

Tesis de Posgrado

Poder regulador : Estudio de reguladores heterogéneos

García, Jorge Luis

1965

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:

García, Jorge Luis. (1965). Poder regulador : Estudio de reguladores heterogéneos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1261_Garcia.pdf

Cita tipo Chicago:

García, Jorge Luis. "Poder regulador : Estudio de reguladores heterogéneos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1261_Garcia.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Poder regulador.
Estudio de reguladores heterogéneos.

Jorge Luis García

-

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

1965

ORIENTACIÓN QUÍMICA ORGÁNICA.

Mi reconocimiento a todos aquellos que
posibilitaron la realización de este
trabajo, especialmente a Industrias Quí-
micas Argentinas DUPERIAL S.A.I.C. por
la licencia de uso de sus laboratorios,
drogas, equipos, etc, y al Doctor Ariel H.
Guerrero, por su insustituible colabo-
ración.

PARTE I - INTRODUCCION

REGULADORES DE pH.

Se define como sistema regulador del pH (buffer, tampón o amortiguador) a aquel que muestra una determinada resistencia al cambio de pH, ante la acción de un agente externo que se le incorpora, en contraste con la conducta del solvente puro, frente al mismo agente perturbador.

Desde diversos puntos de vista, es interesante disponer de una expresión algebraica, cuyos valores numéricos nos den una medida cuantitativa del efecto buffer, y una indicación de la relación existente entre la capacidad buffer, el pH, la constante de disociación, etc.

Van Slyke (1) propuso, en 1922, la siguiente expresión diferencial:

$$\beta \frac{d \cdot b}{d \text{ pH}} = -\frac{d \cdot a}{d \text{ pH}} \quad (1)$$

a la cual designó como "índice buffer", y en donde:

$d \cdot b$ = incremento de base fuerte en equivalentes-gramo por litro de solución.

$d \cdot a$ = ídem de ácido fuerte.

$d \text{ pH}$ = incremento del pH.

Dado que $d \cdot b = -d \cdot a$, y que el agregado de base o ácido provoca aumento o disminución del pH, respectivamente, β resulta ser siempre positivo.

En términos de la ecuación (1), una solución tiene valor buffer unitario cuando un litro de la misma puede absorber un equivalente-gramo de álcali fuerte, produciéndose un incremento unitario de su pH, bajo el supuesto de que no

haya cambio de volumen.

La determinación de los valores de un sistema cualquiera se puede obtener, entonces, a partir de su correspondiente curva de titulación.

A guisa de clasificación primaria de los sistemas buffer, podemos dividirlos en dos grupos: los sistemas homogéneos y los sistemas heterogéneos. Los primeros son de uso mucho más frecuente en Química Analítica, aún cuando el uso de óxido de zinc, carbonato de zinc, carbonato de bario, etc se cita a menudo para ciertas aplicaciones de separación de cationes (2)(3); los últimos tienen mayor aplicación en el campo de la microbiología y la agronomía (4)(5).

Estudiaremos primero los sistemas homogéneos.

ACIDOS Y BASES FUERTES.

Las soluciones de ácidos y bases fuertes, con o sin sus sales presentes, en las cuales los solutos están completamente disociados en iones, no son clasificadas comúnmente como "soluciones buffer", sin embargo, si se examina su capacidad reguladora, se encuentra que a ciertas concentraciones esa capacidad es elevada y, si no fuera así, cada adición de ácido o álcali al agua pura produciría un cambio infinito de pH (6).

Consideremos primero una solución de base fuerte, en la cual:

$$d b = d HO.$$

además:

$$d pH = -d \log H = -1/2,3 \cdot d \ln H = -1/2,3 d H/H$$

en consecuencia:

$$\beta = \frac{d b}{d \text{pH}} = -2,3 \text{ H} \cdot \frac{d \text{HO}}{d \text{H}}$$

pero:

$$K_w = \text{HO} \cdot \text{H}$$

$$d K_w = 0 = \text{HO} \cdot d \text{H} + \text{H} \cdot d \text{HO}$$

luego:

$$\text{H} \cdot \frac{d \text{HO}}{d \text{H}} = -\text{HO}$$

reemplazando:

$$\beta = 2,3 \text{ HO}.$$

En forma similar, para una solución de ácido fuerte se deduce:

$$\beta = 2,3 \text{ H}.$$

De tal modo, el valor buffer total de la solución, con el soluto completamente disociado y para todos los valores de pH, será:

$$\beta = 2,3 (\text{HO} + \text{H}) \tag{II}$$

La curva que se construye con esta ecuación se muestra en el gráfico N°1.

Cuando se trata de ácidos o bases fuertes concentrados, en los que el grado de disociación no llega a la unidad, se tendrá:

$$d \text{H} = \alpha' d a$$

$$d \text{HO} = \alpha'' d b$$

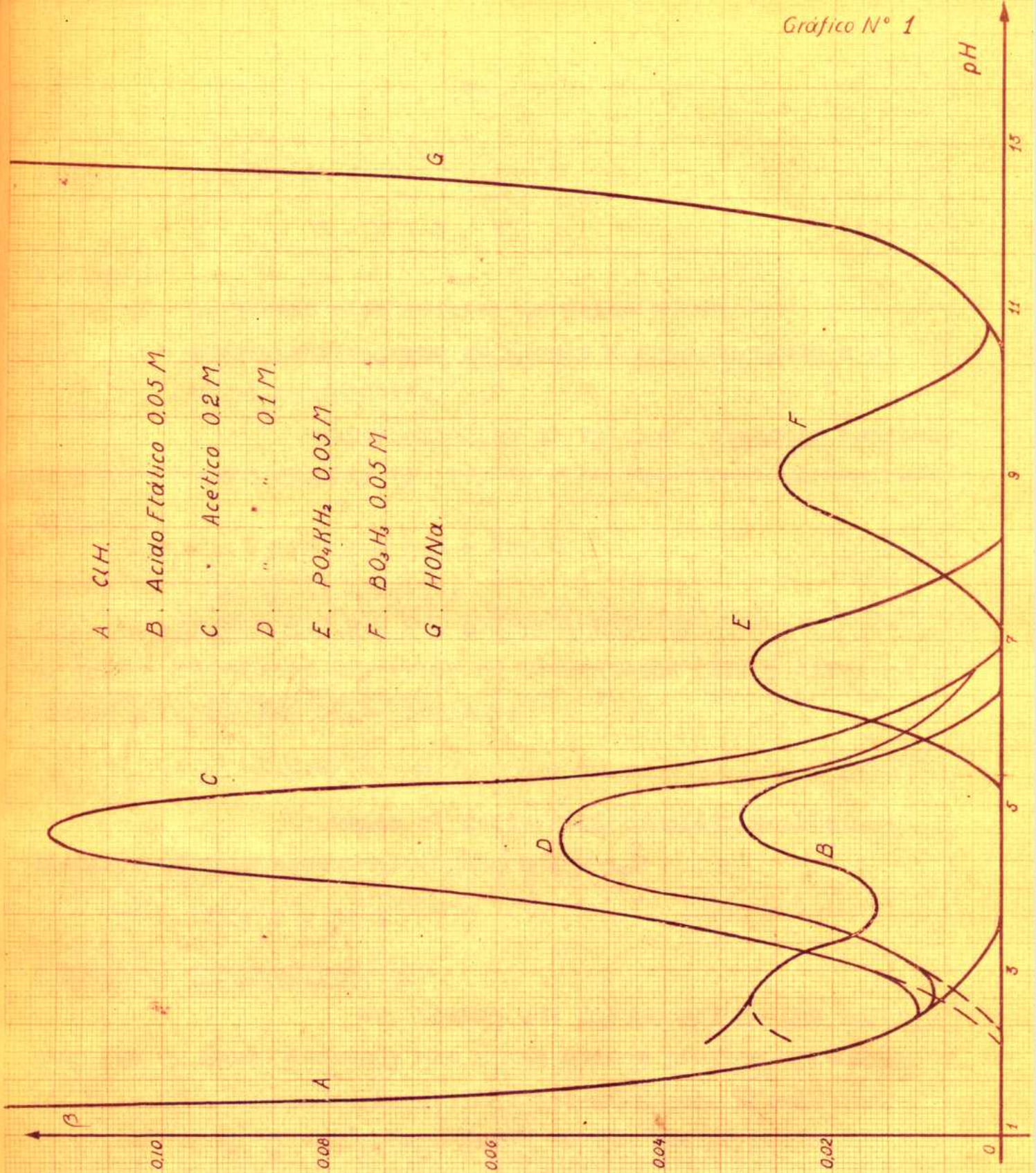
siendo α' , α'' los grados de disociación respectivos, en tal caso:

$$\beta = 2,3 \left(\frac{\text{H}}{\alpha'} + \frac{\text{HO}}{\alpha''} \right)$$

ELECTROLITOS DEBILES.

Utilizaremos para lo que sigue la constante de disociación clásica K en lugar de la constante termodinámica.

Sea, entonces, un ácido débil AH, cuya cons-



Valores buffer β , para soluciones de bases y ácidos fuertes, y para soluciones buffer compuestas por ácidos débiles y álcali fuerte, en función del pH.

tante de disociación se escribirá:

$$K = A \cdot H / AH \quad (III)$$

y sean:

C = concentración inicial de ácido débil.

B = equivalentes-gramo de álcali fuerte agregado a un litro de solución.

Suponiendo que el volumen permanece constante y que se debe cumplir la ley de electroneutralidad, tendremos:

$$B = A - H + HO = A - H + Kw / H \quad (IV)$$

por la ecuación (III) resulta:

$$A = K (C - A) / H = K \cdot C / (K + H)$$

si sustituimos esta expresión en la ecuación (IV), y diferenciamos respecto del pH, se obtiene:

$$3 = 2,3 \frac{K \cdot C \cdot H}{(K + H)^2} + H + HO \quad (V)$$

Cuando el ácido está completamente disociado se obtiene nuevamente (ya que $K = \infty$)

$$3 = 2,3 (H + HO)$$

MEZCLAS DE ELECTROLITOS.

Supongamos que disponemos de una solución con un ácido fuerte y uno o más ácidos débiles, monobásicos, a la cual agregamos B equivalentes-gramo de álcali fuerte, por litro de solución, suponiendo además que no varía el volumen de la misma, sea entonces:

AH = ácido fuerte

A'H = primer ácido débil

A''H = segundo ácido débil

K' = constante de disociación del primer ácido débil

K'' = " " " " segundo " "

$a = \text{moles/litro de } \acute{\text{a}} \text{cido fuerte.}$

$a' = \text{ " " " " d\acute{e}bil A'H}$

$a'' = \text{ " " " " " A''H}$

Aplicando nuevamente la ley de electroneutralidad:

$$B \cong A + A' + A'' + HO - H$$

y mediante la ecuaci3n (III)

$$B = a + a' \cdot K' / K' + H + a'' \cdot K'' / K'' + H + HO - H$$

Diferenciando ahora respecto del pH

se obtiene:

$$\beta = 2,3 a' \cdot K' \cdot H / (K' + H)^2 + 2,3 a'' \cdot K'' \cdot H / (K'' + H)^2 + (HO + H)^{2,3}$$

Generalizandola para el caso de que hubiesen una o m3s bases d3biles presentes, se tendr3a:

$$\beta = 2,3 a' \cdot K' \cdot H / (K' + H)^2 + 2,3 a'' \cdot K'' \cdot H / (K'' + H)^2 + 2,3 b' \cdot Kb' \cdot H / (Kb' + H)^2 + 2,3 (HO + H) + \dots \text{ (VI)}$$

Del estudio de esta ecuaci3n podemos extraer las siguientes conclusiones:

1º) nuevamente, si todos los 3cidos y bases fuera n considera dos fuertes, se tendr3a:

$$\beta = 2,3 (HO + H)$$

2º) esta expresi3n anal3tica no incluye a, concentra ci3n del 3cido fuerte, ya que es un valor constante, independientemente de que est3 salificado o no.

3º) en soluciones de alta concentra ci3n de 3cidos o bases fuertes, el aporte de los 3cidos 3 bases d3biles al valor total de β es destrecriable, pero ocurre lo contrario en una amplia zona a ambos lados del valor de neutralidad, aproximadamente entre pH 3 y 11 (v3anse gr3ficos 1 y 4).

4º) comparando las ecuaciones (II) (V) y (VI) se deduce que las contribuciones de los diferentes ácidos y bases a l valor total de β son aditivos, lo cual se ve claramente en el gráfico N° 2; formalmente se puede escribir:

$$\beta = \beta_{a'} + \beta_{a''} + \beta_{b'} + \dots + \beta_H + \beta_{HO} \quad (VII)$$

la contribución de cada ácido o base débil será:

$$\beta = (2,3/a_i) (a_i K_i / H + K_i) (a_i H / H + K_i) \\ = 2,3 A_i \cdot A_i H / A_i + A_i H$$

para la parte superior de las curvas vale la expresión aproximada:

$$\beta = 2,3 b(a_i - b) / a_i$$

VALORES MAXIMOS Y MINIMOS DE β .

Cuando la concentración del ácido fuerte es pequeña, digamos 0,01 M o menos, y el pH oscila entre 3 y 11, el valor buffer es determinado casi exclusivamente por los primeros términos de la ecuación (VI); si diferenciamos esta ecuación respecto del pH:

$$d\beta / d\text{pH} = 2,3^2 a' \cdot K' \cdot H (H - K') / (H + K')^3 + \\ 2,3^2 (HO - H) + \dots \quad (VIII)$$

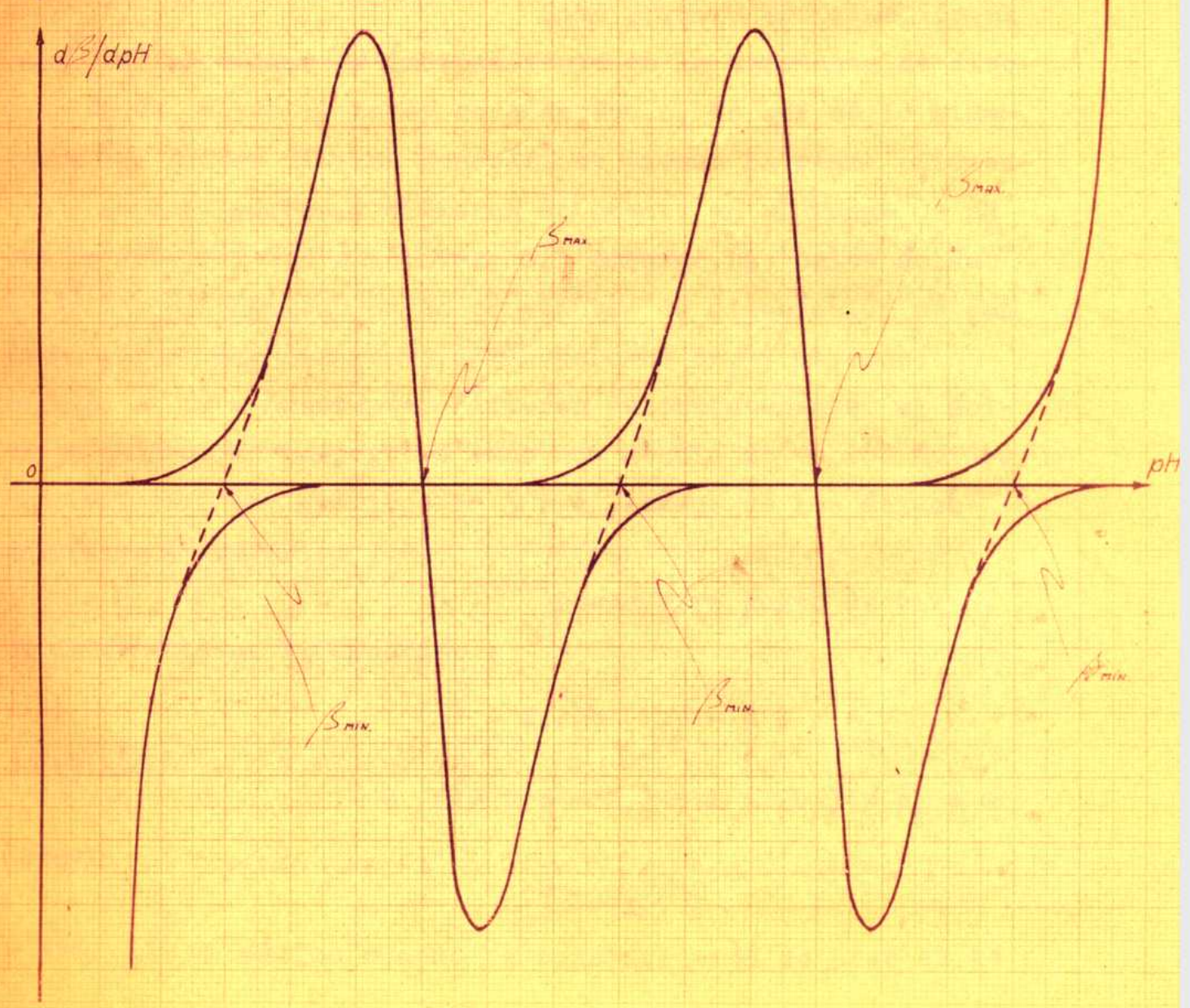
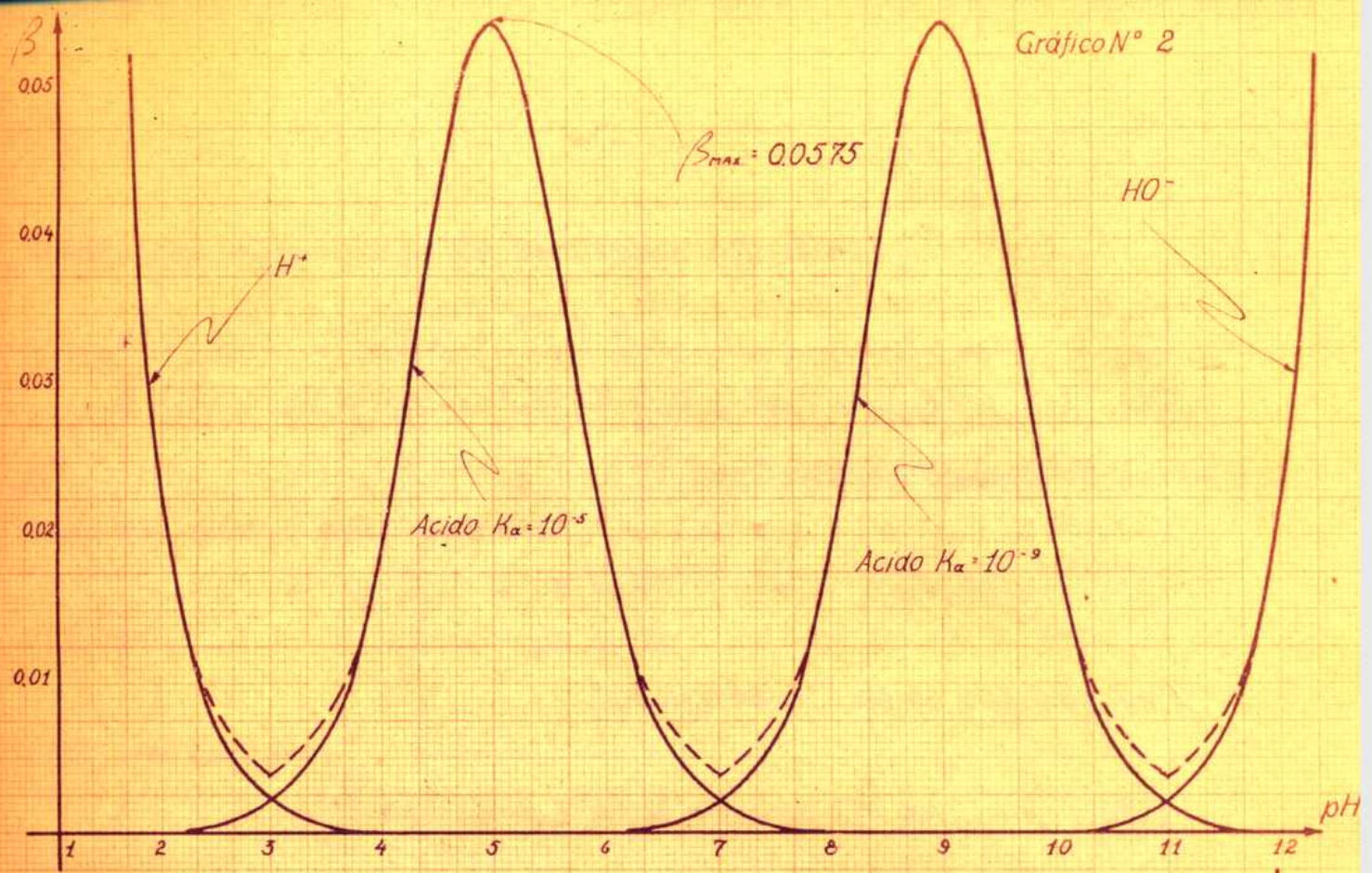
Para hallar las condiciones bajo las cuales un ácido débil parcialmente neutralizado ejerce el máximo efecto buffer, haremos las siguientes aproximaciones:

I) despreciaremos H en el segundo término, pues suponemos la ausencia de ácidos fuertes.

II) despreciaremos HO pues suponemos que nos movemos en el intervalo de pH entre 3 y 11.

III) en consecuencia, obten-

Gráfico N° 2



tremos las expresiones de Henderson (7)(8):

$$\beta = 2,3 a' \cdot K' \cdot H / (K' + H)^2 \quad (\text{IX})$$

$$d\beta / d\text{pH} = 2,3^2 \cdot a' \cdot K' \cdot H (H - K') / (K' + H)^3 \quad (\text{X})$$

β será máximo cuando su derivada sea nula, o sea, cuando:

$$H = K'$$

$$\text{pH} = \text{p}K'$$

Luego, reemplazando valores en

(IX), se obtiene:

$$\beta_{\text{max.}} = 2,3 a' / 4 = 0,576 a' \quad (\text{XI})$$

Como primera aproximación, el valor buffer máximo es independiente de la constante de disociación del ácido (o base) considerado, o, lo que es lo mismo, todos los ácidos débiles monobásicos tienen la misma eficiencia como reguladores, y difieren solamente en el rango de pH dentro del cual son efectivos; sin embargo, las sales ácidas de ácidos polibásicos cuyas constantes de disociación no son de magnitud muy diferente, darán valores de β mayores; en cambio, si las constantes difieren suficientemente, el ácido polibásico se comportará como una mezcla de varios ácidos monobásicos (ver gráficos N° 3 y 4 , casos de los ácidos carbónico y fosfórico).

Desde otro punto de vista, si diferenciamos la ecuación :

$$\beta = 2,3 b (a_i - b) / a_i$$

se obtiene:

$$d\beta / db = 2,3 (1 - 2b) / a_i = 0$$

luego:

$$b = a_i / 2$$

o sea, β es máximo cuando la concentración de base es la

mitad de la concentración de ácido.

En conclusión, el valor buffer máximo ocurre cuando $\text{pH} = \text{pK}$ y el ácido está 50% neutralizado.

Todas estas ecuaciones fueron deducidas sin tomar en cuenta los cambios de actividad iónica que tienen lugar cuando la concentración aumenta; Koptfm (9) ha observado que los efectos interiónicos imponen un límite práctico superior, aproximadamente 0,2 para el valor buffer.

En el gráfico N° 1 puede observarse que los valores máximos de los sistemas de acetato (1), ftalato (10), fosfato (11) y borato son aproximadamente los predichos por la ecuación (XI), o sea:

0,028	para sistemas	0,05 M
0,057	" "	0,10 M
0,115	" "	0,20 M

El gráfico muestra también que la acción reguladora útil asociada con la neutralización de un ácido monobásico tiene un ámbito de 2 a 3 unidades de pH, con el máximo en el 50% de ácido neutralizado.

Cuando β es mínimo, en cambio, estamos en presencia de un violento cambio de pH para un dado incremento de base en el sistema, es decir, en presencia de las características de un punto de equivalencia en una titulación; cuanto menor sea β , mayor será $d\text{pH} / d\beta$ y mejor el punto final de la titulación.

En el gráfico N° 2 se muestran las variaciones de β en función del pH para un ácido fuerte, un ácido débil, una base débil (o su ácido conjugado) y una

base fuerte, y las curvas correspondientes a su derivada primera.

Considerando la curva compuesta, puede observarse que $d\beta/dpH$ pasa cinco veces por cero, dos de los puntos corresponden a los β máximos de los ácidos débiles, y los otros tres a puntos finales de titulación, cuando β es mínimo.

Suponiendo que se estuviera titulando la mezcla, el $\beta_{mín.}$ a pH 3 corresponde al punto final para la estimación del ácido fuerte solamente; el $\beta_{mín.}$ a pH 7 puede corresponder

I) a la neutralización del primer ácido débil, en presencia de un segundo ácido débil o,

II) a la neutralización del mismo ácido débil con la base conjugada del segundo ácido débil, en ausencia de éste.

El $\beta_{mín.}$ a pH 11 es el punto final para

I) la titulación del segundo ácido débil

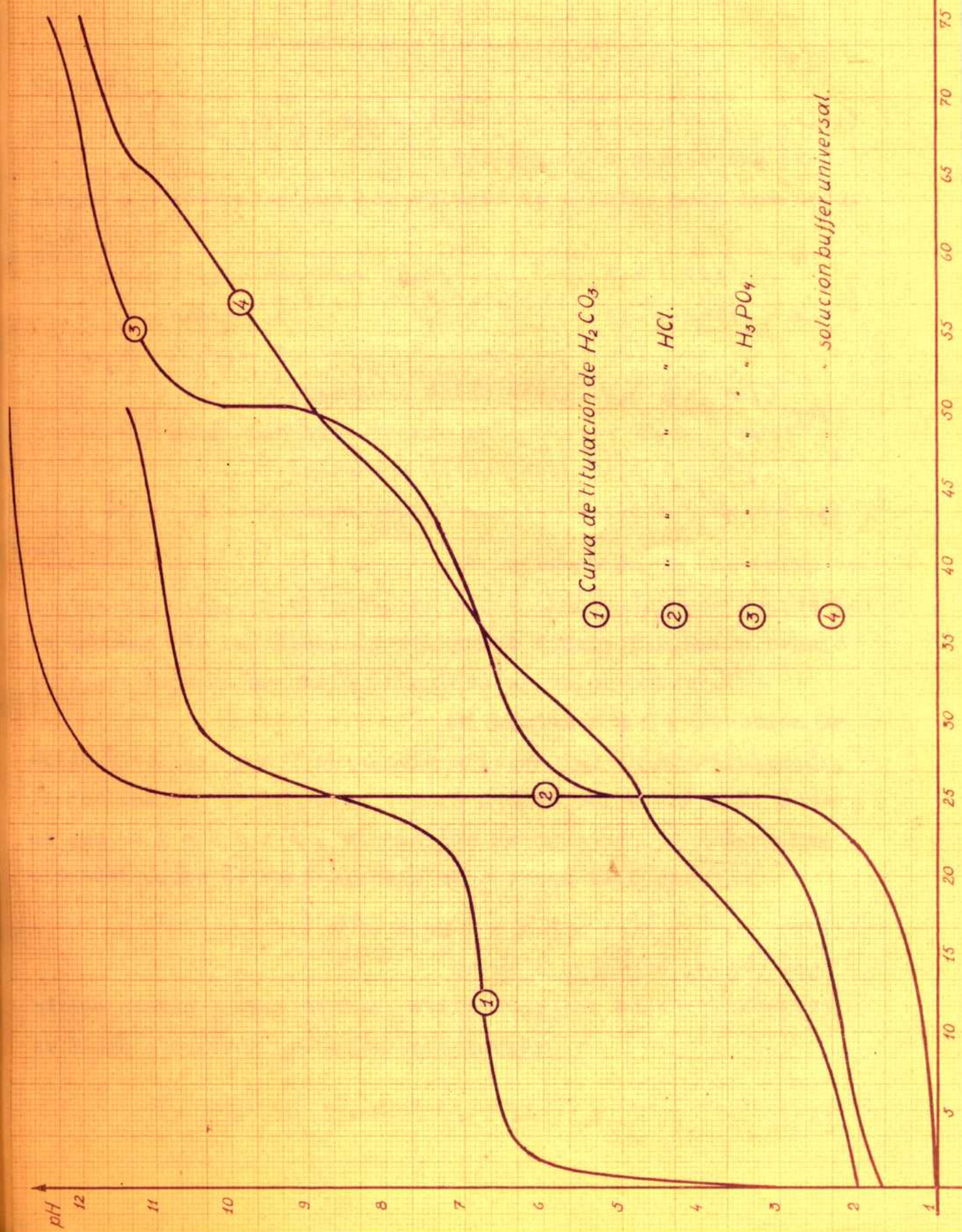
II) la estimación de una base fuerte, por medio de un ácido fuerte, en presencia de una base débil.

La evaluación teórica de estos puntos puede realizarse considerando las siguientes simplificaciones de la ecuación (VI):

1°) se desprecia el valor de H en comparación con K' ; en el denominador.

2°) como la solución será alcalina en el punto final, podemos despreciar H en comparación con HO, luego:

$$\beta_{mín.} = 2,3 \cdot a_1 \cdot H / K' + 2,3 HO \quad (XII)$$



① Curva de titulación de H_2CO_3 .

② " " " " HCl.

③ " " " " H_3PO_4 .

④ " " " " solución buffer universal.

pero:

$$H = (K_w \cdot K_i / a_i)^{\frac{1}{2}}$$

$$HO = K_w / H = (K_w \cdot a_i / K_i)^{\frac{1}{2}}$$

de aquí:

$$\beta_{\text{mín.}} = 4,6 (K_w \cdot a_i / K_i)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{XIII})$$

Por cálculos semejantes puede llegar a demostrarse que los valores de $\beta_{\text{mín.}}$ para los casos siguientes son:

ácido fuerte con base fuerte	$4,6 (K_w)^{\frac{1}{2}}$
" débil " " "	$4,6 (K_w \cdot a_i / K_i)^{\frac{1}{2}}$
2 fuerte " " " en presencia ácido débil	$4,6 (a_i \cdot K_i)^{\frac{1}{2}}$
" débil con base fuerte en presencia ácido débil	$4,6 a_i (K'' / K')^{\frac{1}{2}}$
" " " base débil	$4,6 a_i (K_w / K_i \cdot K_b)^{\frac{1}{2}}$

(XIV)

La inclinación de una curva de neutralización, en el punto de equivalencia, es una medida de la agudeza de la detección del punto final; T.B.Smith señaló (17) que también se halla vinculada al valor buffer.

Si llamamos a T, fracción de ácido titulado, y dT el cambio diferencial en la titulación, la inclinación de la curva vendrá medida por $d \text{pH} / dT$; desde que $dT = db / a$, el "índice de agudeza" de determinación del punto de equivalencia se representará por:

$$\eta = d \text{pH} / dT = a / \beta \quad (\text{XV})$$

Se ve claramente que η será máximo cuando β sea mínimo; utilizando las ecuaciones (XIV) se llega a contruir la siguiente tabla:

Titulación	η máx.	η máx.
ácido fuerte - base fuerte	$0,22 a / Kw^{\frac{1}{2}}$	220.000
" débil - " "	$0,22 (a_i Ki / Kw)^{\frac{1}{2}}$	2.200
" " - " débil	$0,22 (Ki Kb / Kw)^{\frac{1}{2}}$	22
" " - " fuerte		
en presencia otro ácido débil	$0,22 (K' / K'')^{\frac{1}{2}}$	22
ácido fuerte - base fuerte		
en presencia otro ácido débil	$0,22 (a / Ki)^{\frac{1}{2}}$	22

η máx. se calculó considerando $a = 0,1$; $K' = 10^{-5}$; $K'' = 10^{-9}$; $Kb = 10^{-5}$.

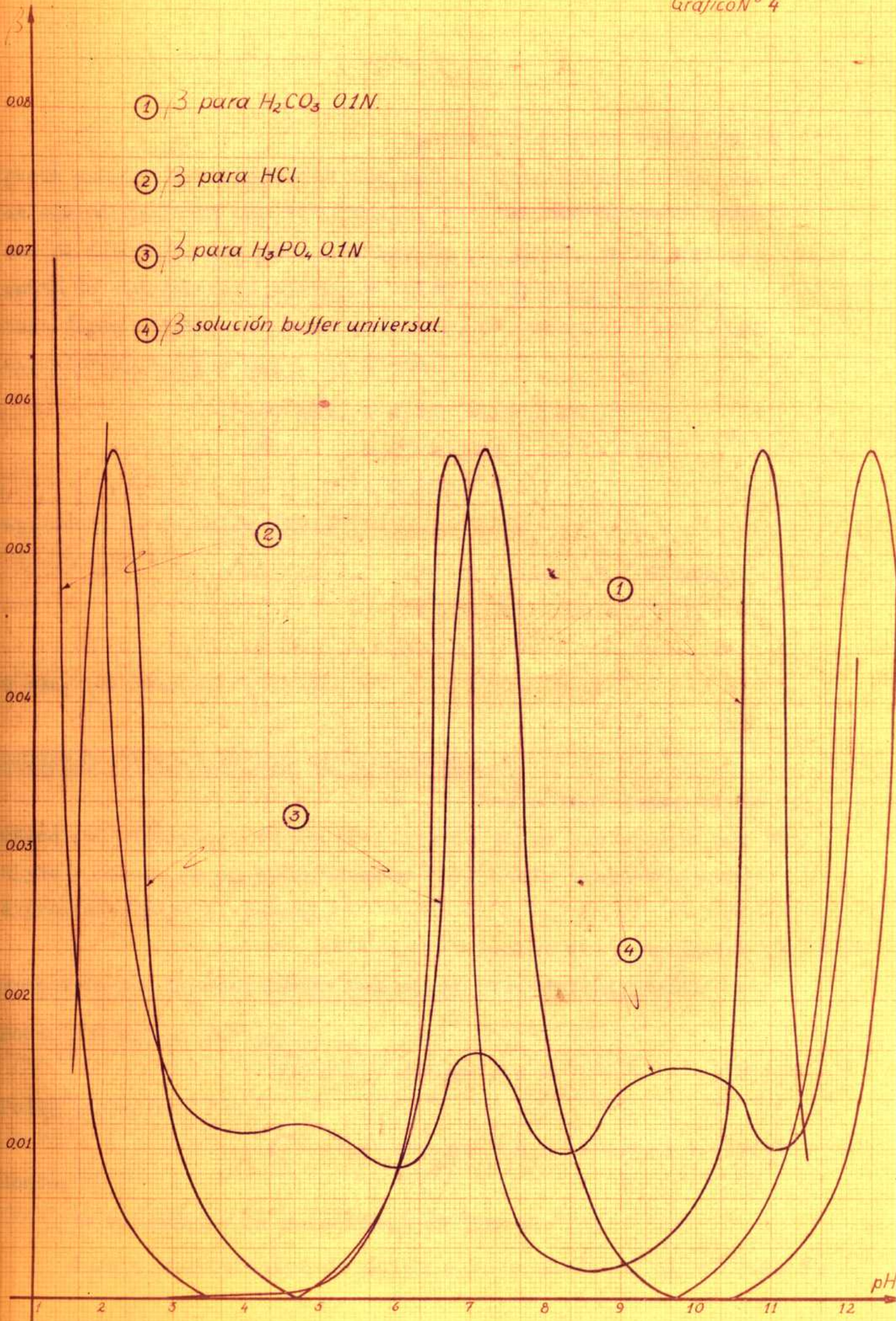
Naturalmente, η máx. varía con la concentración del ácido titulado; el gráfico N° 5 ilustra acerca de esta variación, obsérvese que las líneas E y F corresponden en los cuales la agudeza del punto final es independiente de la concentración del ácido titulado; las otras líneas demuestran que el punto es más agudo cuanto más concentrada es la especie titulada; los puntos de intersección corresponden a sistemas que tienen el mismo η máx. a la concentración particular de ese punto.

En el gráfico N° 5' se han colocado los valores obtenidos de la relación $\log \eta / \eta$ máx. frente a T ; el mismo muestra que el punto final es más agudo cuanto mayor es η máx., para una dada concentración de ácido.

Analíticamente, es deseable poder calcular el cambio de pH asociado con una cantidad definida de solución tituladora, en la vecindad del punto de equivalencia, para ello se puede hacer uso de la ecuación:

$$\Delta \text{pH} = \log 4,6 \eta \text{ máx.} \Delta T \quad (\text{XVI})$$

también señalada por T.B.Smith.



Por medio de esta ecuación se puede estimar el error asociado con la determinación del punto de equivalencia en una titulación, con tal que podamos asumir que el intervalo de incertidumbre de pH, Δ pH, en el entorno del punto de equivalencia tiene un valor dado; supongamos que se titula ácido acético con soda caústica, si escogemos como Δ pH el valor 0,22 y $a = 0,1$, se tiene:

$$\begin{aligned} \eta \text{ máx.} &= 0,22 (a.K' / K_w)^{\frac{1}{2}} \\ &= 0,22 (0,1 \cdot 10^{-5} / 10^{-14})^{\frac{1}{2}} \\ &= 2.200 \end{aligned}$$

aplicando la ecuación (XVI) :

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta \text{ pH} / \log 4,6 \cdot \eta \text{ máx.} \\ &= 0,22 / 2.200 \cdot 0,6628 \\ &= 0,00015 \end{aligned}$$

o sea, un error de 0,015 %.

DIVERSAS EXPRESIONES DEL VALOR BUFFER.

Hasta aquí hemos visto la capacidad reguladora desde el punto de vista sustentado por Van Slyke y otros; ya en 1922, Lehman (12) había propuesto otras expresiones para el mismo.

Prelat (11) replantea lo propuesto por Lehman, dando las siguientes definiciones:

Poder buffer aparente:

$$\Pi = 1/V \cdot d\mu_a / dH \quad (\text{XVII})$$

Poder buffer real:

$$\Pi' = 1/V \cdot d\mu_a / dH - 1/\alpha \quad (\text{XVIII})$$

donde:

V = volumen de la solución, en litros.

$d\mu_a$ = equivalentes de ácido o base añadidos al volumen V .

α = grado de disociación del ácido o base añadidos, en la solución acuosa resultante de su agregado al volumen V de agua sola.

Para evitar confusiones,

Prelat llama a β "Poder buffer logarítmico"

En lo que sigue, supondremos que V = un litro, luego:

mos que V = un litro, luego:

$$\eta' = d\mu_a / dH \quad (\text{XIX})$$

$$\eta = d\mu_a / dH - 1/\alpha \quad (\text{XX})$$

$$\beta = - d\mu_a / d\text{pH} \quad (\text{XXI})$$

dado que es:

$$\begin{aligned} \beta &= - d\mu_a / d\text{pH} \\ &= +(d\mu_a / dH) \cdot H \cdot 2,3 \end{aligned}$$

se deduce:

$$\eta' = + \beta / 2,3 H \quad (\text{XXII})$$

$$\eta = + \beta / 2,3 H - 1/\alpha \quad (\text{XXIII})$$

$$\begin{aligned} \beta &= + 2,3 H \cdot \eta' \\ &= + 2,3 H (1/\alpha + \eta) \quad (\text{XXIV}) \end{aligned}$$

Cuando se trata de un ácido

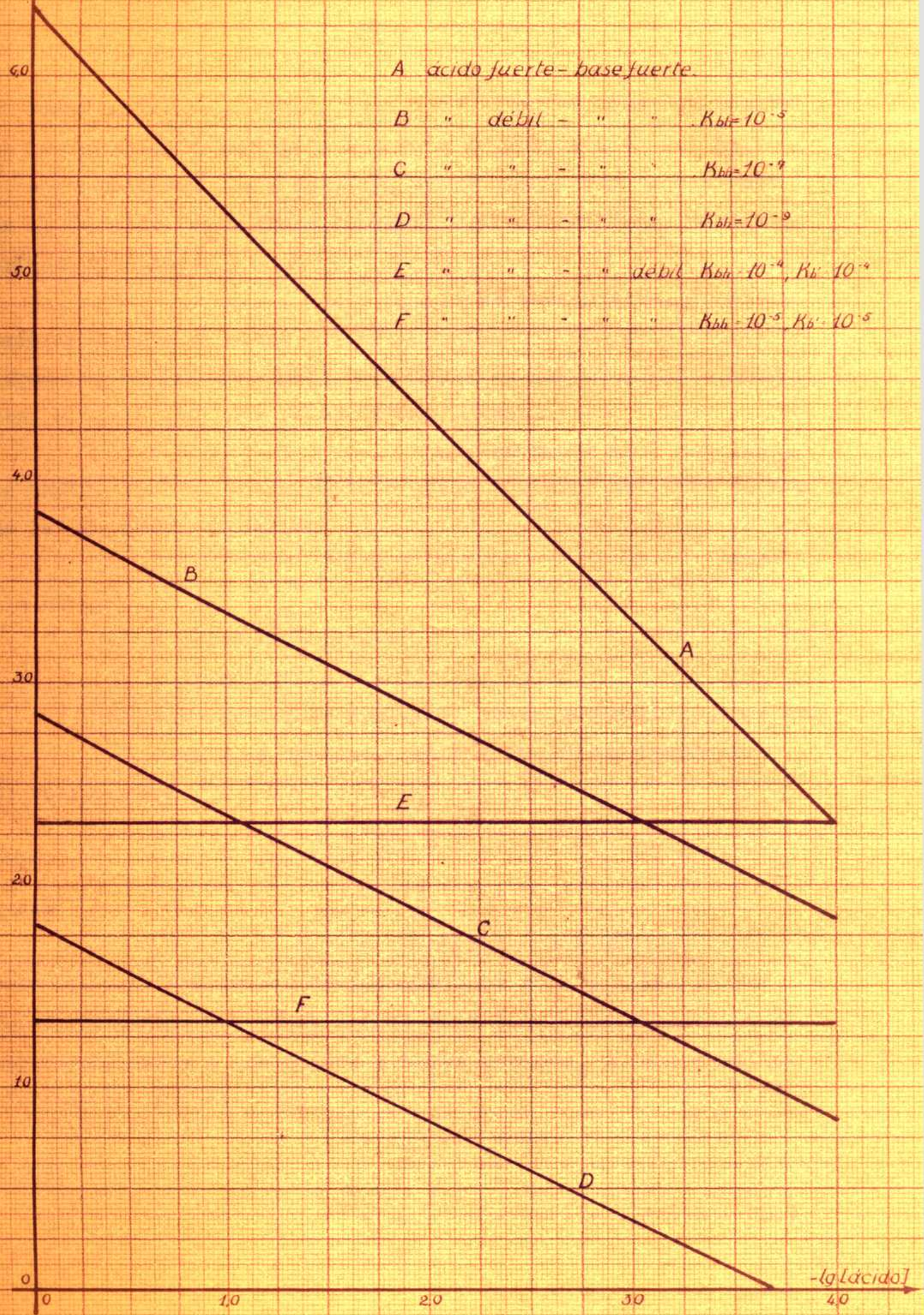
fuerte, donde $\alpha = 1$ y $\beta = 2,3 H$, resulta:

$$\eta' = 1$$

$$\eta = 0$$

Prelat sostiene que debe distinguirse entre el poder buffer de una solución reguladora y el poder buffer de una solución de ácido o base fuerte; para estos últimos, su resistencia al cambio de pH debe interpretarse como "inercia" propia del sistema, no constituyendo un real mecanismo regulador, de aquí que estas soluciones tengan

log η máx.



A ácido fuerte - base fuerte.

B " débil - " " $K_{bh} = 10^{-5}$

C " " - " " $K_{bh} = 10^{-9}$

D " " - " " $K_{bh} = 10^{-9}$

E " " - " débil $K_{bh} = 10^{-4}, K_b = 10^{-9}$

F " " - " " $K_{bh} = 10^{-5}, K_b = 10^{-5}$

B

A

E

C

F

D

-lg [ácido]

un poder buffer "aparente", dado por β' ; si se tiene en cuenta en la expresión matemática, el grado de disociación del ácido o base considerado, que es tanto menor cuanto más concentrada es la solución, se obtiene el poder buffer "real" de la misma, nulo en este caso.

De esta manera, la misma gráfica alcanza al poder buffer logarítmico, ya que β toma valores finitos y reales para soluciones de ácidos y bases fuertes, lo mismo que para otros ácidos y bases.

Fernández (13) sostiene, en cambio, que ese inconveniente puede obviarse mediante el uso de la siguiente expresión:

$$\beta = \beta' + \beta_0 \quad (XXV)$$

La mando:

- β = poder amortiguador
- β' = poder buffer o poder regulador
- β_0 = poder buffer aparente, valor que solo depende del pH y no obedece a ningún mecanismo regulador.

de esta manera:

$$\beta' = \beta - \beta_0$$

como

queda

$$\beta_0 = 2,3 (H + HO)$$

$$\beta' = \beta - 2,3 (H + HO)$$

esto equivale a eliminar de los gráficos N° 1 y 4 las curvas correspondientes a H y HO, con lo cual quedan sólo las curvas correspondientes a los ácidos y bases débiles, ya que para los electrolitos fuertes era:

$$\beta = 2,3 (H + HO)$$

luego:

$$\begin{aligned} \beta' &= 2,3 (H + HO) - 2,3 (H + HO) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Sin embargo, y el mismo

Fernández lo dice, desde el punto de vista de su aplicación práctica, sigue siendo de mayor valor la definición de Van Lyke, pues al experimentador le interesa conocer el valor μ de una solución determinada, independientemente de si se debe a mecanismos reguladores o no, y esta última expresión indicaría que, a $\text{pH} = 1$, por ejemplo, no hay resistencia al cambio de pH , que provocaría el agregado de un ácido o base fuerte, cuando de hecho lo hay, comparado con el solvente puro.

REGULADORES HETEROGENEOS.

Fernández (13) realiza las siguientes especulaciones, respecto del poder regulador de una suspensión de CO_3Ca ; al agregar un ácido a esta suspensión se produce la solubilización parcial del carbonato, por lo cual se formará un sistema compuesto por:

I) la fase sólida, formada por carbonato de calcio y otros precipitados que pudieran formarse.

II) una solución acuosa que contiene diversos iones, entre los cuales se hallarán Ca^{++} , CO_3H^- , H^+ , $\text{CO}_3^{=}$, HO^- .

III) una fase gaseosa, que contiene O_2 en equilibrio con la solución.

Se deberán cumplir las siguientes reacciones:

$$K_s = A'' \cdot B \quad (\text{XXVI})$$

$$K' = A' \cdot H / A \quad (\text{XXVII})$$

$$K'' = A'' \cdot H / A' \quad (\text{XXVIII})$$

Multiplicando (XXVII) por (XXVIII) y dividiendo por (XXVI) se tiene:

$$K' \cdot K'' / K_s = H^2 / A \cdot B \quad (\text{XXIX})$$

donde $H^2 = (K' K'' / K_s) \cdot A \cdot B$

su vez

$A = s.p$ (XXX)

onde

s = solubilidad del CO₂ a una atmósfera

p = presión parcial del CO₂

emplazando:

$H^2 = (K' K'' / K_s) \cdot s.p.B$ (XXXI)

demostremos hacer

$(K' K'' / K_s) s.p = cte. = K$

entonces queda

$H^2 = K.B$ (XXXII)

bién

$pH = -\frac{1}{2} \log K + \frac{1}{2} pB$ (XXXIII)

$-\frac{1}{2} \log K = K^0$

tenemos

$pH = K^0 + \frac{1}{2} pB$ (XXXIV)

introduciendo los factores de actividad:

- f_a para el Cl^-
- f_b " " Ca^{++}
- f_c " " $Cl_2Ca.$

relacionados mediante:

$f_c^3 = f_a^2 \cdot f_b$ (XXXV)

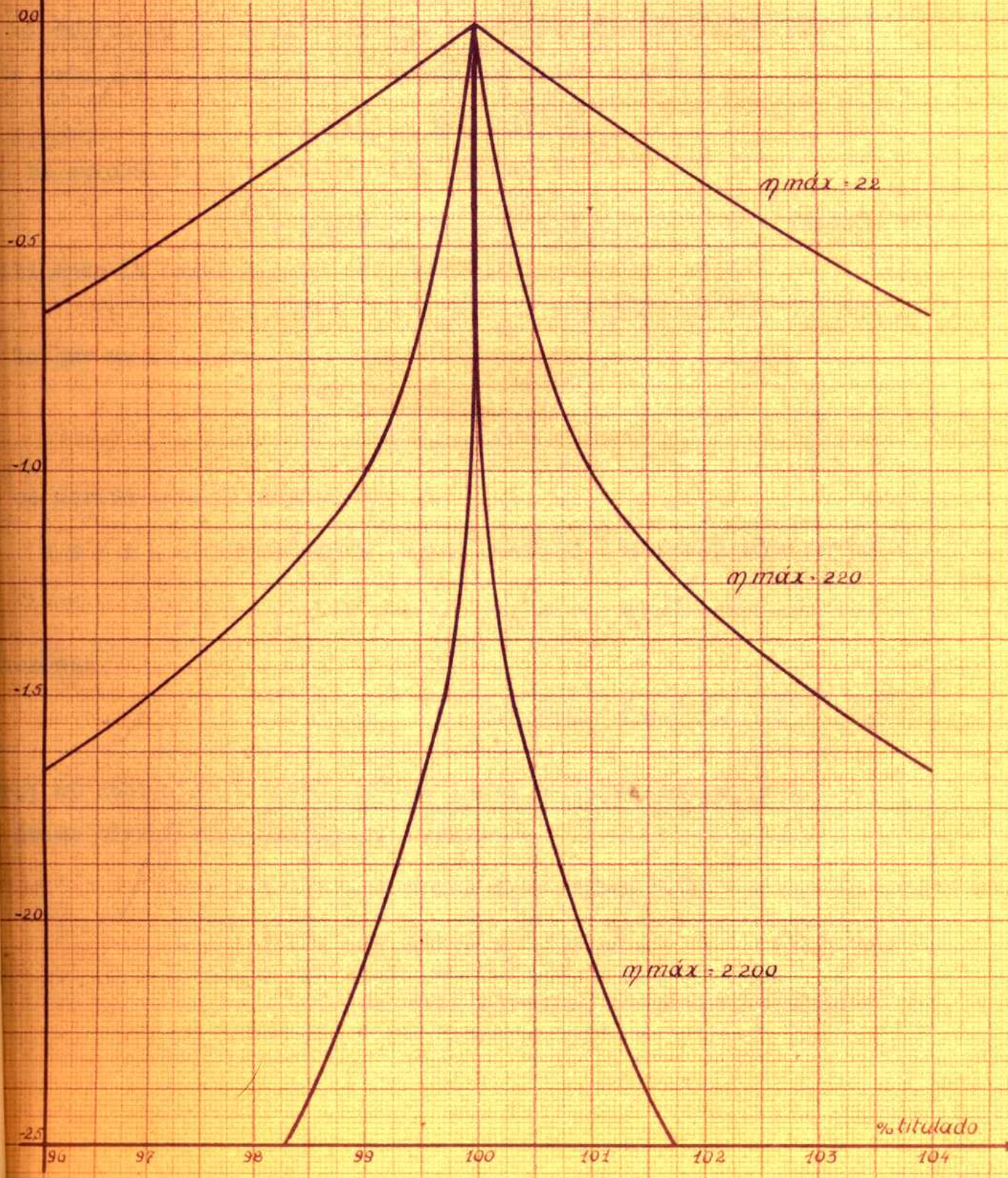
de otra manera,

$p f_b = - 2p f_a + 3p f_c$ (XXXVI)

substituyendo en la (XXXIII)

$pH = (K^0 - p f_a) + 3/2 p f_c + 1/2 p B$ (XXXVII)

$\log \eta / \eta_{m\acute{a}x}$



imse supone p f_a constante, queda:

$$pH = K^{oo} + 3/2 p f_c + 1/2 p B \quad (XXXVIII)$$

Habíamos visto que:

$$\rho = \beta = 2,3 H \cdot d\mu_a / dH$$

en el ámbito de pH en el cual β_0 puede ser despreciado; para este caso, μ_a equivale al Cl⁻ total agregado, además:

$$(Cl^-) = 2 (Ca^{++})$$

que se solubiliza por la reacción, luego:

$$\rho = 2,3 H \cdot 2 dB / dH \quad (XXXIX)$$

utilizando la (XXXVIII)

$$pH = K^{oo} + 3/2 p f_c + 1/2 p B$$

, lo que es lo mismo:

$$H = K^{oo} \cdot B$$

$$B = H^2 / (K^{oo})^2 \cdot f_c^3$$

si se deriva esta última

$$dB / dH = (2(K^{oo})^2 f_c^3 H - 3 H^2 (K^{oo})^2 f_c^2 df_c / dH) / K^{oo}^4 f_c^6$$

$$= H (2 f_c - 3 H df_c / dH) / K^{oo}^2 f_c^4$$

entonces:

$$\rho = 4,6 H^2 (2 - 3 (H / dH) (df_c / f_c)) / K^{oo}^2 f_c^3$$

pero; el cociente $H^2 / K^{oo}^2 f_c^3$ es igual a B, es decir, a 1/2 A ácido clorhídrico agregado, luego:

$$\rho = 2,3 A (2 - 3 d \log f_c / d \log H)$$

$$= 2,3 A (2 + 3 d \log f_c / d pH) \quad (XL)$$

Según esta fórmula, el poder regulador

las suspensiones de carbonato de calcio es proporcional a la cantidad de ácido agregado, y a la derivada, respecto del pH, logaritmo del coeficiente de actividad media del cloruro calcio.

Los valores calculados mediante la (XL) observados, coincidieron con bastante aproximación; de acuerdo con la misma fórmula, el poder regulador aumenta constantemente, sin pasar por un máximo, a diferencia de los reguladores homogéneos.

PARTE II - EXPERIMENTAL.

DETERMINACION DEL VALOR BUFFER.

La determinación del valor buffer un sistema cualquiera, para un pH determinado, puede realizarse trazando la tangente a la curva de neutralización en el punto considerado, de ese modo, solo es necesario conocer esas variaciones de neutralización, para hacer asequibles cualesquiera valores de β .

Nuestra determinación experimental consistió en medir las variaciones de pH de soluciones de

I) cloruro férrico y cloruro de aluminio

a) frente al regulador estudiado.

agua.

b) por dilución

agua.

II) suspensiones de carbonato de bario y de carbonato de bismuto

a) frente a soluciones de cloruro férrico y de cloruro de aluminio.

b) frente a ácido clorhídrico.

REACTIVOS

Se utilizaron las siguientes drogas:

Carbonato de Bario (CO_3Ba) (Matheson, Coleman y Bell)

" " Bismutilo ($\text{CO}_3(\text{BiO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) " "

Cloruro Férrico (Cl_3Fe) " " "

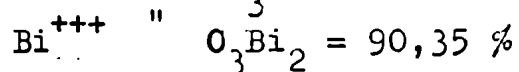
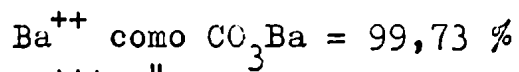
" de Aluminio (Cl_3Al) " " "

Acido Clorhídrico (ClH) (Electroclor S.A.)

probándose su pureza de acuerdo con:

Rosin, J. (14)

Se prepararon soluciones y suspensiones normales, ajustándose la concentración de las mismas para que fueran exactamente normales, para lo cual se titularon los contenidos de cloruros, hierro y aluminio de las soluciones y se determinaron sus relaciones atómicas, obteniéndose valores prácticamente coincidentes con los teóricos; por otra parte, se determinó el contenido de bario y bismuto de los carbonatos respectivos, hallándose valores adecuados:



El ácido clorhídrico normal se preparó (14) a partir de una solución de punto de ebullición constante, obteniéndose por titulación con carbonato de sodio, oxalato de sodio, y potenciométricamente, un factor prácticamente unitario.

Para la calibración del potenciómetro BECKMAN Modelo G. utilizado, se prepararon los siguientes buffers (14)

pH = 7

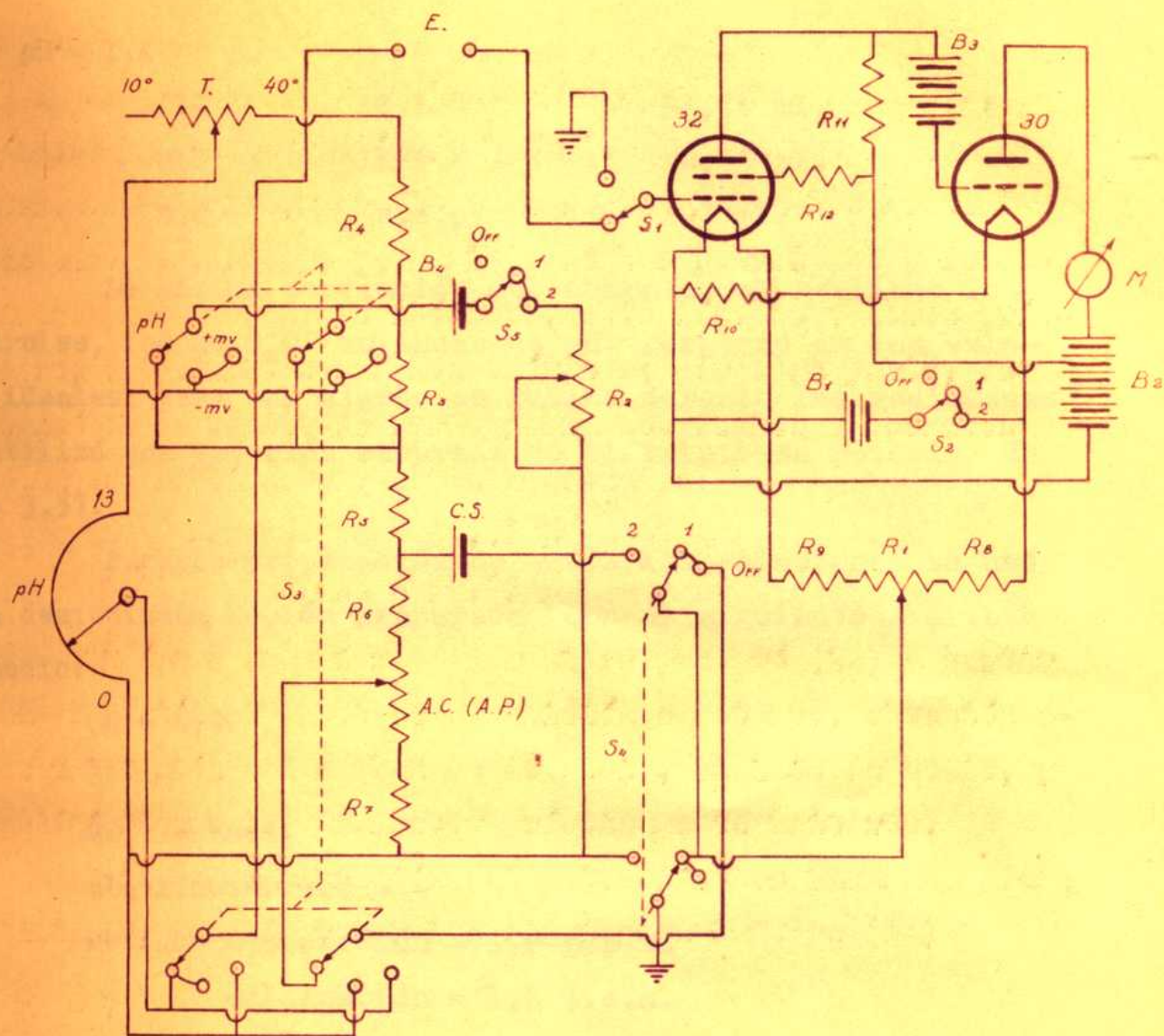
PO_4KH_2	M/5	25 ml.
HONa	0,1 N	29,54 ml.
H_2O	c.s.p.	100 ml.

pH = 9

BO_3H_3	M/5	25 ml.
HONa	0,1 N	21,40 ml.
H_2O	c.s.p.	100 ml.

pH = 4

Biftalato potásico	M/5	25 ml.
HONa	0,1 N	0,40 ml.
H_2O	c.s.p.	100 ml.



30 : Triodo detector de mediano μ

32 : Tetrodo de corte neto

A.C.(A.P). Compensador asimétrico de potencial para ajuste de cero.

E : Electrodo de vidrio y de calomel

M : Miliamperímetro.

T : Compensador de temperatura

C.S. : Celda Standard

pH = 1,1

ClH	0,1 N	94,56 ml.
ClK	M/5	2,70 ml.
H ₂ O	c.s.p.	100 ml.

La máxima desviación del aparato, al realizar los controles, fué de 0,02 unidades de pH, respecto de los valores ideales; para el ajuste de rutina durante las mediciones se utilizó una solución saturada de biftalato de potasio, de pH = 3,57.

Para la preparación de todas las soluciones se usó agua desionizada recién preparada, con el siguiente análisis promedio:

pH = 6,92

Cl⁻ = -

CO₃⁼ = vest.

alcalinotérreos = -

residuo evaporación = 1,8 p.p.m.

" calcinación = 1,5 p.p.m.

POTENCIOMETRO.

El circuito del potenciómetro BECKMAN, Modelo G, utilizado, se muestra en el gráfico N° 10 (Beckman Instrumenta Co.)

La distribución de los diversos componentes es la siguiente: la unidad amplificadora se encuentra ubicada a la derecha y arriba; para indicar las posiciones de equilibrio, se dispone de un miliamperímetro M, ubicado en el circuito de placa del segundo tubo de la unidad amplificadora. El potenciómetro, incluyendo el contacto de corredera, (pH) se halla ubicado a la izquierda.

Las llaves S_2, S_4, S_5 se operan juntas, por medio de un solo control; las resistencias R_1, R_2, T (compensador de temperatura), y A.P. (compensador asimétrico de potencial) se ajustan desde el panel del instrumento, tal como las llaves y el contacto de corredera.

Las escalas de pH y F.E.M. se escogen por medio de la llave S_3 . Las líneas punteadas indican que las llaves son accionadas simultáneamente por un solo botón.

En el Modelo G. se utiliza un tubo termoiónico tipo 32; en el gráfico N° 12 (6) se muestra la relación entre la corriente de placa y el potencial de grilla de este tubo; obsérvese que así como el potencial negativo de la grilla respecto del cátodo disminuye, la corriente de placa aumenta; estos tubos, con baja pérdida superficial y baja corriente de grilla son muy adecuados como tubos electrométricos,

En el circuito amplificador, el voltaje de grilla se ajusta por medio de una resistencia variable R_1 , hasta que la corriente de placa de la segunda etapa (tubo tipo 30) alcanza cierto valor elegido arbitrariamente como cero (véase gráfico N° 11 , figura 1).

Este valor de referencia de la corriente de placa de la segunda etapa se halla ubicado en la zona donde la corriente de salida tiene el máximo de sensibilidad; a pequeños cambios del potencial de la grilla de control, además, el potencial de grilla en este punto de referencia es suficientemente negativo como para limitar la corriente de placa considerablemente, para la protección del medidor de pH.

Cuando el potenciómetro se ajusta para equili -

Figura 1

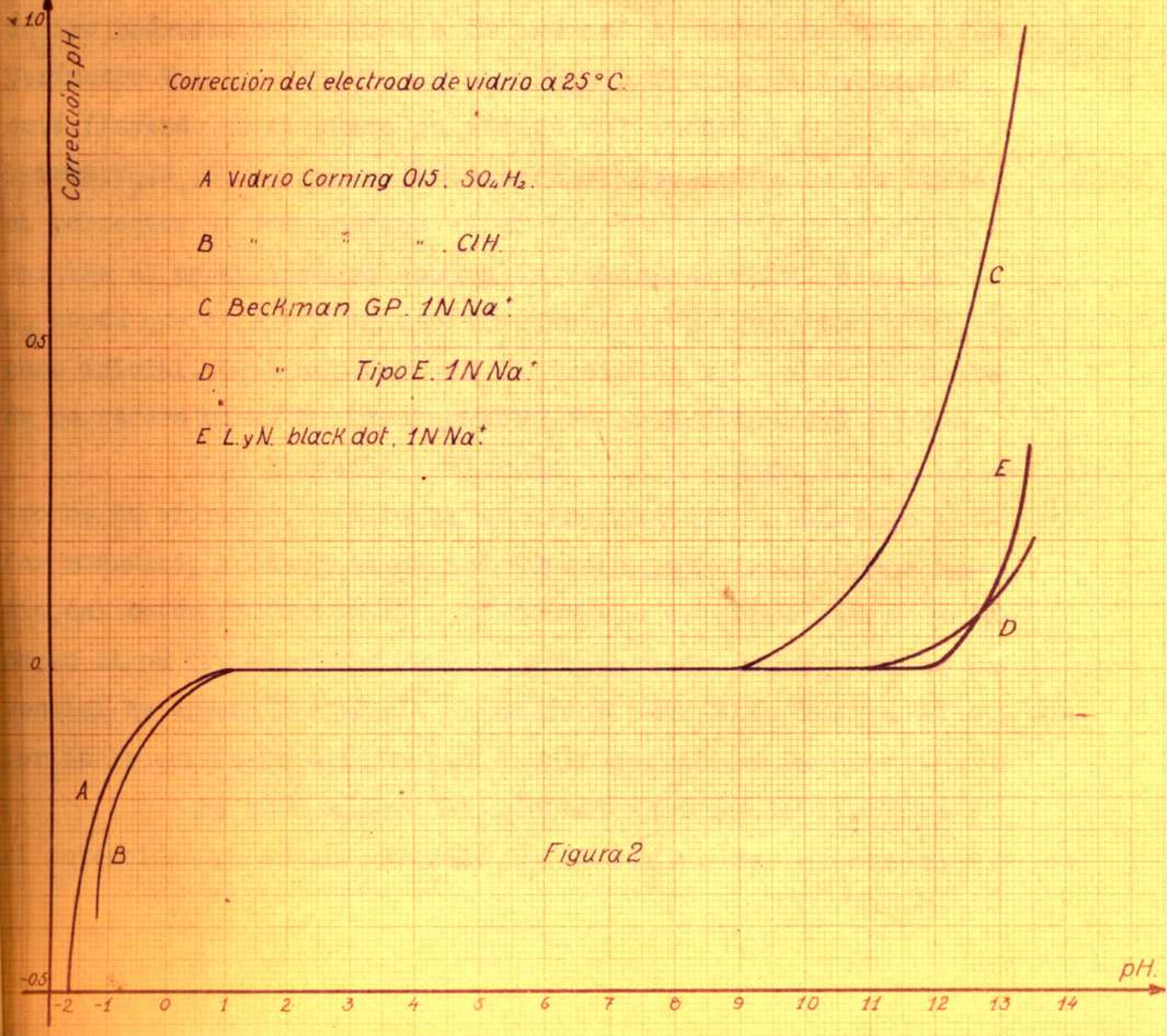
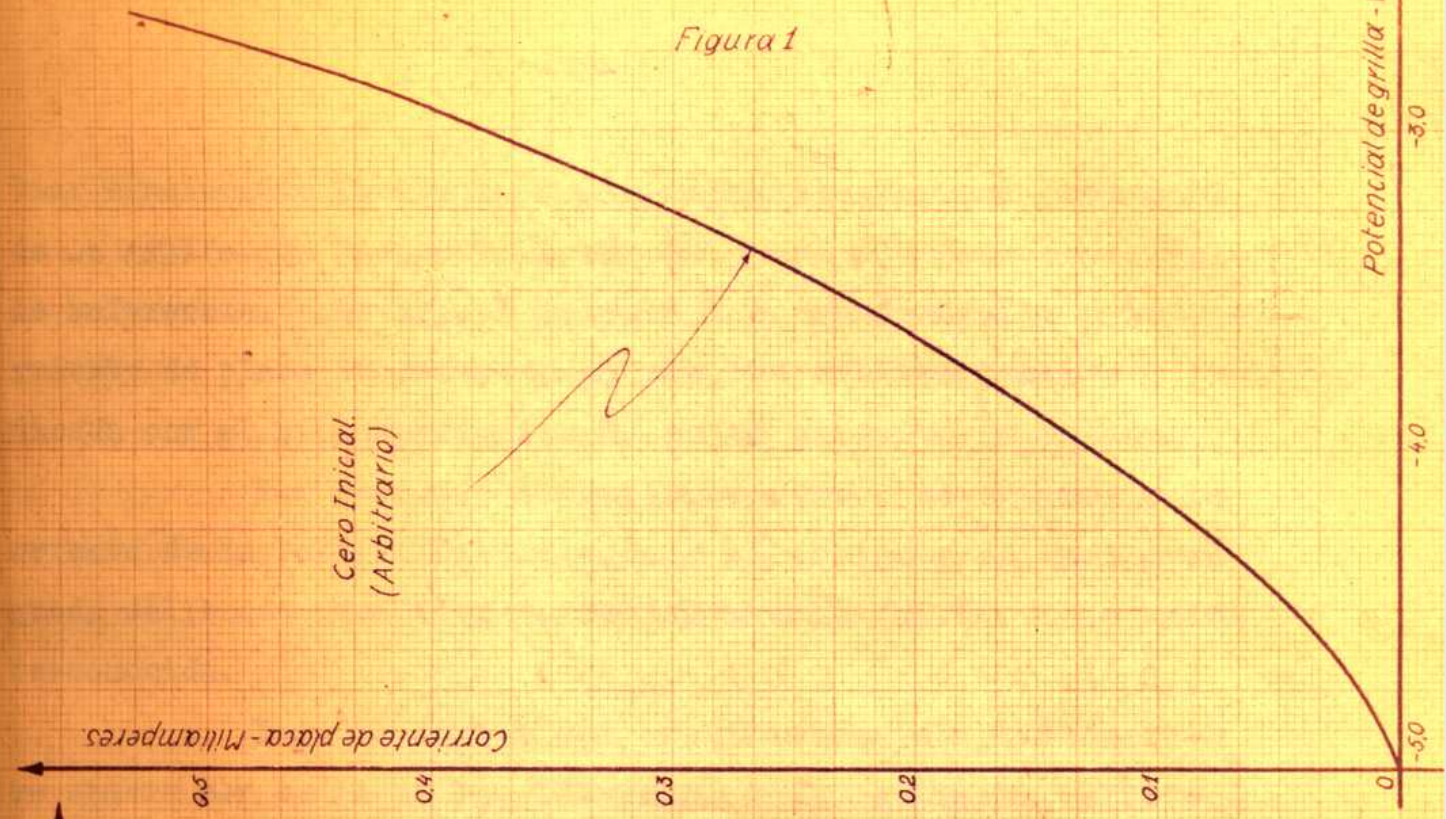


Figura 2

brar exactamente la F.E.M. de la celda standard, el potencial de la grilla con respecto al cátodo queda ajustado en el valor de referencia, esto es, al potencial correspondiente a la corriente de placa de referencia, elegida arbitrariamente e indicada por el miliamperímetro M, en el circuito de salida.

Por medio de la celda standard, se ajusta la corriente de la batería de trabajo, y el contacto de corredera queda calibrado para leer correctamente la F.E.M. de la celda desconocida.

Para el ajuste del amplificador al punto cero, R_1 se cambia por medio de las llaves S_1 y S_4 , a tierra, alterando los potenciales de grilla de los tubos hasta que el miliamperímetro M indica que la corriente arbitraria de referencia está fluyendo en circuito de salida del tubo tipo 30. Las llaves S_2, S_4, S_5 se mueven entonces a la posición 2, se coloca el corrector de temperatura en el lugar adecuado y se standardiza el potenciómetro contra la celda standard, ajustando R_2 hasta que de nuevo el amplificador queda equilibrado en el cero inicial. Debe notarse que el resistor A.P. y el contacto de corredera no están involucrados en esta etapa del ajuste.

Las llaves se retornan a la posición 1, los electrodos de vidrio y de calomeh se sumergen en la solución buffer standard, y la celda se introduce en el circuito por medio del botón de control S_1 ; el contacto de corredera se coloca en el pH correspondiente y el compensador asimétrico de potencial se ajusta hasta que el medidor de salida indica el valor de la corriente arbitraria de referencia nuevamente.

De esta manera el amplificador queda ajustado y el potenciómetro estandardizado, y la F.E.M. del electrodo de

vidrio-calomel corregida a un valor fijo de la escala de pH del instrumento; el permanece listo para indicar el pH de otras soluciones. La resistencia R_1 puede ser reajustada siempre que la lla ve esté en la posición 1, si se hace necesario traer la aguja del miliamperímetro al punto de referencia. Si se ha de reajustar la posición del compensador de temperatura, se deberá reajustar R_2 .

DETERMINACIONES.

Cada determinación, de acuerdo con las tablas siguientes, se realizó cinco veces; los gráficos que representan los valores tabulados resultan del promedio de esas determinaciones.

Para poder lograr determinaciones reproducibles se creyó conveniente seguir el siguiente método: cada determinación individual del pH, de la mezcla de una suspensión de carbonatos y una solución, se realizó "costruyendo" la suspensión que se agregaría a, o sobre la cual se agregarían, las soluciones de cloruro férrico, cloruro de aluminio o ácido clorhídrico; de este modo, se pesó la cantidad de carbonato correspondiente a cada aeterminación, con toda precisión, y el agua en el cual se suspendería, y el todo se agregó a la solución correspondiente.

Para obtener las condiciones más cercanas posibles al equilibrio, se tomó el pH luego de 72 horas, durante las cuales, cada dos horas, se agitó la mezcla de suspensión de carbonato y solución por medio de un agitador magnético, durante un minuto, y se pasó una corriente de aire seco, a temperatura ambiente, cada seis horas, durante dos minutos, de esta manera, se eliminaba el exceso de anhídrido carbónico producido por la reacción, sin alterar las condiciones de equi-

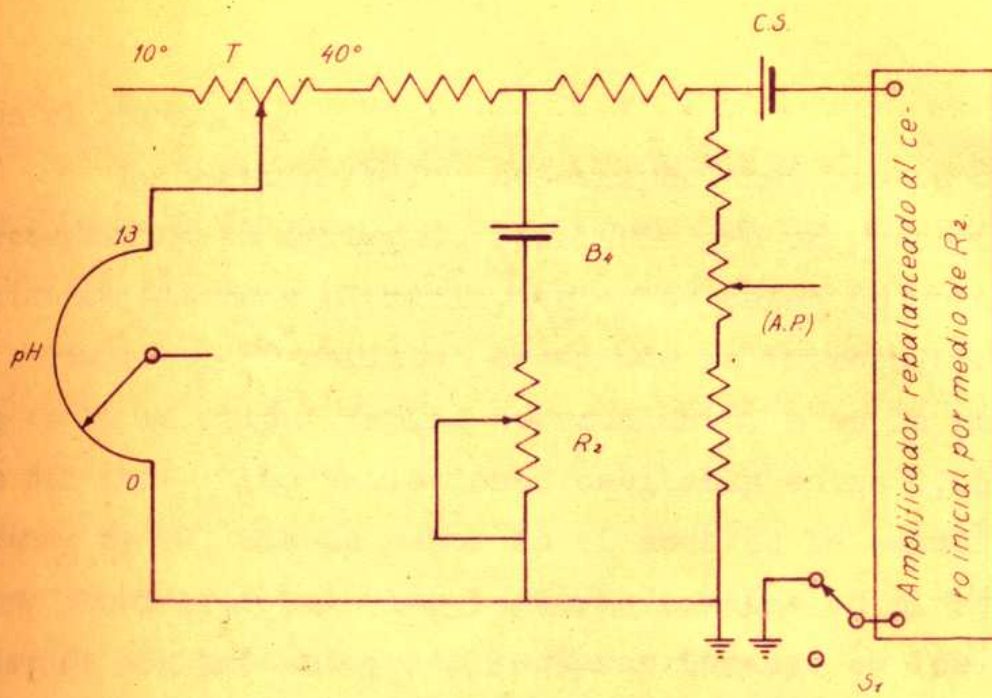


Figura 1

Circuito potenciométrico del Indicador de pH Beckman Modelo G.

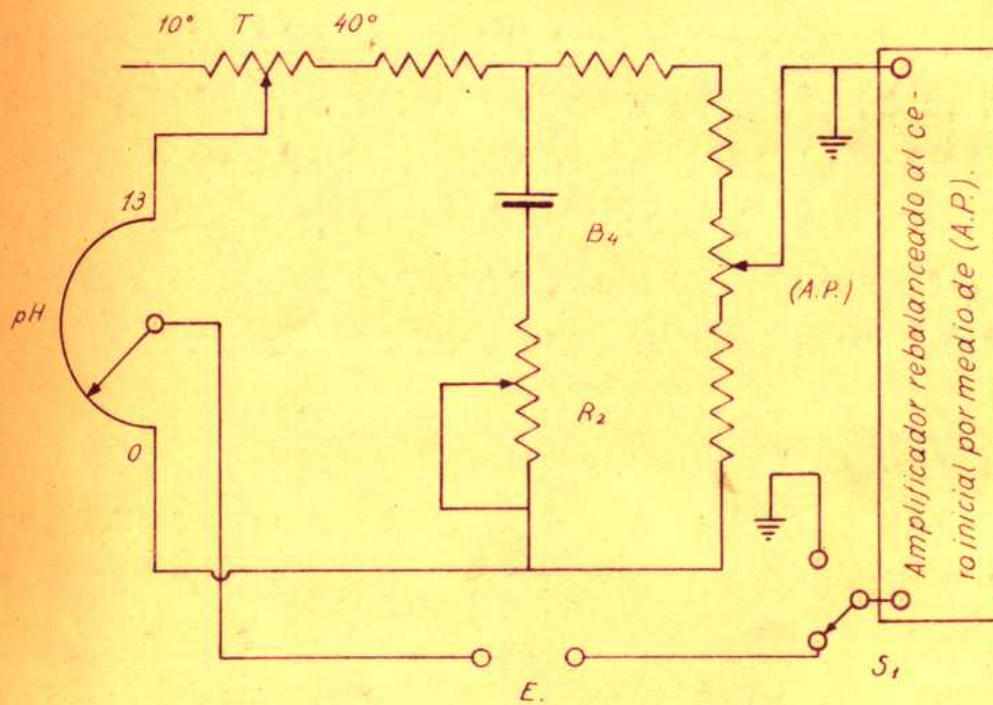


Figura 2

Circuito para la standardización del Indicador de pH.

librio con el aire.

La mayoría de las determinaciones mostraban ya sea la presencia de un carbonato insoluble y/o un precipitado de hidróxido de hierro o aluminio, en estos casos se observó que la lectura del pH variaba según que se introdujera el electrodo en la solución límpida sobrenadante, o en la masa insoluble del fondo; las variaciones oscilaban entre 0,05 y 0,25 unidades de pH, siendo menor en el seno de la solución; se optó por considerar solo las lecturas tomadas en el seno de la solución sobrenadante; las lecturas tomadas en los extremos de la escala de pH se corrigieron de acuerdo con el gráfico N° 11, figura 2, (6); el electrodo utilizado fue el de vidrio Corning 015.

TABLA N° 1.

Agregado de solución 1N de Cl_3Al sobre 20 ml. de suspensión 1N de CO_3Ba .

ml. solución 1N Cl_3Al 8	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	8,63	8,62	8,60	8,58	8,62	8,61
0,5	7,84	7,80	7,84	7,87	7,86	7,84
1	7,55	7,60	7,62	7,62	7,61	7,60
2	7,30	7,30	7,31	7,31	7,31	7,31
3	7,10	7,13	7,17	7,16	7,23	7,16
4	7,07	7,07	7,05	7,01	7,05	7,05
5	6,94	6,97	6,93	6,90	6,91	6,93
6	6,85	6,86	6,88	6,89	6,87	6,87
7	6,84	6,87	6,82	6,82	6,84	6,84
8	6,79	6,79	6,80	6,80	6,81	6,80
9	6,73	6,75	6,79	6,78	6,78	6,77
10	6,73	6,73	6,72	6,72	6,74	6,73
11	6,70	6,69	6,69	6,69	6,69	6,69
12	6,66	6,65	6,64	6,65	6,65	6,65
13	6,64	6,62	6,62	6,61	6,61	6,62
14	6,57	6,57	6,55	6,55	6,55	6,56
15	6,51	6,51	6,53	6,53	6,52	6,52
16	6,40	6,42	6,47	6,46	6,41	6,43
17	6,33	6,37	6,40	6,39	6,35	6,37
18	6,20	6,26	6,26	6,20	6,27	6,24
19	6,00	6,10	6,09	6,03	6,03	6,05
20	5,60	5,58	5,71	5,75	5,71	5,67

TABLA N° 2.

Agregado de solución 1N de Cl_3Fe sobre 20 ml. de suspensión 1N de CO_3Ba .

ml. solución 1N Cl_3Fe .	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	8,60	8,61	8,61	8,60	8,59	8,60
0,5	7,10	7,08	7,09	7,11	7,11	7,10
1	6,89	6,91	6,90	6,93	6,90	6,91
2	6,68	6,71	6,69	6,70	6,70	6,70
3	6,54	6,54	6,55	6,53	6,55	6,54
4	6,40	6,41	6,41	6,43	6,40	6,41
5	6,33	6,32	6,29	6,28	6,28	6,30
6	6,20	6,19	6,20	6,20	6,17	6,19
7	6,13	6,15	6,15	6,11	6,10	6,13
8	6,10	6,09	6,09	6,09	6,10	6,09
9	6,05	6,04	6,03	6,09	6,00	6,04
10	6,00	6,00	6,02	6,02	6,02	6,01
11	5,97	5,98	5,97	5,97	5,97	5,97
12	5,95	5,96	5,95	5,96	5,94	5,95
12	5,94	5,94	5,94	5,93	5,94	5,94
13	5,94	5,94	5,95	5,94	5,93	5,94
14	5,93	5,94	5,93	5,93	5,93	5,93
15	5,93	5,92	5,93	5,93	5,93	5,93
16	5,93	5,93	5,92	5,92	5,93	5,93
17	5,93	5,92	5,93	5,92	5,93	5,93
18	5,92	5,93	5,92	5,92	5,92	5,92
19	5,92	5,91	5,91	5,92	5,92	5,92
20	5,91	5,90	5,90	5,91	5,92	5,91

TABLA N° 3.

ml. solución 1N Cl_3Fe .	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	8,27	8,26	8,30	8,26	8,28	8,27
0,5	3,17	3,18	3,17	3,18	3,16	3,17
1	2,42	2,40	2,41	2,40	2,38	2,40
2	2,31	2,32	2,33	2,34	2,33	2,33
3	2,15	2,16	2,15	2,17	2,16	2,16
4	2,10	2,14	2,13	2,13	2,14	2,13
5	2,10	2,10	2,11	2,10	2,11	2,10
6	2,07	2,08	2,06	2,08	2,06	2,07
7	2,04	2,05	2,04	2,06	2,06	2,05
8	2,04	2,04	2,05	2,04	2,04	2,04
9	2,02	2,02	2,02	2,03	2,02	2,02
10	2,00	2,01	2,00	2,01	2,01	2,01
11	2,00	2,00	1,99	1,99	2,01	2,00
12	1,99	1,99	1,98	1,99	2,00	1,99
13	1,98	1,97	1,97	1,96	1,97	1,97
14	1,97	1,97	1,98	1,96	1,96	1,97
15	1,96	1,96	1,96	1,97	1,96	1,96
16	1,95	1,95	1,96	1,95	1,96	1,96
17	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95
18	1,95	1,94	1,94	1,93	1,93	1,94
19	1,93	1,93	1,92	1,92	1,93	1,93
20	1,91	1,91	1,92	1,93	1,92	1,92

Agregado de solución 1N de Cl_3Fe sobre 20 ml. de suspensión 1N $(\text{CO})_3\text{Bi}_2$.

TABLA N° 4.

Agregado de solución 1N de Cl_3Al sobre 20 ml de suspensión 1N $(CO_3)_3B$:

ml. solución 1N Cl_3Al	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	8,26	8,28	8,30	8,24	8,26	8,27
0,5	4,40	4,45	4,45	4,41	4,45	4,43
1	3,97	3,98	3,95	3,99	3,95	3,97
2	3,79	3,80	3,86	3,79	3,80	3,81
3	3,70	3,74	3,74	3,70	3,71	3,72
4,	3,68	3,68	3,69	3,70	3,66	3,68
5	3,67	3,68	3,67	3,68	3,66	3,67
6	3,65	3,66	3,64	3,65	3,65	3,65
7	3,63	3,63	3,62	3,63	3,62	3,63
8	3,60	3,59	3,60	3,60	3,60	3,60
9	3,57	3,56	3,57	3,58	3,57	3,57
10	3,55	3,54	3,54	3,54	3,54	3,54
11	3,52	3,53	3,32	3,53	3,54	3,53
12	3,52	3,52	3,52	3,52	3,53	3,52
13	3,52	3,51	3,52	3,52	3,51	3,52
14	3,50	3,50	3,51	3,51	3,50	3,50
15	3,50	3,50	3,48	3,50	3,51	3,50
16	3,49	3,47	3,49	3,50	3,50	3,49
17	3,49	3,49	3,48	3,48	3,49	3,49
18	3,48	3,48	3,48	3,48	3,46	3,48
19	3,46	3,47	3,47	3,46	3,48	3,47
20	3,46	3,46	3,48	3,44	3,44	3,45

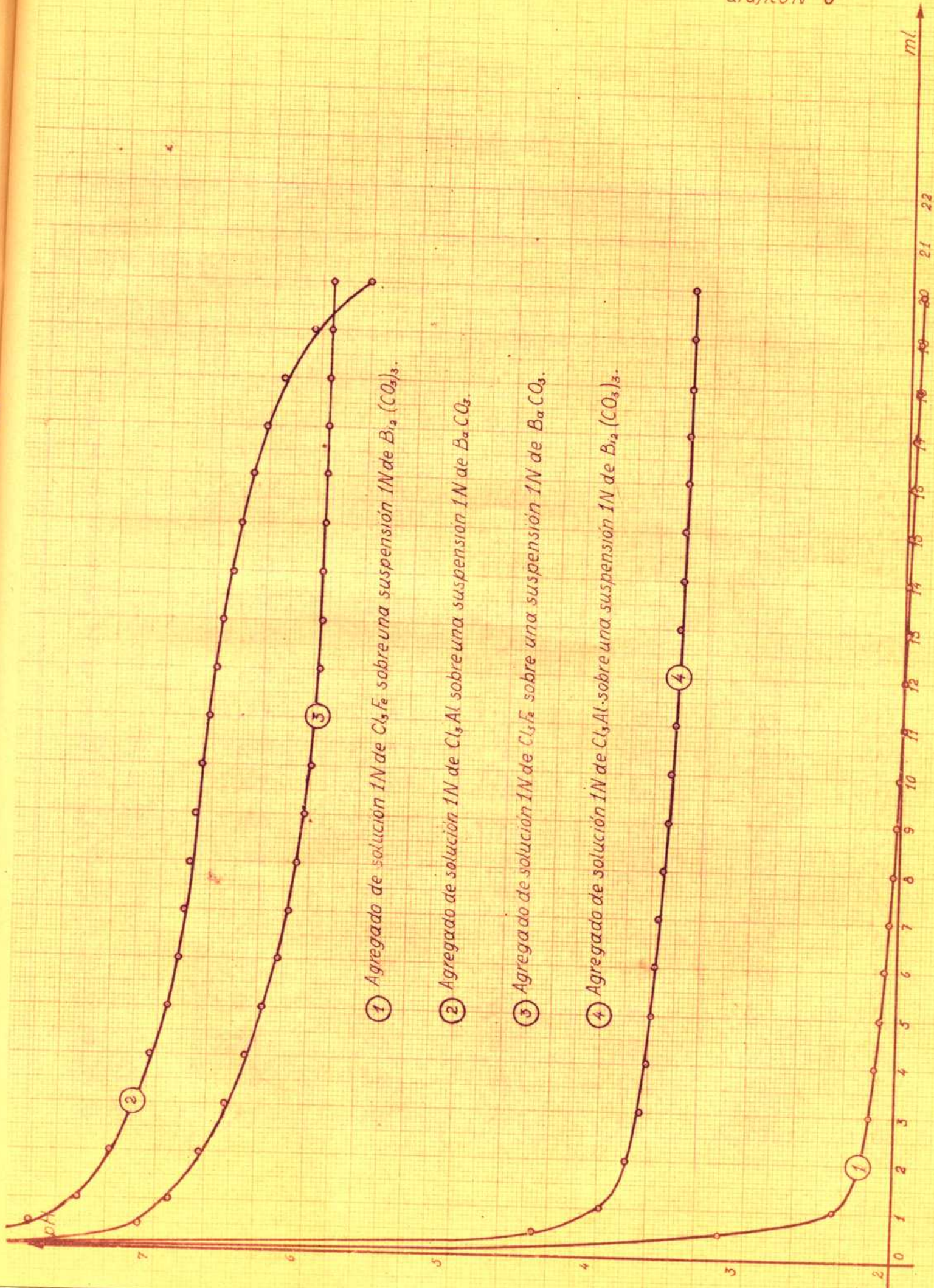


TABLA N° 5.

Agregado de suspensión 1N de $(\text{CO}_3)_3\text{Bi}_2$ sobre 20 ml. de solución 1N Cl_3Fe

ml. suspensión $1\text{N}(\text{CO}_3)_3\text{Bi}_2$	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	1,23	1,22	1,23	1,23	1,23	1,23
1	1,31	1,30	1,31	1,29	1,30	1,30
2	1,40	1,36	1,37	1,36	1,36	1,37
3	1,38	1,39	1,36	1,37	1,39	1,38
4	1,41	1,40	1,43	1,39	1,38	1,40
5	1,43	1,44	1,43	1,42	1,43	1,43
6	1,44	1,44	1,45	1,46	1,42	1,44
7	1,48	1,47	1,44	1,48	1,48	1,47
8	1,51	1,51	1,52	1,50	1,51	1,51
9	1,55	1,54	1,54	1,58	1,53	1,55
10	1,56	1,57	1,60	1,56	1,56	1,57
11	1,61	1,60	1,60	1,61	1,59	1,60
12	1,64	1,65	1,61	1,63	1,62	1,63
13	1,70	1,71	1,70	1,70	1,71	1,70
14	1,73	1,72	1,73	1,71	1,71	1,72
15	1,77	1,79	1,75	1,78	1,76	1,77
16	1,81	1,82	1,79	1,82	1,80	1,81
17	1,83	1,83	1,83	1,80	1,81	1,82
18	1,86	1,84	1,84	1,88	1,84	1,85
19	1,86	1,87	1,86	1,87	1,86	1,86
20	1,87	1,89	1,88	1,86	1,87	1,88

TABLA N° 6.

Agregado de suspensión 1N de $(\text{CO}_3)_3\text{Bi}_2$ sobre 20 ml. de solución 1N Cl_2Al

ml. suspensión 1N $(\text{CO}_3)_3\text{Bi}_2$	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	3,03	3,03	3,05	3,03	3,02	3,03
1	3,08	3,06	3,08	3,05	3,07	3,07
2	3,15	3,10	3,11	3,11	3,13	3,12
3	3,20	3,24	3,21	3,18	3,20	3,20
4	3,28	3,30	3,26	3,26	3,26	3,27
5	3,30	3,31	3,31	3,30	3,28	3,30
6	3,33	3,33	3,35	3,33	3,30	3,33
7	3,34	3,35	3,35	3,35	3,32	3,34
8	3,38	3,37	3,35	3,38	3,38	3,37
9	3,40	3,41	3,41	3,40	3,40	3,40
10	3,41	3,41	3,42	3,41	3,41	3,41
11	3,42	3,42	3,41	3,42	3,42	3,42
12	3,43	3,42	3,42	3,41	3,42	3,42
13	3,43	3,43	3,41	3,42	3,42	3,42
14	3,43	3,44	3,43	3,43	3,44	3,43
15	3,45	3,45	3,45	3,46	3,44	3,45
16	3,47	3,48	3,47	3,46	3,47	3,47
17	3,48	3,49	3,49	3,48	3,46	3,48
18	3,50	3,50	3,48	3,47	3,48	3,49
19	3,49	3,50	3,50	3,49	3,48	3,49
20	3,51	3,50	3,50	3,51	3,49	3,50

TABLA N° 7.

Agregado de suspensión 1N de CO_3Ba sobre 20 ml. de solución 1N de Cl_2Fe .

ml. suspensión 1N CO_3Ba	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	1,23	1,24	1,23	1,24	1,22	1,23
1	1,35	1,37	1,37	1,35	1,35	1,36
2	1,36	1,37	1,35	1,39	1,39	1,37
3	1,38	1,39	1,39	1,37	1,38	1,38
4	1,41	1,40	1,43	1,40	1,40	1,41
5	1,43	1,35	1,46	1,46	1,45	1,43
6	1,50	1,45	1,49	1,45	1,50	1,48
7	1,53	1,52	1,53	1,50	1,51	1,52
8	1,55	1,54	1,54	1,55	1,52	1,54
9	1,60	1,59	1,60	1,55	1,55	1,58
10	1,60	1,61	1,60	1,60	1,60	1,60
11	1,70	1,65	1,70	1,66	1,65	1,67
12	1,70	1,69	1,68	1,70	1,72	1,70
13	1,76	1,75	1,76	1,73	1,75	1,75
14	1,80	1,81	1,85	1,77	1,77	1,80
15	1,95	1,99	2,05	2,03	2,07	2,02
16	2,80	2,90	2,88	2,92	2,94	2,89
17	4,81	4,95	4,89	4,95	4,84	4,89
18	5,65	5,69	5,65	5,67	5,85	5,70
19	5,90	5,95	5,91	6,00	5,95	5,94
20	5,88	5,90	5,95	5,91	5,99	5,93

TABLA N° 8.

Agregado de suspensión 1N de CO_3Ba sobre 20 ml. de solución 1N de Cl_3Al .

ml. suspensión 1N CO_3Ba .	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	3,03	3,05	3,02	3,02	3,03	3,03
1	3,19	3,18	3,22	3,20	3,20	3,20
2	3,25	3,25	3,23	3,20	3,23	3,23
3	3,30	3,29	3,33	3,29	3,29	3,30
4	3,35	3,35	3,35	3,34	3,30	3,34
5	3,41	3,40	3,36	3,37	3,45	3,40
6	3,44	3,43	3,40	3,44	3,44	3,43
7	3,48	3,46	3,46	3,46	3,50	3,47
8	3,50	3,51	3,49	3,50	3,52	3,51
9	3,55	3,54	3,55	3,55	3,52	3,54
10	3,60	3,56	3,56	3,57	3,59	3,60
11	3,63	3,63	3,65	3,64	3,61	3,63
12	3,70	3,71	3,68	3,68	3,68	3,69
13	3,80	3,75	3,75	3,77	3,77	3,77
14	3,80	3,86	3,84	3,84	3,92	3,86
15	4,00	3,98	3,90	3,91	3,95	3,95
16	4,11	4,30	4,15	4,15	4,20	4,17
17	4,44	4,49	4,55	4,50	4,51	4,50
18	4,93	5,01	5,00	4,90	4,76	4,93
19	5,60	5,50	5,51	5,68	5,61	5,58
20	5,71	5,74	5,81	5,71	5,70	5,73

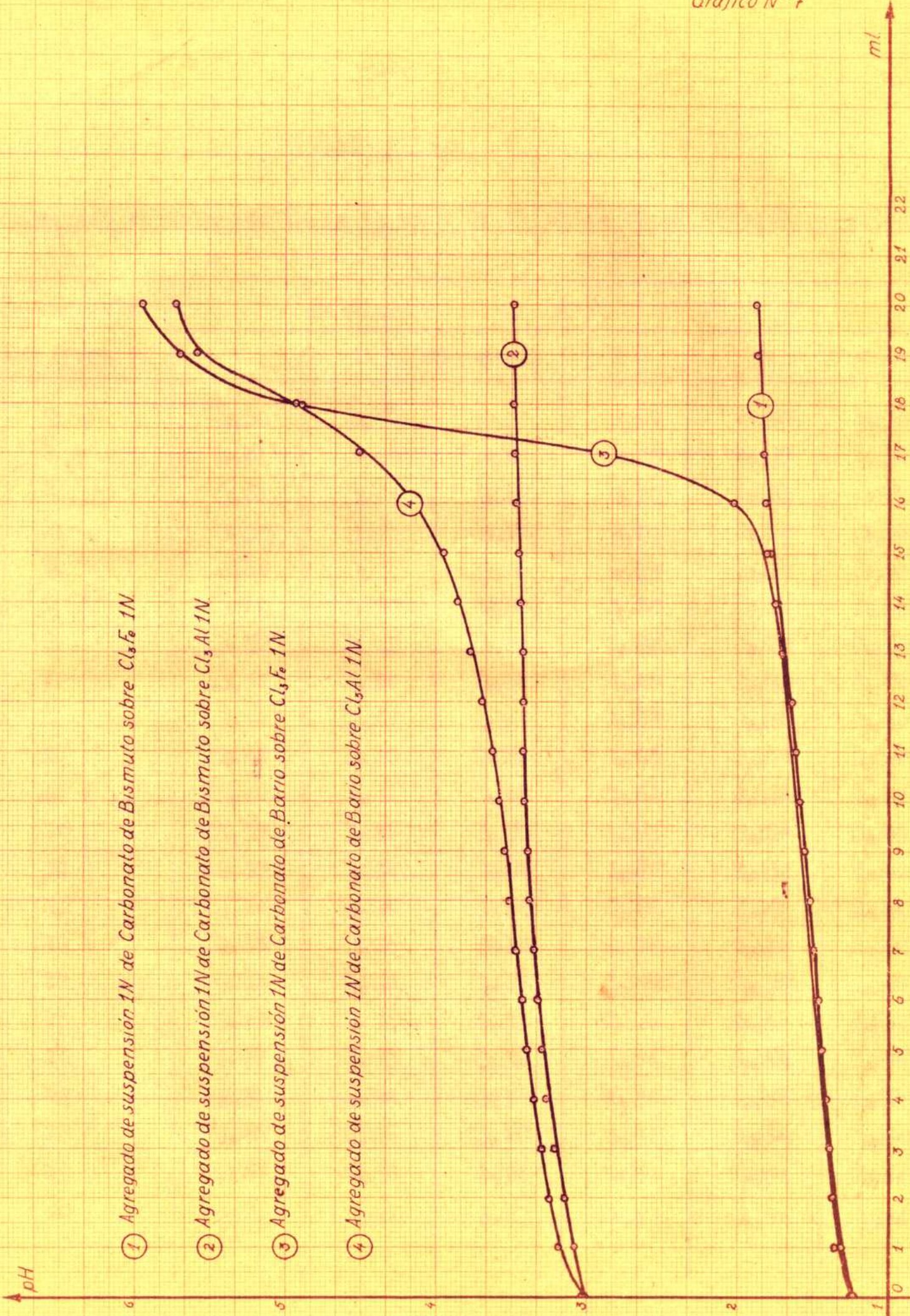


TABLA N°

Agregado de solución 1N de C

1N de Cl_3Fe y Cl_3Al .

ml. solución $Cl_3Al; Cl_3Fe$	pH		Cl_3Al			
	I	II				Promedio
0	6,50	6,50	6,50			3,02
0,5	4,01	4,05	4,03			3,02
1	3,81	3,84	3,83			3,04
2	3,76	3,75	3,76	2,04		3,05
3	3,65	3,66	3,66	1,93		06
4	3,60	3,60	3,60	1,85	1,84	9
5	3,52	3,55	3,54	1,80	1,80	
6	3,52	3,50	3,51	1,75	1,72	1,74
7	3,47	3,47	3,47	1,69	1,70	1,70
8	3,43	3,45	3,44	1,66	1,66	1,66
9	3,40	3,41	3,41	1,64	1,64	1,64
10	3,39	3,38	3,39	1,63	1,63	1,63
11	3,37	3,37	3,37	1,62	1,62	1,62
12	3,36	3,35	3,36	1,61	1,61	1,61
13	3,35	3,35	3,35	1,59	1,60	1,60
14	3,34	3,35	3,35	1,60	1,59	1,60
15	3,33	3,33	3,33	1,58	1,59	1,59
16	3,31	3,33	3,32	1,56	1,59	1,58
17	3,31	3,30	3,31	1,56	1,58	1,57
18	3,28	3,28	3,28	1,56	1,56	1,56
19	3,27	3,28	3,28	1,54	1,54	1,54
20	3,26	3,27	3,27	1,53	1,54	1,54

TABLA N° 10.

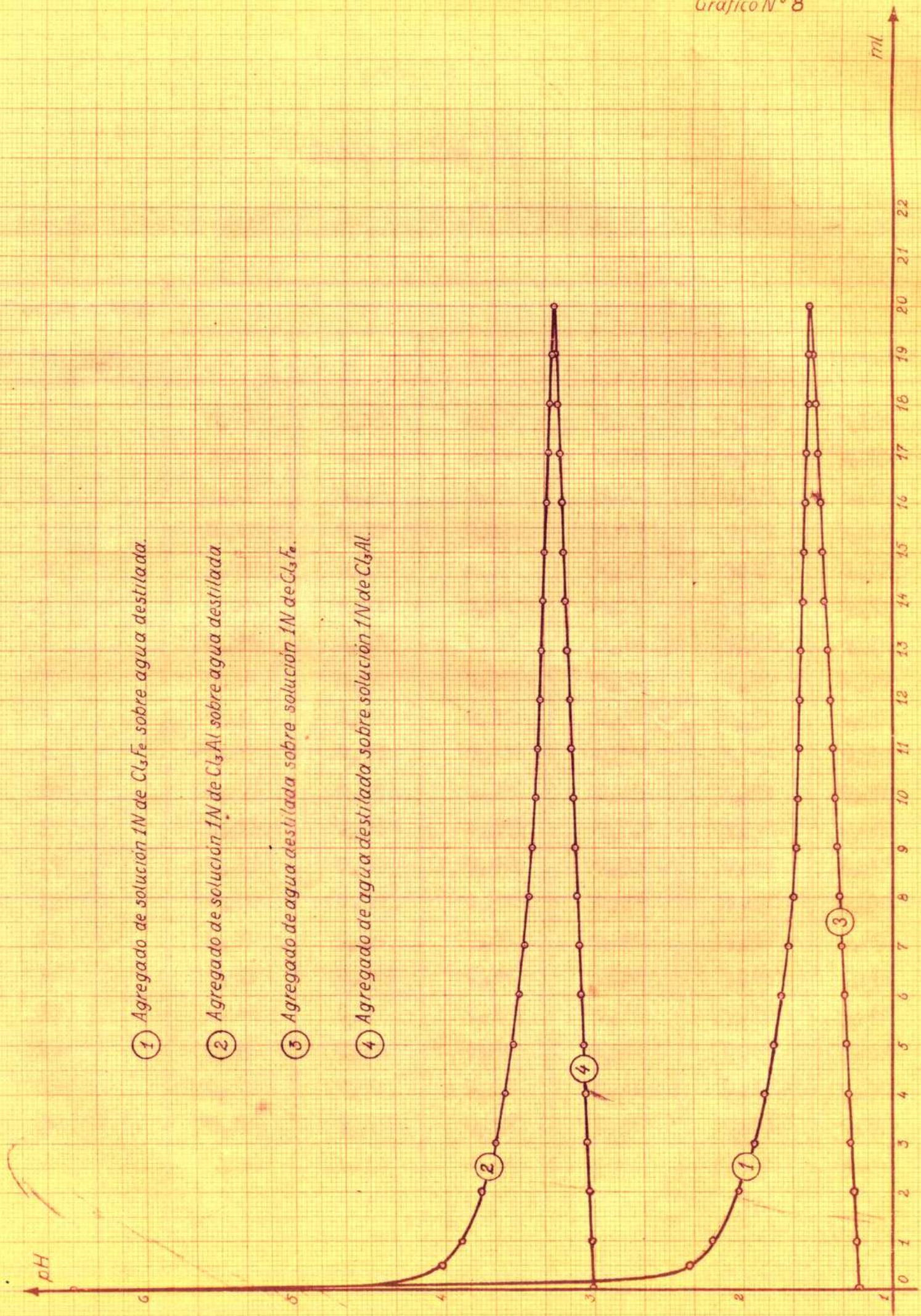
Agregado de agua destilada sobre 20 ml. de solución 1N de Cl_3Fe y Cl_3Al .

ml. de agua destilada.	pH Cl_3Fe			pH Cl_3Al		
	I	II	Promedio	I	II	Promedio
0	1,23	1,23	1,23	3,00	3,03	3,02
1	1,25	1,25	1,25	3,02	3,02	3,02
2	1,26	1,26	1,26	3,04	3,04	3,04
3	1,28	1,27	1,28	3,05	3,05	3,05
4	1,29	1,29	1,29	3,06	3,06	3,06
5	1,30;	1,31	1,31	3,08	3,08	3,08
6	1,31	1,31	1,31	3,08	3,09	3,09
7	1,33	1,34	1,34	3,10	3,10	3,10
8	1,34	1,34	1,34	3,09	3,10	3,10
9	1,36	1,37	1,37	3,13	3,13	3,13
10	1,39	1,39	1,39	3,12	3,13	3,13
11	1,40	1,40	1,40	3,15	3,15	3,15
12	1,43	1,43	1,43	3,16	3,17	3,17
13	1,43	1,42	1,43	3,18	3,17	3,18
14	1,45	1,45	1,45	3,20	3,20	3,20
15	1,44	1,45	1,45	3,20	3,21	3,21
16	1,48	1,48	1,48	3,22	3,23	3,23
17	1,49	1,50	1,50	3,23	3,23	3,23
18	1,51	1,51	1,51	3,25	3,25	3,25
19	1,52	1,53	1,53	3,26	3,27	3,27
20	1,54	1,54	1,54	3,26	3,28	3,27

TABLA N° 11.

Agregado de suspensión 1N de CO₃Ba sobre 20 ml. de solución normal de ClH

ml. suspensión 1N CO ₃ Ba.	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	0,15	0,15	0,16	0,15	0,15	0,15
1	0,17	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17
2	0,23	0,24	0,23	0,23	0,23	0,23
3	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,24
4	0,26	0,25	0,26	0,25	0,27	0,26
5	0,28	0,28	0,26	0,26	0,26	0,27
6	0,30	0,30	0,28	0,28	0,30	0,29
7	0,35	0,33	0,35	0,32	0,35	0,34
8	0,40	0,39	0,37	0,42	0,37	0,39
9	0,41	0,41	0,40	0,39	0,42	0,41
10	0,42	0,42	0,44	0,42	0,41	0,42
11	0,50	0,50	0,45	0,46	0,45	0,47
12	0,55	0,54	0,53	0,52	0,52	0,53
13	0,60	0,65	0,59	0,59	0,59	0,60
14	0,67	0,66	0,67	0,63	0,64	0,66
15	0,75	0,73	0,72	0,72	0,73	0,73
16	0,80	0,85	0,84	0,84	0,84	0,83
17	1,07	1,03	1,03	1,10	1,07	1,06
18	1,28	1,30	1,25	1,25	1,26	1,27
19	1,80	1,92	1,82	1,93	1,88	1,87
20	8,54	5,65	5,80	5,78	8,39	--



1) Agregado de solución 1N de Cl_3Fe sobre agua destilada.

2) Agregado de solución 1N de Cl_3Al sobre agua destilada.

3) Agregado de agua destilada sobre solución 1N de Cl_3Fe .

4) Agregado de agua destilada sobre solución 1N de Cl_3Al .

TABLA N° 12.

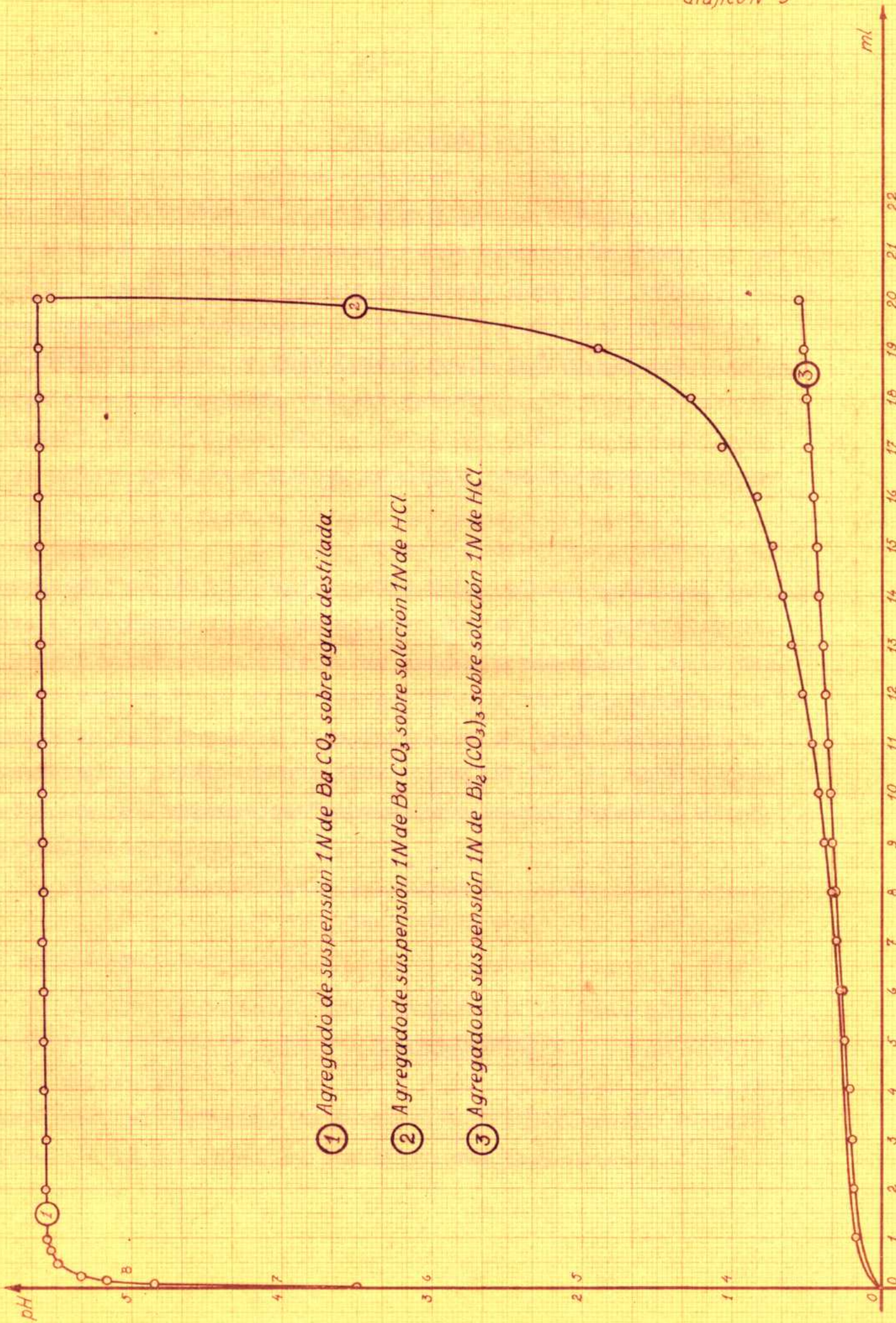
Agregado de suspensión 1N de $(\text{CO}_3)_3\text{Bi}_2$ sobre 20 ml. de solución 1N ClH.

ml. suspensión 1N $(\text{CO}_3)_3\text{Bi}_2$	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14
1	0,15	0,15	0,16	0,15	0,16	0,15
2	0,16	0,16	0,17	0,17	0,15	0,16
3	0,17	0,17	0,18	0,17	0,17	0,17
4	0,18	0,18	0,15	0,17	0,18	0,17
5	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,21
6	0,26	0,25	0,26	0,26	0,27	0,26
7	0,30	0,30	0,31	0,31	0,30	0,30
8	0,31	0,31	0,32	0,31	0,32	0,31
9	0,33	0,34	0,31	0,32	0,34	0,33
10	0,35	0,35	0,34	0,33	0,34	0,34
11	0,37	0,36	0,37	0,36	0,37	0,37
12	0,37	0,38	0,38	0,35	0,37	0,37
13	0,40	0,39	0,40	0,39	0,37	0,39
15	0,41	0,42	0,41	0,40	0,42	0,41
16	0,43	0,44	0,44	0,42	0,43	0,43
17	0,44	0,45	0,43	0,45	0,43	0,44
18	0,48	0,49	0,50	0,48	0,48	0,49
19	0,50	0,51	0,50	0,49	0,50	0,50
20	0,53	0,52	0,52	0,55	0,53	0,53

TABLA N° 13.

Agregado de suspensión 1N de CO₃Ba sobre 20 ml. de agua destilada.

ml. suspensión 1N CO ₃ Ba	pH					Promedio
	I	II	III	IV	V	
0	6,50	6,51	6,48	6,50	6,49	6,50
0,1	7,90	7,92	7,86	7,74	7,82	7,86
0,15	8,20	8,25	8,16	8,24	8,00	8,17
0,2	8,50	8,43	8,21	8,31	8,22	8,33
0,5	8,55	8,51	8,42	8,55	8,55	8,51
0,75	8,60	8,59	8,50	8,55	8,50	8,55
1	8,58	8,58	8,60	8,55	8,55	8,57
2						
3						
4						
5	8,61	8,58	8,58	8,57	8,59	8,59
6						
7						
8						
9						
10	8,61	8,60	8,58	8,58	8,58	8,59
11						
12						
13						
14						
15	8,61	8,60	8,60	8,60	8,61	8,60
16						
17						
20	8,61	8,61	8,60	8,61	8,58	8,60



① Agregado de suspensión 1N de $BaCO_3$ sobre agua destilada.

② Agregado de suspensión 1N de $BaCO_3$ sobre solución 1N de HCl.

③ Agregado de suspensión 1N de $Bi_2(CO_3)_3$ sobre solución 1N de HCl.

Los gráficos N° 6,7,8y9 indican claramente que el carbonato de bismuto no actúa como regulador del pH; obsérvese que la curva que se obtuvo por añadido de solución de cloruro férrico, o de cloruro de aluminio, es prácticamente igual a la que se obtuvo añadiendo estas soluciones sobre agua destilada; en efecto, el pH final alcanzado al añadir las soluciones ácidas sobre las suspensiones de carbonato de bismuto fué, respectivamente, 1,92 y 3,47, para cloruro férrico y cloruro de aluminio; sobre agua destilada se obtuvo pH 1,54 y 3,27 , es decir, una diferencia muy pequeña.

Cosa muy distinta ocurre con el carbonato de bario, según muestran los mismos gráficos, ya que el agregado de las soluciones ácidas logra modificar el pH de las mismas solo en forma gradual, produciendo zonas donde la variación de pH es muy pequeña, y con gran diferencia respecto de las curvas de agregado de solución de cloruros sobre agua; obsérvese que hacia la mitad de las curvas, donde se forma una especie de "plataforma", las diferencias de pH obtenidas al agregar

cloruro férrico sobre carbonato de bario	pH = 6,01
" " " " agua destilada	pH = 1,63
diferencia	4,38
cloruro de aluminio sobre carbonato de bario	pH = 6,77
" " " " " agua destilada	pH = 3,39
diferencia	3,38

es, decir, el carbonato de bario ofrece considerable resistencia a la modificación del pH de sus suspensiones.

La observación de los gráficos 7 y 9 corrobora lo antedicho, pues la suspensión de carbonato de bismuto, agregada sobre soluciones de cloruro férrico y cloruro de aluminio, lleva el pH de las mismas hasta 1,87 y 3,50 , cuando por dilución con agua se obtuvo pH 1,54 y 3,27 respectivamente; en cambio, el carbonato de bario actuó como lo haría una base fuerte, neutralizando la acidez de ambas soluciones, y llevando su pH hasta 5,94 y 5,73 , respectivamente.

Lo anterior es válido también respecto de la acción de ambos carbonatos frente al ácido clorhídrico; por agregado de suspensión de carbonato de bismuto sobre ácido clorhídrico se obtuvo un pH final de 0,53 , prácticamente igual al de una solución 1N de ácido clorhídrico diluida a la mitad con agua destilada.

El carbonato de bario produce, a su vez, una curva muy parecida a la de una titulación de ácido con una base fuerte; la curva dibujada en el gráfico N° 9 tiene su punto final en 8,54 ; hemos colocado este valor, el más alto de los cinco datos experimentales, para mostrar la curva lo más completa posible, aunque el valor final probable fuera del orden de pH 5,6 a 5,8 , valores que se obtuvieron también experimentalmente (ver tabla N° 11).

La curva de agregado de carbonato de bario sobre agua destilada presenta la anomalía en su parte inicial, de no alcanzar el pH propio de una solución saturada de CO_3Ba , posiblemente debido a una pequeña absorción de anhídrido carbónico del aire, sobre el agua destilada.

La curva experimental de agregado de ácido clorhídrico sobre una suspensión de carbonato de bario, se incluye en la parte III, junto con la discusión de los resultados.

PARTE III - DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

CONCEPTOS GENERALES.

En qué consiste la diferencia entre la capacidad reguladora de la sal soluble de un ácido débil cualquiera, y de otra sal insoluble del mismo ácido, soluble frente a la acción de un ácido o base fuerte que se agregue al sistema?.

Se la podría ubicar en el hecho de que las sales insolubles actúan como una masa progresiva, y las sales solubles lo hacen como una masa total, siempre presente en la masa líquida.

Por otra parte, ciertos ácidos, los volátiles, que desaparecen del sistema a medida que se van formando, constituyen un caso especial que merece un estudio aparte dentro de los reguladores heterogéneos.

Trataremos de obtener una expresión analítica que nos permita calcular

I) el pH de suspensiones de sales insolubles de ácidos débiles fijos, frente a ácidos fuertes.

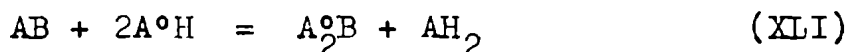
II) el pH de suspensiones de sales insolubles de ácidos débiles volátiles, de igual modo.

III) sus correspondientes expresiones analíticas para la capacidad reguladora.

Estas expresiones analíticas que permiten calcular β para un sistema determinado están tomando creciente interés en la esfera del diseño de equipos de control automático de procesos químicos donde se desea regular el pH de determinadas soluciones, véase en Shinskey, Control for non linear processes, Chemical Engineering, pag, 155, Marzo 19, 1962.

una deducción del índice de Van Slyke, aplicada al caso de un ácido o base débil, y cuya inversa tiene interés para este tipo de problemas.

Introduzcámonos al problema de la deducción de una expresión analítica que nos dé el pH de suspensiones de sales insolubles de ácido débil y base fuerte: supongamos que disponemos de la sal de un ácido dibásico, idealmente soluble en ácido fuerte, es decir, que la reacción:



se realiza cuantitativamente, produciéndose una solución de una sal neutra y un ácido débil; presumimos de que no hay cambio de volumen y no consideramos la influencia del producto de solubilidad, ni del "salting out effect", si tenemos que:

$$K' = H \cdot HA' / H_2A \quad (\text{XLII})$$

$$K'' = H \cdot A'' / HA' \quad (\text{XLIII})$$

y disponemos de una solución de ácido fuerte monbásico que se agrega progresivamente sobre una suspensión de la sal insoluble, se formarán, para x moles de ácido fuerte agregado:

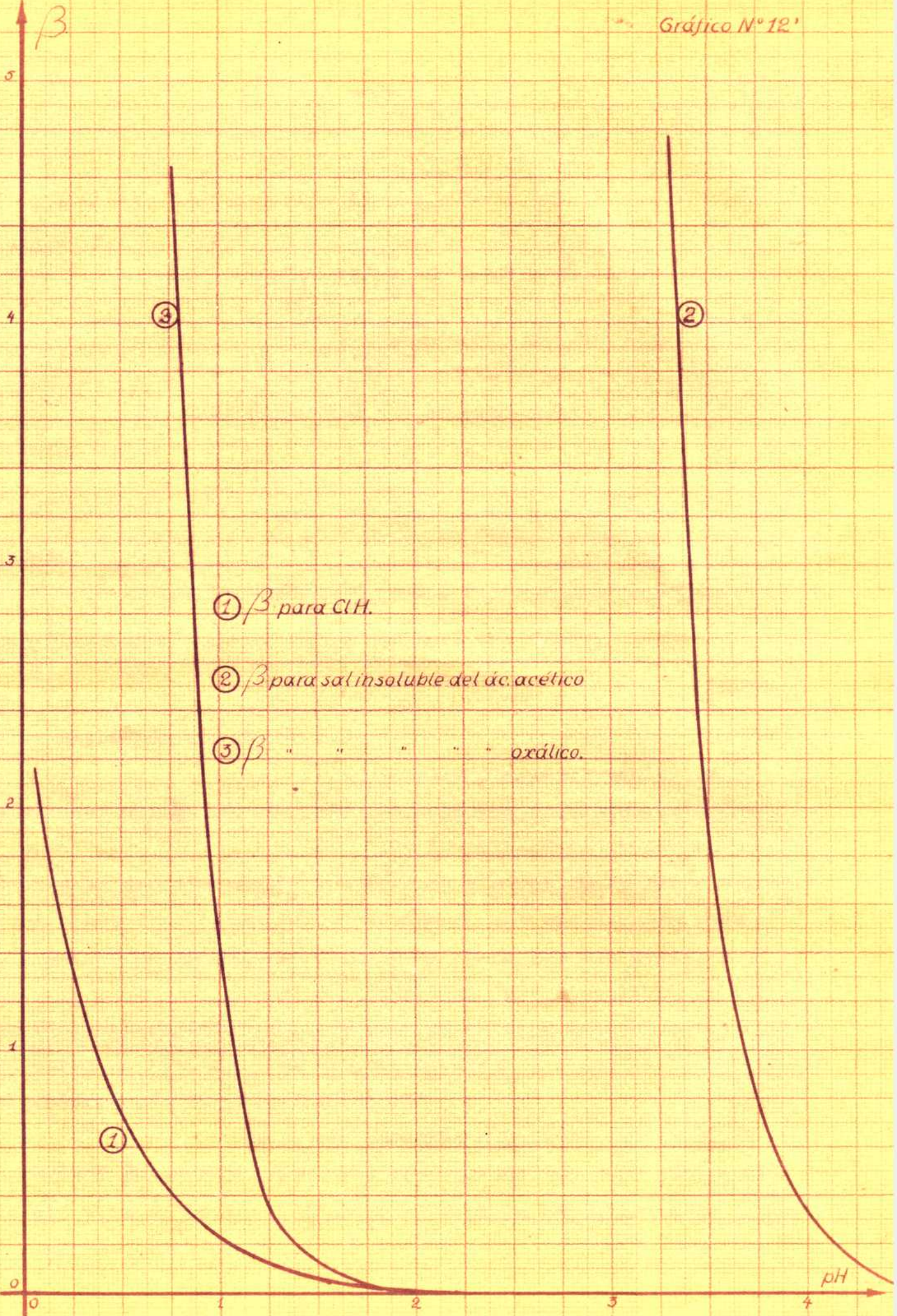
$x/2$ moles de base fuerte neutralizada
 $x/2$ " " ácido débil N° 1 = a'
 $x/2$ " " " " N° 2 = a''

(suponemos que $pK'' - pK'$ mayor de 4 ;(18))

utilizando la expresión (18):

$$H = (a'K' + a''K'')^{\frac{1}{2}} \quad (\text{XLIV})$$

se puede calcular el pH de la solución resultante; si consideramos la concentración analítica del ácido fuerte agregado como igual a a , tendremos que:



$$a' = a/2$$

$$a'' = a/2$$

luego:

$$H = (a'K'/2 + a''K''/2)^{\frac{1}{2}}$$

$$H^2 = a(K' + K'') / 2 \quad (\text{XLV})$$

$$2H, \frac{dH}{da} = \frac{1}{2}(K' + K''). \frac{da}{da}$$

$$\frac{da}{dH} = 4H / (K' + K'')$$

como:

$$da = -db$$

$$d\text{pH} = -1/2,3 \cdot dH/H$$

queda:

$$db/d\text{pH} = \beta = 4 \cdot 2,3 H / (K' + K'')$$

reemplazando H^2 por su valor en (XLV), se tiene:

$$\beta = 4,6 a \quad (\text{XLVI})$$

esta expresión nos dice:

I) β aumenta progresivamente con a , sin pasar por un máximo, como lo haría un regulador homogéneo.

II) β es independiente de las constantes de disociación de los ácidos, y adoptará el mismo valor cualquiera sean éstos, diferenciándose las curvas para cada uno por su ubicación en la zona de pH en que son efectivos.

Como consecuencia, este tipo ideal de regulador heterogéneo actuaría como lo hace un ácido fuerte, cuya curva es similar, (véase gráfico N°12', casos de los ácidos clorhídrico, acético y oxálico)

Si a continuación suponemos que se sigue agregando ácido fuerte, aunque el regulador se haya justamente disuelto en su totalidad, el pH variará rápidamente de acuerdo con la ecuación:



Tabla N° 14

moles CH_4	Val. teor.	Val. exp.
0.125	4.9×10^{-3}	5.4×10^{-3}
0.250	8.7 "	9.8 "
0.375	11.2 "	13.7 "
0.500	14.8 "	17.3 "
0.625	16.4 "	22.0 "
0.750	18.4 "	25.9 "
0.875	20.1 "	29.5 "
1.000	21.4 "	32.2 "

① Valores teóricos calculados con la (1V).

② Valores experimentales.

$$H = a^{\circ} + a'K' / (H + K') + a''K'' / (H + K'') \quad (\text{XLVII})$$

donde a° es el exceso de ácido fuerte agregado sobre la concentración total de la suspensión del regulador.

Pero, las condiciones de reacción que adoptamos no son reales, antes bien, en la mayoría de los casos no ocurrirá cosa parecida, sino que sólo una parte de la sal se disolverá, en función de las características del ácido débil involucrado, y del producto de solubilidad de la sal en cuestión, de modo que una expresión mas real para β debería incluir a éste.

Considerando nula la acción del CO_2 del aire, H para una solución que contenga un ácido fuerte, una base fuerte y un ácido dibásico débil, vendrá dada por la ecuación:(17)

$$H = a^{\circ} + K_w/H + A'H + 2 A'' - 2 B^{++} \quad (\text{XLVIII})$$

De acuerdo con Kolthoff (18), la distribución de los iones producidos por el ácido débil es, en función de H, igual a:

$$A'H = a K'H / H^2 + K'H + K'K'' \quad (\text{XLIX})$$

$$A'' = a K'K'' / H^2 + K'H + K'K'' \quad (\text{L})$$

luego:

$$H = a^{\circ} + K_w/H + (aK'H + 2aK'K'') / H^2 + K'H + K'K'' - 2B^{++} \quad (\text{LI})$$

y, si hacemos jugar los factores de actividad, que denominaremos:

$$\begin{array}{lll} f' & \text{para} & A' \\ f'' & " & A'' \\ f & " & B^{++} \end{array}$$

quedaría:

$H = f^{\circ}a^{\circ} + Kw/H + (f'a'K'H + 2f''a''K'K'')/(H^2 + HK' + K'K'') - 2fB^{++}$ (LII)
 pero, incluyendo también el factor de actividad para el ión hidrógeno aportado por el ácido clorhídrico.

Ahora bien, se disolverá tanto ácido débil como base fuerte, de donde:

$$a' = B^{++}$$

por otra parte podemos escribir:

$$K'K'' / K_s = H^2 / AH_2 \cdot B^{++} \quad (\text{LIII})$$

además (18) se tiene:

$$AH_2 = a'H^2 / (H^2 + K'H + K'K'') \quad (\text{LIV})$$

reemplazando se obtiene:

$$a' = ((K_s/K'K'') \cdot (H^2 + K'H + K'K''))^{\frac{1}{2}} \quad (\text{LV})$$

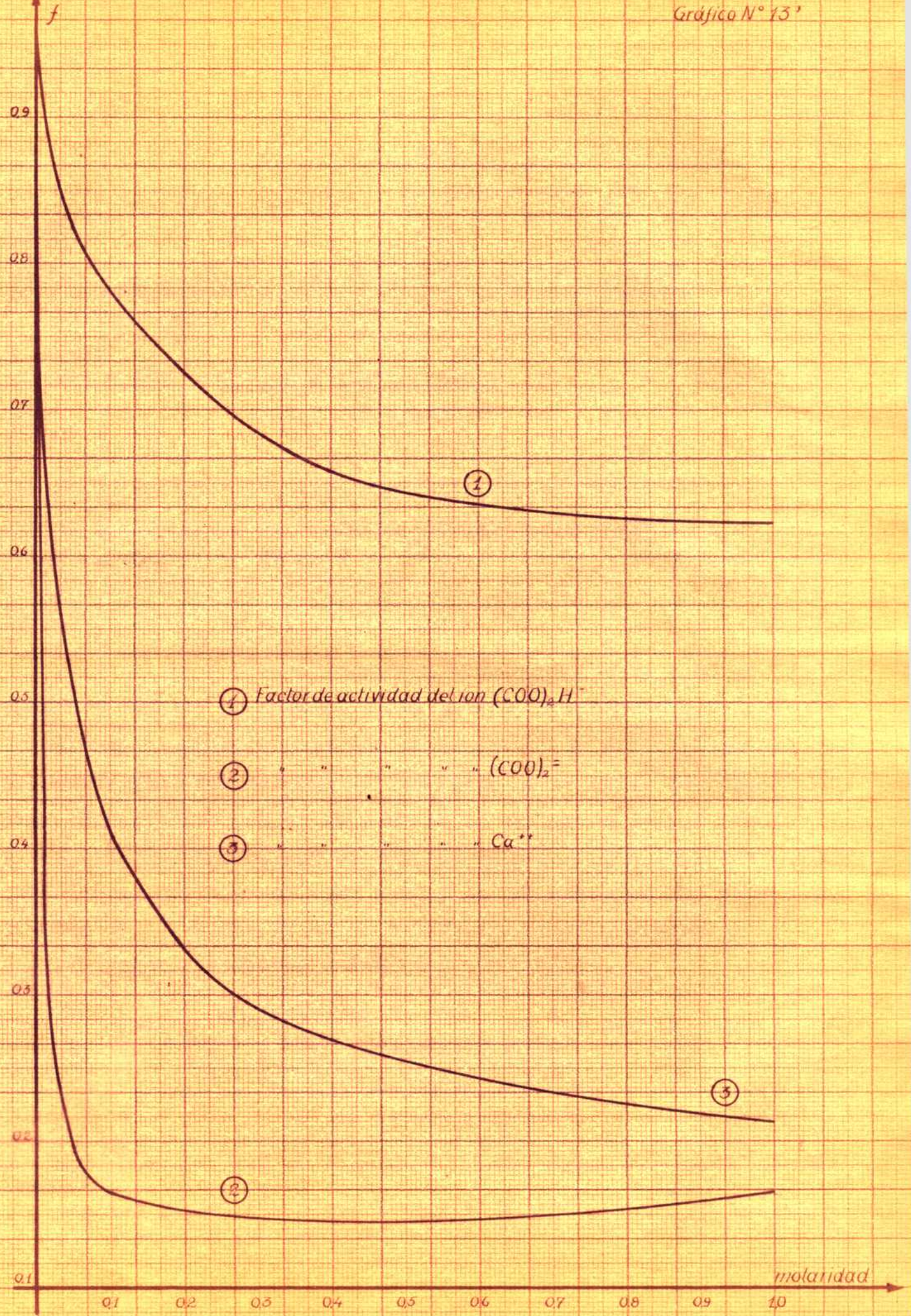
a este valor deberíamos dividirlo por el factor de actividad del oxalato de calcio, pero, para simplificar las ecuaciones, consideraremos que los tres factores de actividad considerados, f, f', f'' , están divididos por este factor de actividad, de este modo, si hacemos:

$$K_s / K'K'' = K$$

y reemplazamos el valor hallado para a' , en (LII), queda finalmente:

$$H = f^{\circ}a^{\circ} + Kw/H + \frac{(K(H^2 + K'H + K'K''))^{\frac{1}{2}} \cdot (f'K'H + f''K'K'')}{(H^2 + K'H + K'K'')} - 2f (K(H^2 + K'H + K'K''))^{\frac{1}{2}} \quad (\text{LVI})$$

Obsérvese que esta ecuación nos dice a primera vista si la sal bajo estudio tendrá o no influencia en el valor de H ; en efecto, si se calcula el valor de K se puede estimar la influencia de los términos que la contienen dentro de la ecuación, al compararlos con los valores de a° correspondientes.



① Factor de actividad del ion $(COO)_2H^-$

② " " " " " $(COO)_2^-$

③ " " " " " Ca^{++}

molaridad

De la ecuación (LVI) se puede determinar, por diferenciación, una expresión general para β como la siguiente:

$$\beta = - \frac{2,3 f^{\circ} a^{\circ} (2H^2 + K'H)}{2(H^2 + K'H + K'K'')} + 2,3 \left(H + \frac{Kw}{H} + \frac{(2H+K')(H^2-Kw)}{2(H^2+K'H+K'K'')} \right) -$$

$$2,3(K)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{(f'K'H + 4fH^2 - 2K'H)}{(H^2 + K'H + K'K'')^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{LVII})$$

En esta expresión, si se hace $K'=K''=\infty$, o sea, que se trata de un ácido completamente disociado, se llega también a la fórmula de β para este tipo de ácidos

$$\beta = 2,3 \left(H + Kw/H \right)$$

Para comprobar esta ecuación se tomó el caso del oxalato de calcio, sobre el que se hicieron actuar soluciones progresivamente más concentradas de ácido clorhídrico; se tomaron medidas del pH luego de 24 horas de reacción, durante las cuales se realizó la agitación de los reactivos cada dos horas, por espacio de un par de minutos, con agitador magnético; por otra parte, se determinaron las cantidades de sal disuelta en el ácido (15), para compararlas con los valores teóricos calculados con la (LV).

Dado que:

$$Ks = 1,78 \times 10^{-9}$$

$$K' = 6,5 \times 10^{-2}$$

$$K'' = 6,1 \times 10^{-5}$$

resulta

$$K = 4,5 \times 10^{-4}$$