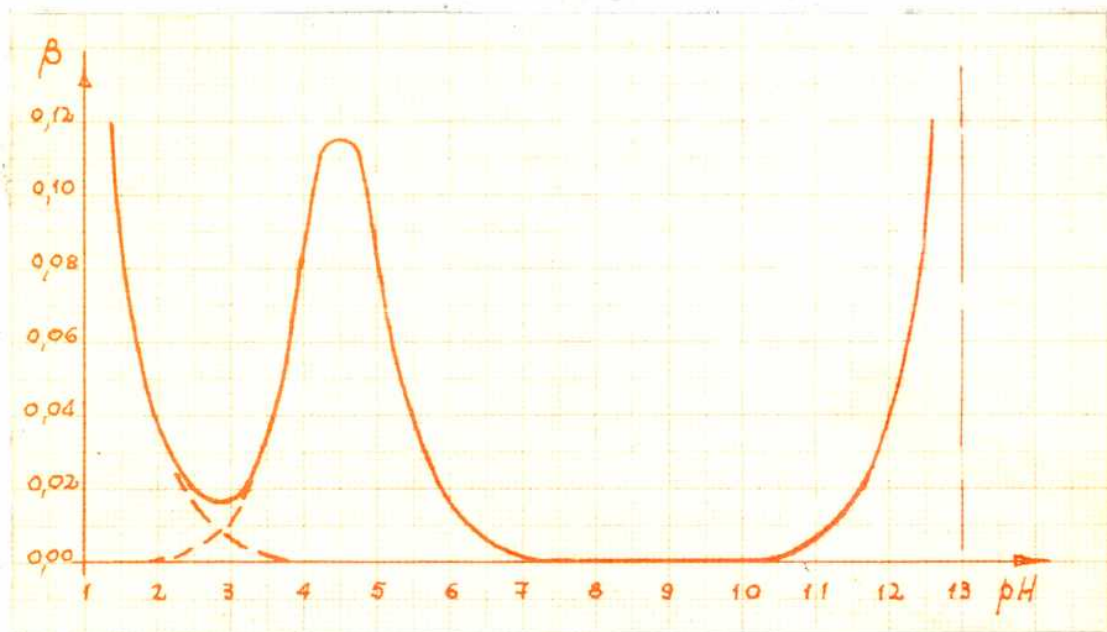


Fig. 14 - Valor de β total para una sol. 0,2 M de ácido acético

Segunda derivada de la ecuación de Henderson, punto de máximo poder buffer

Para hallar las condiciones bajo las cuales una mezcla de un ácido débil y su sal de base fuerte ejercen el máximo efecto buffer, repetiremos la derivación de la ecuación (XXXVII) de Henderson.

$$\frac{d^2[B]}{(dpH)^2} = \frac{d\beta}{dpH} \text{ y como } dpH = \frac{-1}{2,3} \frac{d[H^+]}{[H^+]}$$

resulta
$$\frac{d\beta}{dpH} = -2,3[H^+] \frac{d\beta}{d[H^+]} \quad (XLI)$$

pero
$$\beta = \frac{2,3 k_a [A] [H^+]}{(k_a + [H^+])^2} \text{ según la fórmula (XXXVIII)}$$

$$\text{luego } \frac{d\beta}{d[H^+]} = \frac{2,3 k_a [A] k_a + [H^+]^2 - 2 (k_a + [H^+]) 2,3 k_a [A] [H^+]}{(k_a + [H^+])^4}$$

$$\frac{d\beta}{d[H^+]} = \frac{2,3 k_a [A]}{(k_a + [H^+])^3} (k_a + [H^+] - 2[H^+]) = \frac{2,3 k_a [A]}{(k_a + [H^+])^3} (k_a - [H^+])$$

substituyendo este valor en la (XL) tenemos

$$\frac{d\beta}{dpH} = (2,3)^2 \frac{k_a [A] [H^+]}{(k_a + [H^+])^3} ([H^+] - k_a)$$

y donde β sea máximo su derivada será igual a cero, por lo tanto en ese punto será

$$\frac{k_a [A] [H^+]}{(k_a + [H^+])^3} ([H^+] - k_a) = 0$$

• sea $[H^+] = k_a$

De modo que en el punto de máximo poder buffer $pH = pk_a$ y además de la fórmula XXXIX se deduce

$$\beta_m = 2,3 \frac{k_a^2}{4 k_a^2} = \frac{2,3}{4} = 0,575 \quad (\text{XLII})$$

Lo cual significa que la máxima capacidad reguladora es igual a 0,575 para cualquier buffer, y ese valor se alcanza cuando $pH = pk_a$ o bien $[H^+] = k_a$.

Este último, substituído en la fórmula XXXVII nos da:

$$[B] = \frac{[H^+] [A]}{[H^+] + [H^+]} = \frac{[H^+] [A]}{2[H^+]}$$

• sea

$$[B] = \frac{[A]}{2}$$

De donde se desprende que en el punto de máximo poder buffer, la concentración de la sal y la del ácido son prácticamente iguales.

Si en lugar de emplear β como definición de poder buffer, empleamos π' se obtiene haciendo $V = 1$

$$\pi' = \frac{d[A]}{d[H^+]} = \frac{-d[B]}{d[H^+]} = \frac{[A] k_a}{(k_a + [H^+])^2}$$

y derivando

$$\frac{d\pi'}{d[H^+]} = \frac{-2(k_a + [H^+]) [A] k_a}{(k_a + [H^+])^4} = \frac{-2 [A] k_a}{(k_a + [H^+])^3}$$

Puede verse que no hay punto de valer máximo para π' pues su derivada no tiene cambio de valor positivo o negativo pasando por el cero y viceversa.

Por otra parte, la práctica ha conducido a los experimentadores a aceptar que los ácidos débiles actúan más eficientemente como buffers cuando están presentes la mitad como ácido libre y la mitad como sal.

Por lo anterior es que se elige generalmente a β como una medida del poder buffer de ácidos y bases débiles.

Por otra parte, si diferenciamos la ecuación

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

se tiene

$$dpH = \frac{-1}{2,3} \frac{d[H^+]}{[H^+]}$$

donde vemos que la variación del pH es proporcional a la variación relativa de $[H^+]$. De aquí surge la ventaja de expresar la concentración hidrogeniónica en forma de pH, ya que un cambio en este último, tiene igual significación cualquiera sea la acidez o alcalinidad del medio, mientras que un cambio determinado $\Delta [H^+]$ en la concentración de iones hidrógeno puede ser significativo si ésta es baja e despreciable si es alta.

La forma en que esto influye en la descripción de los fenómenos físico-químicos y biológicos surge de inmediato. Por eso, cuando se trata de un buffer, interesa conocer su comportamiento respecto de las variaciones relativas de $[H^+]$; para esto conviene β en lugar de π pues

$$\beta = \frac{-dn}{dpH} \quad \bullet \text{ sea} \quad \beta = + 2,3 \frac{\frac{dn}{d[H^+]}}{\frac{[H^+]}} \quad (\text{XLIII})$$

Pero como ya sabemos β tiene un valor particular para cada pH, aún cuando no existan reguladores, y en definitiva eso es lo que más interesa, pues si se tiene una solución donde β es alto, su pH tendrá poca tendencia a variar y no será necesario agregarle sustancias amortiguadoras.

En base a lo anterior podemos escribir

$$\beta = \rho + \beta_0 \quad (\text{XLIV})$$

Con lo cual queremos expresar que β viene dado por la suma del poder regulador verdadero ρ producido por mecanismos químicos, y de un valor β_0 que sólo depende del pH y no obedece a ningún mecanismo de neutralización. Para distinguir el poder regulador verdadero ρ de la función β , llamaremos a esta última " poder amortiguador".

Vemos así, que cuando el poder regulador ρ es cero (ausencia de reguladores), el poder amortiguador se hace igual a β_0 e sea:

$$\beta_{(\rho=0)} = \beta_0 = 2,3 ([H^+] + [OH^-])$$

Esto resulta de que la variación relativa de la concentración $[H^+]$ por efecto del agregado de una pequeña cantidad de ácido o base es menor a medida que la solución es más ácida y por lo tanto β va aumentando

cuando aumenta la acidez.

Lo mismo puede decirse de las soluciones alcalinas, pues

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad \text{y} \quad d[H^+] = \frac{-K_w}{[OH^-]^2} d[OH^-]$$

lo cual substituyendo en la (XLIII) da

$$\beta = 2,3 \frac{dn}{\frac{d[OH^-]}{[OH^-]}} \quad (\text{XLV})$$

donde puede verse que la variación relativa de $[OH^-]$ será menor cuando la solución sea más alcalina y por lo tanto β también aumenta de valor cuando aumenta la alcalinidad.

Una vez más, insistimos que esto no implica ningún mecanismo químico, el cual en caso de existir estaría contenido en la expresión ρ , de modo que, sólo si β es mayor que β_0 podemos hablar de mecanismos químicos reguladores, o sea

$$\rho = \beta - \beta_0 \quad (\text{XLVI})$$

o bien

$$\rho = \frac{-dn}{dpH} - 2,3 ([H^+] + [OH^-]) \quad (\text{XLVI})$$

Cuando β sea igual a β_0 , ρ se anula; con lo cual desaparece el inconveniente señalado por Prelat.

Si los razonamientos anteriores han sido correctos debemos encontrar un máximo para ρ cuando k_a sea igual a $[H^+]$. De acuerdo con la (XXXVIII) tenemos

$$\rho = 2,3 [H^+] \frac{k_a [A]}{(k_a + [H^+])^2} - 2,3 ([H^+] + [OH^-])$$

y derivando respecto de $[H^+]$:

$$\frac{d\rho}{d[H^+]} = 2,3 \frac{k_a [A] (k_a + [H^+])^2 - 2 (k_a + [H^+]) k_a [A] [H^+]}{(k_a + [H^+])^4} - 1 \frac{K_w}{[H^+]^2}$$

simplificando e igualando a cero

$$\frac{k_a [A] (k_a - [H^+])}{(k_a + [H^+])^3} - 1 + \frac{K_w}{[H^+]^2} = 0$$

si $k_a = [H^+]$, el primer término se anula, entonces

$$\frac{K_w}{[H^+]^2} = 1 \quad \text{de donde} \quad [H^+]^2 = K_w$$

o sea $[H^+]^2 = [H^+] \cdot [OH^-]$ per lo tanto $[H^+] = [OH^-]$

Esto nos dice que solo habrá máximo a $pH = 7$ y con cualquier buffer cuya constante de disociación $k_a = 10^{-7}$, lo cual no es cierto.

Este inconveniente se debe a que β ha sido calculada mediante la ecuación de Henderson, que es sólo una aproximación válida entre ciertos límites como se verá inmediatamente.

De acuerdo con dicha fórmula tenemos:

$$[B] = \frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]}$$

y si se tiene ácido solamente $[B] = 0$

$$\frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]} = 0$$

pero como k_a y $[A]$ son positivos, resulta

$$k_a + [H^+] = \infty$$

o sea $[H^+] = \infty$

lo cual no es exacto pues en este caso debe ser:

$$[H^+] = k_a \sqrt{[A]}$$

Si se ha neutralizado totalmente el ácido $[B] = [A]$

por lo tanto
$$\frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]} = [A]$$

o sea
$$[H^+] = 0$$

y nuevamente tenemos un resultado falso.

Para deducir una ecuación exacta que contenga a la de Henderson como una aproximación, es necesario partir de otra ecuación que nos defina el estado ácido-básico de una solución en función de otros iones que no sean H^+ ni OH^- .

Razonaremos en la siguiente forma: Si se tiene agua pura, la H^+ es igual a OH^- o sea

$$[H^+] = \sqrt{K_w}$$

pero si se añade un ácido cualquiera AH , se producirán tantos iones H^+ como aniones A^- , y además n iones H^+ se combinarán con igual cantidad de iones OH^- para restablecer el equilibrio según

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

Entonces podemos escribir

$$[H^+] = \sqrt{K_w + [A^-]} - n$$

Si ahora se agrega una base, se neutralizarán B^+ iones hidrógeno

entonces
$$[H^+] = \sqrt{K_w + [A^-]} - [B^+] - n \quad (XLVIII)$$

por otra parte, la $[OH^-]$ que en el agua pura era igual a $\sqrt{K_w}$ ahora es

$$[OH^-] = \sqrt{K_w} - n$$

y por lo tanto $n = \sqrt{K_w} - [\text{OH}^-]$

y substituyendo este valor en la (XLVIII)

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

o bien $[\text{A}^-] - [\text{B}^+] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (\text{XLIX})$

Generalizando para varios aniones y cationes con diferentes valencias f_i tenemos:

$$\sum f_i [\text{A}_i] - \sum f_i [\text{B}_i] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (\text{L})$$

Esta fórmula se ha deducido independientemente del grado de disociación de los electrolitos que en ella intervienen, y es por lo tanto general, permitiéndonos establecer el estado ácido-base de una solución si conocemos las concentraciones de los iones disueltos.

Podemos ahora encontrar la forma exacta de la ecuación de Henderson. Para el caso anteriormente mencionado de un ácido débil y una base fuerte tenemos, de acuerdo a la ley de masas:

$$k_a = \frac{[\text{a}^-][\text{H}^+]}{[\text{aH}]}$$

Si $[\text{A}]$ es la concentración total del ácido antes de añadirle la base fuerte

$$k_a = \frac{[\text{a}^-][\text{H}^+]}{[\text{A}] - [\text{a}^-]}$$

o sea

$$[\text{a}^-] = \frac{k_a [\text{A}]}{k_a + [\text{H}^+]}$$

substituyendo este valor en la (L)

$$\frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]} - [B^+] = [H^+] - [OH^-]$$

y como $[B^+]$ es igual a la concentración $[B]$ de la base fuerte añadida queda

$$[B] = \frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]} + [OH^-] - [H^+] \quad (LI)$$

que es la forma exacta buscada para la ecuación de Henderson, y vale para cualquier valor de $[B]$. Veamos:

1º) Si $[B] = 0$, (ácido puro) podemos despreciar $[OH^-]$

entonces

$$\frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]} - [H^+] = 0$$

• sea

$$[H^+] = \frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]}$$

$$[H^+]^2 = k_a ([A] - [H^+])$$

y siendo un ácido débil $[A]$ es mucho mayor que $[H^+]$

entonces

$$[H^+] = \sqrt{k_a [A]} \quad (LII)$$

fórmula ya conocida para soluciones de ácidos débiles.

2°) Si hacemos $[B] = [A]$, (sal pura) la reacción será alcalina pues se trata de ácido débil y base fuerte, por lo tanto, despreciando el término $[H^+]$

$$[A] = \frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]} + [OH^-]$$

$$[OH^-] = [A] \left(1 - \frac{k_a}{k_a + [H^+]} \right)$$

$$\frac{K_w}{[H^+]} = [A] \left(1 - \frac{k_a}{k_a + [H^+]} \right)$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_w (k_a + [H^+])}{[A]}$$

y despreciando $[H^+]$ respecto de k_a

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w k_a}{[A]}} \quad (\text{LIII})$$

que es la fórmula clásica para la $[H^+]$ en una solución salina.

3°) Si la diferencia $[OH^-] - [H^+]$ es despreciable respecto del valor de $[B]$ tenemos

$$[B] = \frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]} \quad (\text{LIV})$$

que es la ya conocida fórmula de Henderson.

Volviendo ahora a nuestro caso, hallaremos la derivada de la (LI) escrita en la siguiente forma

$$[B] = \frac{k_a [A]}{k_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

per lo tanto

$$\frac{d[B]}{d[H^+]} = -\frac{k_a [A]}{(k_a + [H^+])^2} - \frac{K_w}{[H^+]^2} - 1$$

y como

$$d[H^+] = -2,3 [H^+] dpH$$

resulta

$$\frac{d[B]}{dpH} = 2,3 \left(\frac{k_a [A] [H^+]}{(k_a + [H^+])^2} + \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] \right)$$

• sea

$$\beta = 2,3 \left(\frac{k_a [A] [H^+]}{(k_a + [H^+])^2} + [OH^-] + [H^+] \right) \quad (LV)$$

restando de la (LV) $\beta_0 = 2,3 ([H^+] + [OH^-])$ se tiene

$$\rho = 2,3 \frac{k_a [A] [H^+]}{(k_a + [H^+])^2} \quad (LVI)$$

derivando ρ e igualando a cero tendremos el punto de máxima poder regulador:

$$\frac{2,3 \left[k_a [A] (k_a + [H^+])^2 - 2 (k_a + [H^+]) k_a [A] [H^+] \right]}{(k_a + [H^+])^4} = 0$$

o sea $k_a + [H^+] = 2 [H^+]$

y por lo tanto $k_a = [H^+]$

Es decir que se tiene el máximo donde la mitad del ácido está neutralizada, en perfecto acuerdo con la experiencia.

$$[B] = \frac{[A]}{2}$$

Poder regulador de la suspensión de CO₃Ca

Para deducir teóricamente el valor de la capacidad reguladora de una suspensión de CO₃Ca, partimos de la fórmula (XLVI)

$$\rho = \beta - \beta_0$$

donde como ya se ha dicho

$$\beta_0 = 2,3 ([H^+] + [OH^-])$$

$$\text{y } \beta = \frac{-dn}{dpH} = 2,3 [H^+] \frac{dn}{d[H^+]}$$

Como este sistema se encuentra en un ámbito de pH en el cual β_0 puede ser despreciado respecto de β , queda entonces:

$$\rho = \beta = 2,3 [H^+] \frac{dn}{d[H^+]}$$

Empleando HCl, y de acuerdo a la ecuación (L) para el equilibrio ácido-base tenemos:

$$[\text{Cl}^-] = 2[\text{Ca}^{++}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - 2[\text{CO}_3^{=}] - [\text{CO}_3\text{H}^-]$$

Estando el sistema en equilibrio, podemos despreciar los cuatro últimos términos, ya que si se ha agregado suficiente HCl, el valor de éstos será despreciable respecto del $[\text{Ca}^{++}]$

luego:
$$[\text{Cl}^-] = 2 [\text{Ca}^{++}]$$

Por lo tanto sabiendo que $dn = d[A] = d[\text{Cl}^-]$ podemos poner:

$$\rho = 2,3 [\text{H}^+] \frac{d[\text{Ca}^{++}]}{d[\text{H}^+]}$$

Para resolver la derivada recurrimos a la fórmula (XXIV)

$$\text{pH} = K + \frac{3}{2} \text{p}f + \frac{1}{2} \text{p} \text{Ca}$$

o sea
$$-\log [\text{H}^+] = -\log k - \frac{3}{2} \log f - \frac{1}{2} \log [\text{Ca}^{++}]$$

y
$$[\text{H}^+] = k f^{3/2} [\text{Ca}^{++}]^{1/2}$$

de donde
$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{k^2 f^3}$$

y derivando respecto de $[\text{H}^+]$

$$\frac{d[\text{Ca}^{++}]}{d[\text{H}^+]} = \frac{2k^2 f^3 [\text{H}^+] - 3[\text{H}^+]^2 k^2 f^2 \frac{df}{d[\text{H}^+]}}{k^4 f^6}$$

$$\frac{d[\text{Ca}^{++}]}{d[\text{H}^+]} = \frac{k^2 f^2 [\text{H}^+]}{k^4 f^6} \left(2f - 3[\text{H}^+] \frac{df}{d[\text{H}^+]} \right)$$

$$\frac{d[Ca^{++}]}{d[H^+]} = \frac{[H^+]}{k^2 f^4} \left(2 f - 3 [H^+] \frac{df}{d[H^+]} \right)$$

entonces

$$\rho = 4,6 \frac{[H^+]^2}{k^2 f^3} \left(2 - 3 \frac{[H^+]}{d[H^+]} \frac{df}{f} \right)$$

Pero el cociente que está fuera del paréntesis es igual a $[Ca^{++}]$ es decir a $1/2 [A]$, luego

$$\rho = 2,3 [A] \left(2 - 3 \frac{d \ln f}{d \ln [H^+]} \right)$$

pasando a log decimales

$$\rho = 2,3 [A] \left(2 - 3 \frac{d \log f}{d \log [H^+]} \right)$$

o sea

$$\rho = 2,3 [A] \left(2 + 3 \frac{d \log f}{dpH} \right) \quad (LVII)$$

Esta fórmula nos dice que el poder regulador del "CO₃Ca" es proporcional a la cantidad [A] de moles de ácido agregado por litro de suspensión, y a la derivada respecto del pH, del logaritmo del coeficiente de actividad media del cloruro de calcio.

En la tabla 11 puede verse que el valor de ρ calculado con la fórmula (LVII), concuerda con el obtenido experimentalmente haciendo

$$\rho = \frac{-\Delta[A]}{\Delta pH}$$

Los valores de [A] se tomaron directamente de la curva expe-

rimental de equilibrio de la fig. 15, y los de f se obtuvieron de la curva fig. 9, tomando $[Ca^{++}] = 1/2 [A]$

pH	ΔpH	pH med.	[A]	$\Delta[A]$	$[A]_{med}$	f	$\log f$	$\Delta \log f$	$\frac{\Delta \log f}{\Delta pH}$	$\frac{-\Delta A}{\Delta pH}$	ρ
7,80			0,000			0,900	-0,045				
	0,20	7,70		0,013	0,0065			0,104	0,520	0,065	0,053
7,60			0,013			0,710	-0,149				
	0,20	7,50		0,051	0,0385			0,060	0,300	0,255	0,218
7,40			0,064			0,620	-0,209				
	0,20	7,30		0,136	0,132			0,079	0,395	0,68	0,97
7,20			0,200			0,514	-0,288				
	0,20	7,10		0,300	0,350			0,037	0,185	1,50	2,05
7,00			0,500			0,472	-0,325				
	0,20	6,90		0,415	0,7075			0,027	-0,135	2,07	2,59
6,80			0,915			0,503	-0,298				
	0,20	6,70		0,470	1,149			0,071	-0,355	2,35	2,47
6,60			1,385			0,592	-0,228				
	0,20	6,50		0,485	1,622			0,063	-0,315	2,43	3,94
6,40			1,860			0,684	-0,165				

Tabla 11 - Poder regulador de la suspensión de CO_2Ca

Finalmente diremos que el poder regulador de este sistema aumenta constantemente sin pasar por un máximo como ocurre en el caso de los reguladores homogéneos. Esta conclusión se desprende de la fórmula LVI y la confirman los resultados experimentales de la tabla 11.

Por último es necesario señalar que las discrepancias que se observan entre los valores calculados y los experimentales de ρ , son

debidas a que la fórmula (XXIII) empleada para deducir la(LVI), constituye sólo una aproximación. En cambio si conociéramos los distintos valores del coeficiente de actividad del ion calcio $f_{(Ca^{++})}$, hubiese sido posible empleándole adecuadamente, obtener mejores valores de ρ .

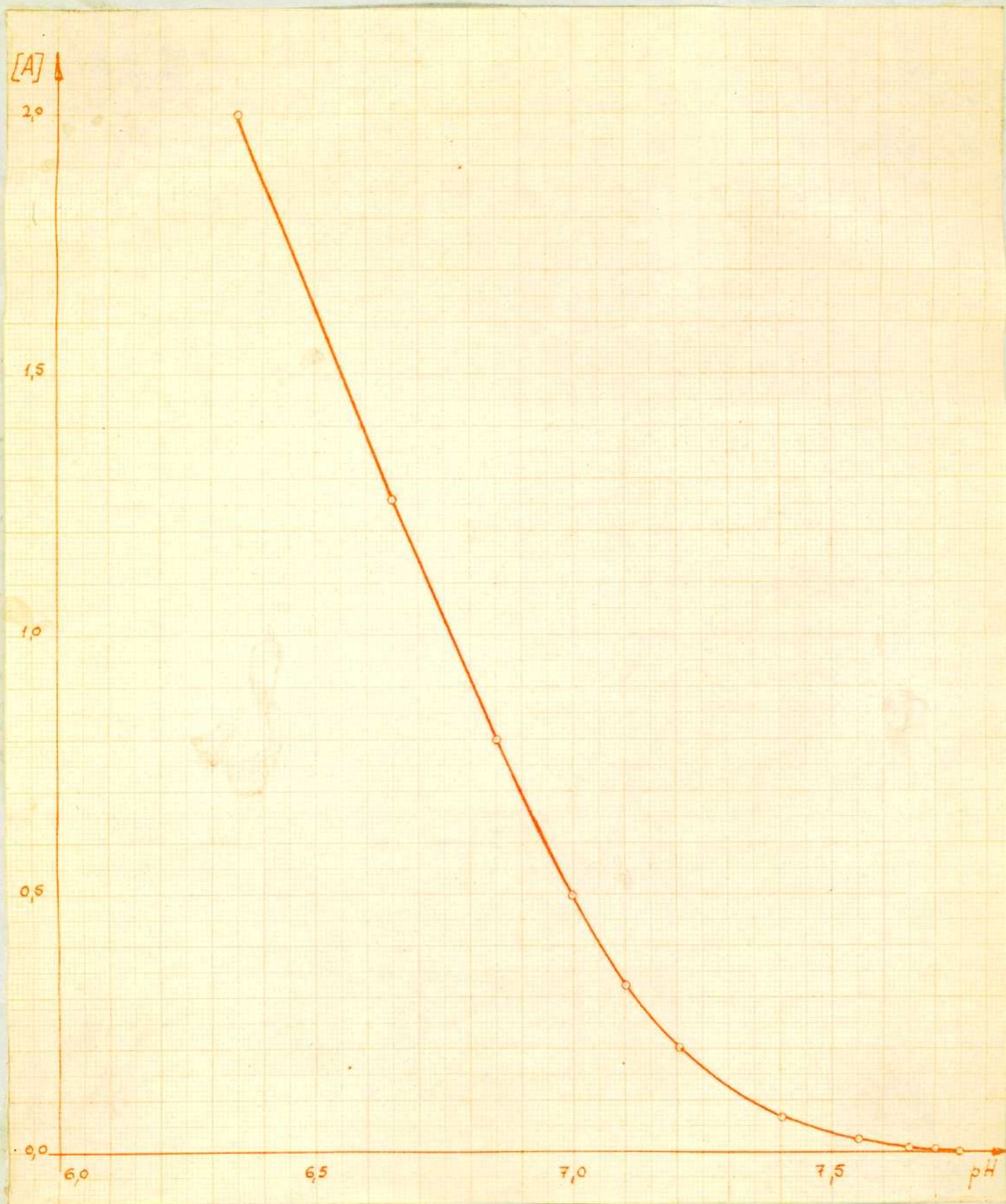


Fig. 15 - Curva experimental de equilibrio
 $[A] = \frac{\text{moles de HCl agregado}}{\text{lt.}}$

V - CONCLUSIONES

Vamos a resumir ahora, las conclusiones a las que hemos llegado en el presente trabajo:

1º) En un sistema "regulador" formado por carbonato de calcio, en equilibrio con los iones de la solución y con el CO₂ del aire, el pH es una función del logaritmo de la concentración de los iones calcio, disminuyendo cuando ésta aumenta.

Cuando la solución contiene principalmente iones cloruro y calcio, el pH viene dado aproximadamente por la fórmula (XXIV):

$$\text{pH} = 6,24 - 3/2 \log f - 1/2 \log [\text{Ca}^{++}]$$

En la que f representa el coeficiente de actividad media del cloruro de calcio.

La presencia de iones extraños afectaría los resultados, en la medida en que modificasen la fuerza iónica de la solución, invalidando el empleo de los valores de f determinados sin tomar en cuenta esa situación.

2º) Respecto del concepto de "poder regulador" nos hemos atendido a la idea original de Van Slyke, haciendo la salvedad que el poder regulador verdadero ρ es igual a la diferencia $\beta - \beta_0$ en la que

$$\beta = \frac{-dn}{dpH} \quad \text{y} \quad \beta_0 = 2,3 ([\text{H}^+] + [\text{OH}^-])$$

con lo cual desaparece el inconveniente señalado por Prelat según el cual las soluciones de ácidos o bases fuertes no pueden por sí mismos constituir sistemas buffer.

Cabe sin embargo aclarar, que en las aplicaciones prácticas interesa sobre todo el valor de β o "poder amortiguador" como lo hemos llamado, independientemente de si es producido por verdaderos reguladores o no. Por eso en los casos en que β_0 sea grande no será necesario el empleo de mecanismos reguladores, ya que en éste caso las soluciones por sí mismas ofrecerán resistencia al cambio de pH, sin necesidad de agregar verdaderos reguladores.

- 3º) El poder regulador de una suspensión de carbonato de calcio, no pasa por un máximo como ocurre con los reguladores homogéneos si no que aumenta continuamente con la concentración del ion calcio e del ácido agregado como se deduce de la fórmula (LVII)

$$\beta = 2,3 [A] \left(2 + 3 \frac{d \log f}{dpH} \right)$$

Esta fórmula se comprobó experimentalmente con aproximación suficiente.

VI - BIBLIOGRAFIA

- (1) Guerrero A., Tesis doctoral N° 406, F.C.E.y N., Bs.As., (1946).
- (2) Small J., pH and Plants, p.16-19, Londres, Bailliere, Tindal & Cox, 1946.
- (3) Charlot G., "L'Analyse Qualitative et les reacciones en solution", 4^{ta} ed., p.181, Paris, 1947.
- (4) Van Slyke D.D., J. Biol. Chem., 52, 525, 1922.
- (5) Giral F. y Rojahn C.A., "Productos Quimicos y Farmacéuticos", p. 88, Mexico D.F., Ed. Atlante, 1946.
- (6) Dole M., "The Glass Electrode", New York, John Wiley & Sons, 1941.
- (7) Hildebrand J.M. y Powell R.E., "Principles of Chemistry", 6^a ed., p.386-398, New York, Macmillan Co., 1952.
- (8) Moore W.J., "Quimica Fisica", p.402, Barcelona, Manuel Marin y Cia año 1953.
- (9) Prelat C., Chemia, 13, 193, 1944.
- (10) Lehman G., Biochem.Z., 133,30,1922.
- (11) Johnston J. y Williamson E.D., J.Amer.Chem.Soc., 38, 975, 1916.

Mjner

Estyterman