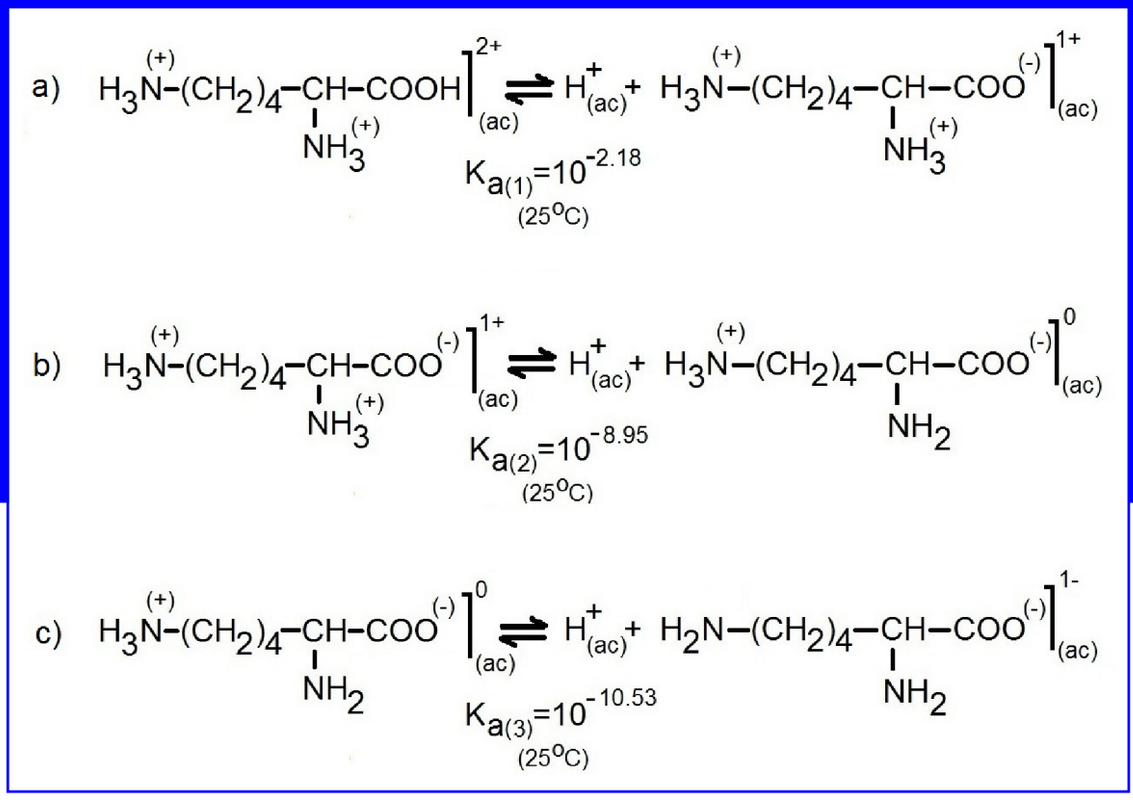
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

EQUILIBRIOS QUÍMICOS LIGANTE-PROTÓN

VOLUMEN I



COLECCIÓN EQUILIBRIO QUÍMICO

Rodolfo Acevedo Chávez
María Eugenia Costas Basín

EQUILIBRIOS QUÍMICOS LIGANTE-PROTÓN

Volumen I

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

Equilibrios Químicos Ligante-Protón

Volumen I

Colección Equilibrio Químico

Rodolfo Acevedo Chávez
María Eugenia Costas Basin

2020

RECONOCIMIENTOS

Los autores hacen un reconocimiento a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, UNAM, por el financiamiento otorgado a través del proyecto PAPIME "Fisicoquímica del equilibrio químico. Equilibrios ligante-protón" (PE217119), para la edición y publicación del proyecto académico docente que constituye la obra presente.

Primera Edición: 2020
Fecha de edición: 10 de febrero de 2020

D.R. © 2020 UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, C.P.04510, Ciudad de México.

ISBN Volumen: 978-607-30-3084-7
ISBN Obra completa: 978-607-30-3083-0
Tamaño: 290 Mb
Tipo de impresión: PDF
Tiraje: 1 (web)

Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio sin la autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales"

Publicación autorizada por el Comité Editorial de la Facultad de Química.
Impreso y hecho en México.

DEDICATORIA

A Renata, con amor

A nuestro laboratorio personal

Presentación

Los sistemas reactivos son sistemas termodinámicos que bajo condiciones específicas pueden transitar por estados diferentes de equilibrio termodinámico, conocidos como de equilibrio químico. Así, el equilibrio químico es inherente a toda reacción química (favorable cinética y termodinámicamente bajo ciertas condiciones), al margen del tipo, clase o categoría a la que pertenezca. Las reacciones químicas se pueden englobar dentro del gran esquema de reactividad Ácidos-Bases de Lewis. Al ser el protón un ácido de Lewis elemental es importante estudiar en un primer capítulo, a los equilibrios químicos Ligante-Protón. Aquí el término ligante se aplica a cualquier sistema químico (monoatómico o poliatómico), donador de densidad de carga electrónica. Estos conceptos son utilizados hoy día en todas las áreas interdisciplinarias, como por ejemplo, la ciencia de materiales (Sohn, 2003), almacenamiento de energía (Devanathan, 2008), catálisis (Yamamoto, 2008; Arata, 2009), o en ciencias ambientales (Charlson, 1982).

El tema del Equilibrio Químico se aborda en los textos básicos desde el punto de vista tradicional de la Química, con sus enfoques y aproximaciones particulares, y también simplificaciones. Los cursos experimentales no son la excepción. No son comunes obras sobre cursos experimentales donde se lleve a cabo un estudio sistemático, amplio y representativo sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico Ligante-Protón, que contenga los fundamentos de la Termodinámica Clásica del Equilibrio Químico, así como un abanico amplio y representativo de sistemas, y sus aplicaciones diversas en diferentes áreas de estudio como las mencionadas anteriormente, y muchas otras más.

El tema del Equilibrio es parte fundamental de asignaturas de licenciaturas de las áreas de la Química, de las Ciencias Médicas, de la Ingeniería, de las Ciencias de la Tierra, de las Ciencias Ambientales,de la Ciencia de Materiales, entre otras. En los cursos sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es requisito la revisión del capitulo de Potenciales Termodinámicos. Particularmente y para las condiciones T y P constantes, se establece la caracterización termodinámica clásica en torno a la condición de equilibrio de los sistemas reactivos, a través de la función Energía Libre de Gibbs (G). Así también y para efectos de cuantitatividad, se establece la relación entre el $\Delta\overline{G}^{0}$ de una reacción química y el parámetro K_{eq}. Para K_{eq} se plantean las expresiones generales tanto de equilibrios bajo la idealidad, como fuera de dicha condición límite. De esta manera clásica, se abordan entonces ejemplos típicos de equilibrios químicos asociados a reacciones elementales, preponderantemente en fase no condensada. No obstante estos avances, el estudiante se queda con la visión de algunos árboles, y no con la visión del bosque.

A este respecto, el gran esquema de reactividad Ácidos-Bases de Lewis abarca a todas las categorías, clases y tipos de reacciones químicas conocidas hasta hoy, en fases no condensada y condensada, homogénea y heterogénea. Por ser el $H_2O(l)$ el disolvente más abundante de la naturaleza, el más descollante en propiedades fisicoquímicas, y el de mayor trascendencia en una vastedad de fenómenos y procesos (empezando por la vida misma), es fundamental considerarlo como disolvente, en una primera fase en la revisión del tema Fisicoquímica del Equilibrio Químico. Así, considerar un curso

experimental sobre dicho tema, que incluya como un primer capítulo a los equilibrios químicos Ligante-Protón en disolución acuosa, sería fundamental por todas las implicaciones que se tendrían tanto a nivel de conocimiento fundamental como aplicativo, en diversas áreas del conocimiento científico y tecnológico.

El $H_2O(l)$ es un disolvente autoionizable (esto es, autodisociable). Como ácido o base de Lewis también es un disolvente con una elevada constante dieléctrica: es un disolvente disociante. Como complemento, posee un dipolo eléctrico permanente considerable; es por tanto un disolvente de polaridad muy apreciable, y polarizante. Por otra parte, el protón es el ácido de Lewis por antonomasia. Así, el estudio de la Fisicoquímica de los equilibrios químicos Ligante-Protón en medio acuoso, brinda la oportunidad de abordar rigurosamente los conceptos fundamentales sobre la Termodinámica Clásica del Equilibrio Químico, de manera experimental y dentro de un programa sistemático, representativo, y de aplicaciones vastas, tanto de carácter científico como tecnológico.

El trabajo presente (Parte I) está constituido por una colección sistemática de 34 protocolos (tanto computacionales como experimentales), cuyo tema central son los Equilibrios Químicos Ligante-Protón en Medio Acuoso. En él se abordan tanto conceptos fundamentales como ejemplos concretos, y que bien puedes ser abordados a la par de un curso formal de carácter introductorio de Química o Fisicoquímica del Equilibrio Químico.

Los protocolos han sido diseñados cuidadosamente, mostrándose los objetivos precisos (y estableciéndose la metodología correspondiente), así como los resultados respectivos y en su caso, los comentarios finales. Cada uno de los protocolos es autocontenido y puede ser abordado en forma independiente al resto, aunque en su conjunto la colección pretende avanzar en la diversidad del tema. El conjunto de protocolos puede ser reproducido con ayuda de infraestructura accesible hoy día en todo laboratorio experimental y/o de cómputo avocados al tema referido.

Los autores
2020

Contenido

Introducción		...1
Experimento 1.	Desarrollo de las ecuaciones que describen la distribución de especies para un ácido monoprótico en medio acuoso y bajo condiciones de idealidad frente al pH^+	...6
Experimento 2.	Computacional. Cálculos sobre el predominio de especies (en función del pH^+) relacionadas al equilibrio de disociación protónica de un ácido monoprótico	...9
Experimento 3.	Desarrollo de las ecuaciones que describen la distribución de especies para un ácido diprótico en medio acuoso y bajo condiciones de idealidad frente al pH^+	...14
Experimento 4.	Computacional. Cálculos sobre el predominio de especies (en función del pH^+) para los equilibrios de disociación protónica de un ácido diprótico (ácido ascórbico) en disolución acuosa	...17
Experimento 5.	Computacional. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema ácido diprótico $H_2C_2O_4$	...22
Experimento 6.	Computacional. Cálculos sobre el predominio de especies (en función del pH^+) para los equilibrios de disociación protónica de un ácido triprótico en disolución acuosa	...25
Experimento 7.	Computacional. Cálculos sobre el predominio de especies (en función del pH^+) para los equilibrios de disociación protónica de un heterociclo tetraprótico en disolución acuosa	...30
Experimento 8.	Equilibrios químicos ligante-protón en medio acuoso y coeficientes de actividad	...37
Experimento 9.	Equilibrios químicos de disociación protónica y estimación de cocientes de coeficientes de actividad	...48
Experimento 10.	Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. Determinación de la relación [base conjugada]/[ácido conjugado] a partir de parámetros termodinámicos y coeficientes de actividad	...57
Experimento 11.	Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema H_3PO_4: determinación del $pK_{a(2)}$ para el par $H_2PO_4^{1-}$ − HPO_4^{2-} a $\mu_T = 0.2$ M	...67
Experimento 12.	Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa y el sistema HCl: coeficiente de actividad de $H^+_{(ac)}$	...75
Experimento 13.	Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema $H_2PO_4^{1-}$−HPO_4^{2-}: determinación de la relación $\gamma_{HPO_4^{2-}}/\gamma_{H_2PO_4^{1-}}$ y del pK_a a una fuerza iónica dada	...84
Experimento 14.	Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema C_6H_5COOH: determinación del pK_a y $(\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0})$ a $\mu_T > 0.0$ M	...99

Experimento 15. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema HCOOH: determinación del pK_a y del cociente $(\gamma_{HCOO^-}/\gamma_{HCOOH})$ a $\mu_T = 0.0M$ ...108

Experimento 16. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema HCOOH: determinación de la concentración molar (comercial) a partir de parámetros termodinámicos y coeficientes de actividad ...117

Experimento 17. Computacional. Efecto de la fuerza iónica sobre la constante de equilibrio químico de disociación protónica de un ácido monoprótico en medio acuoso ...124

Experimento 18. Equilibrios químicos ácido-base en disolución acuosa. El sistema HCOOH: conducta de K_a ante $[L_T]$ y μ_T soporte ...132

Experimento 19. Constante de equilibrio de disociación protónica (medio acuoso) de un ácido orgánico ...137

Experimento 20. Determinación experimental de un estado de composición ácido conjugado/base conjugada para el sistema $CH_3COOH-CH_3COONa$ en medio acuoso. Parte I ...143

Experimento 21. Determinación experimental de un estado de composición ácido conjugado/base conjugada para el sistema $CH_3COOH - CH_3COONa$ en medio acuos. Parte II ...149

Experimento 22. Equilibrios químicos ácido-base. El sistema ácido cítrico $-$ HCl $-$ NaOH ...156

Experimento 23. Equilibrios químicos en disolución acuosa. El sistema ácido cítrico$-NaHCO_3$ $-$ácido tartárico: distribución de especies en disolución acuosa de un antiácido comercial ...169

Experimento 24. Equilibrios químicos en medio acuoso. El sistema $NaHCO_3-$ ácido cítrico$-$ ácido tartárico$-$ ácido acetilsalicílico: distribución de especies en una disolución de un analgésico y antiácido efervescente comercial ...176

Experimento 25. Equilibrios químicos homogéneos y heterogéneos en medio acuoso. El sistema EDTA: equilibrios químicos ligante-protón y solubilidad de especies en función del pH^+ ...183

Experimento 26. Equilibrios químicos heterogéneos. El sistema $H_2O(l)$-$CO_2(g)$: efecto del $CO_2(g)$ atmosférico sobre el pH^+ y distribución de especies $H_2CO_3 - HCO_3^-$ en $H_2O(l)$ ...191

Experimento 27. Equilibrios químicos en medio acuoso. El sistema ácido cítrico $-$ $NaHCO_3$ $-$ ácido acetilsalicílico. Parte I. Distribución de especies del fármaco carboxílico en una preparación de laboratorio ...200

Experimento 28. Equilibrios químicos en fase heterogénea. El sistema ácido cítrico − $NaHCO_3$ − ácido acetilsalicílico. Parte II. Establecimiento de equilibrios heterogéneos ante el pH^+ y aislamiento del principio activo ácido acetilsalicílico ...209

Experimento 29. Computacional. Equilibrios ligante-protón en disolución acuosa y el sistema $H_3BO_3^0$ − $H_2BO_3^-$. Parte I. ...218

Experimento 30. Computacional. Equilibrios ligante-protón en disolución acuosa y el sistema $H_3BO_3^0$ − $H_2BO_3^-$. Parte II. ...225

Experimento 31. Equilibrios químicos de disociación protónica en medio acuoso de sistemas Zwitteriónicos ...233

Experimento 32. Composición en una disolución acuosa del aminoácido lisina en el punto isoeléctrico ...247

Experimento 33. Composición de una disolución acuosa del aminoácidos en el punto isoeléctrico común ...258

Experimento 34. Computacional. El sistema ácido débil (HA^0)−OH^-: estados de equilibrio químico en el curso de una reacción de titulación ...270

Bibliografía ...276

Introducción

Para todo conjunto de condiciones experimentales dadas y constantes, bajo las cuales una reacción química particular es favorable tanto termodinámica como cinéticamente, el equilibrio químico alcanzado por la reacción, es un estado de equilibrio de carácter dinámico microscópicamente hablando, pero reflejado macroscópicamente en la invariabilidad de sus propiedades medibles.

Siendo entonces el equilibrio químico un equilibrio dinámico, en el cual pueden estar presentes tanto reactivos como productos, no existe un cambio neto en sus propiedades macroscópicas observables. Algunas reacciones químicas muestran, en el equilibrio químico, una concentración de productos mucho mayor que la de los reactivos, y la reacción es entonces catalogada coloquialmente como "completa". En muchos casos, la reacción al equilibrio tiene concentraciones significativas tanto de productos como reactivos. En todos las reacciones químicas, la termodinámica nos ayuda también a predecir la composición en el equilibrio para diversas condiciones de reacción.

El criterio termodinámico para la espontaneidad y equilibrio en un proceso químico a T y P constantes, se define a través de la función termodinámica apropiada, que es la energía libre de Gibbs (G). Para una mezcla de reacción, la composición de equilibrio es la que corresponde a un mínimo en la energía libre de Gibbs para el sistema.

Para un sistema reactivo, la G depende de las variables T, P y x_i, donde x_i son las composiciones de las especies participantes en la reacción química. A temperatura y presión constantes, la variación de la energía libre de Gibbs es[1]:

$$dG = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} dn_i = \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{1}$$

donde μ_i es el potencial químico de la especie i en la mezcla de reacción. En términos de los potenciales químicos de reactivos y productos, la variación de G es:

$$dG = \sum_{i,\text{prod}}^{n_p} \mu_i dn_i + \sum_{i,\text{reac}}^{n_r} \mu_i dn_i \tag{2}$$

Para reducir el número de variables en la descripción del estado termodinámico del sistema reactivo, es conveniente definir a la variable ξ, que se conoce como coordenada de reacción (también llamada avance de reacción), y se define a través de la relación

$$dn_i = \nu_i d\xi \tag{3}$$

donde las cantidades ν_i son los coeficientes estequiométricos de la reacción ($\nu_i > 0$ para productos; $\nu_i < 0$ para reactivos). Sustituyendo la ecuación (3) en (2), y factorizando $d\xi$, se obtiene:

[1] Atkins, P.W. y de Paula, J., Physical Chemistry, 8th Ed., W.H. Freeman and Company, New York, USA (2006); Klotz, I.M. y Rosenberg, R.M., Chemical Thermodynamics, 5th Ed., Wiley Interscience Pub, USA (1994)

$$dG = \sum_{i,\text{prod}}^{n_p} \nu_i \mu_i d\xi + \sum_{i,\text{reac}}^{n_r} \nu_i \mu_i d\xi = \left(\sum_{i=1}^{n} \nu_i \mu_i \right) d\xi \tag{4}$$

La condición de equilibrio termodinámico para G, es $dG = 0$. Por tanto, para un avance de reacción dado, $d\xi \neq 0$, y se obtiene que:

$$\left(\sum_{i=1}^{n} \nu_i \mu_i \right) = 0 \tag{5}$$

Esta condición garantiza que la energía libre de Gibbs $G(T, P, \xi)$ presenta un mínimo en el equilibrio químico, a temperatura y presión constantes.

La definición de energía libre de Gibbs de reacción es:

$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\sum_{i=1}^{n} \nu_i \mu_i \right) \tag{6}$$

Consideremos ahora el caso más simple de reacción química, donde los productos y reactivos se encuentran en fase gas que sigue el modelo ideal. En este caso, el potencial químico de la especie i, puede escribirse como[1]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_0} \tag{7}$$

donde μ_i^0 es el potencial químico estándar (T = 298.15 K, P= 1 atm o 1 bar), P_i la presión parcial del gas i en la mezcla de reacción a T y P_0 es la presión en el estado estándar (1 atm o 1 bar). En general, esta presión no aparece en la ecuación para la constante de equilibrio, pero no hay que olvidar que la constante es adimensional y por tanto, en el cociente P_i/P_0, se han eliminado las unidades.

Así, la ecuación (6) puede escribirse como (considerando que los coeficientes estequiométricos son positivos para productos y negativos para reactivos):

$$\Delta G_r = \sum_{i,\text{prod}}^{n_p} \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln P_i) - \sum_{i,\text{reac}}^{n_r} \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln P_i) \tag{8}$$

Reagrupando términos, se tiene que:

$$\Delta G_r = \sum_{i,\text{prod}}^{n_p} \nu_i \mu_i^0 - \sum_{i,\text{reac}}^{n_r} \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{(\prod_i^{n_p} P_i^{\nu_i})_{\text{prod}}}{(\prod_i^{n_r} P_i^{\nu_i})_{\text{reac}}} \right) \tag{9}$$

donde el símbolo $\prod$ se refiere a la operación producto. Entonces, podemos definir

$$\Delta G_r^0 = \sum_{i,\text{prod}}^{n_p} \nu_i \mu_i^0 - \sum_{i,\text{reac}}^{n_r} \nu_i \mu_i^0 \qquad \text{y} \qquad K = RT \ln \left(\frac{(\prod_i^{n_p} P_i^{\nu_i})_{\text{prod}}}{(\prod_i^{n_r} P_i^{\nu_i})_{\text{reac}}} \right) \tag{10}$$

donde ΔG_r^0 es la energía libre de reacción estándar ($T = 298.15$ K, P= 1 atm o 1 bar) y K_P es la constante de equilibrio. Así, se puede escribir

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln K_P \tag{11}$$

En el equilibrio, $\Delta G_r = 0$, y de (11) se obtiene

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_P \tag{12}$$

$$\therefore K_P = e^{-\Delta G_r^0/RT} \tag{13}$$

Como ejemplo, tomemos una reacción química en fase gas, de la forma

$$1\mathrm{N_2(g)} + 3\mathrm{H_2(g)} \rightleftharpoons 2\mathrm{NH_3(g)}$$

Para esta reacción,

$$K_P = \frac{P_{\mathrm{NH_3}}^2}{P_{\mathrm{N_2}}^1 P_{\mathrm{H_2}}^3}$$

y por tanto

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln \frac{P_{\mathrm{NH_3}}^2}{P_{\mathrm{N_2}}^1 P_{\mathrm{H_2}}^3}$$

Si las especies químicas gaseosas no siguen el modelo ideal, entonces, las presiones parciales se sustituyen por la expresión $P_i = \phi_i f_i$, donde f_i es la fugacidad de cada gas (que tiene unidades de presión y es la presión real del sistema) y ϕ_i son los coeficientes de fugacidad, que miden la desviación de la idealidad en el comportamiento de los gases participantes en la reacción.

Este formalismo se puede extender fácilmente para una reacción general que involucre especies en estado condensado (líquidos o sólidos), si la constante de equilibrio se escribe como

$$K = \frac{\prod_i^{n_p} \text{actividades de productos}}{\prod_i^{n_r} \text{actividades de reactivos}} = \prod_{i=1}^{n} a_i^{\nu_i} \tag{14}$$

donde las a_i son las actividades o concentraciones molares efectivas de las especies en la mezcla de reacción. Ya que los reactivos tienen coeficientes estequiométricos negativos, aparecen en el denominador.

En el equilibrio químico, a T y P constantes, ΔG_r=0, y por tanto las actividades alcanzan su valor de equilibrio y

$$K = \left(\prod_{i=1}^{n} a_i^{\nu_i} \right)_{\text{equilibrio}} \tag{15}$$

La constante de equilibrio K en términos de actividades (o fugacidades) se conoce como **constante de equilibrio termodinámico**. Las actividades, a su vez, pueden escribirse como $a_i = \gamma_i[i]$, donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i en la reacción e $[i]$ es la concentración aparente de la especie i (mol L^{-1}) en el equilibrio. Sustituyendo en (15), se tiene

$$K = \left(\prod_i^n (\gamma_i[i])^{\nu_i} \right)_{\text{equilibrio}} \tag{16}$$

En el límite ideal cuando $\gamma_i = 1.0$, la constante de equilibrio depende solamente de las concentraciones molares aparentes, de la forma

$$K' = \left(\prod_i^n ([i])^{\nu_i} \right)_{\text{equilibrio}} \tag{17}$$

La constante de equilibrio en función de las concentraciones molares aparentes, se conoce como **constante de equilibrio aparente**, K', y se relaciona con la **constante de equilibrio termodinámico** K a través de los coeficientes de actividad γ_i de productos y reactivos en una reacción al equilibrio.

Como un ejemplo, supongamos una reacción de neutralización de un ácido en fase acuosa:

$$1H_2SO_4(ac) + 2NaOH(ac) \rightleftharpoons 1Na_2SO_4(ac) + 2H_2O(l)$$

y la constante termodinámica de equilibrio es, tomando a la actividad del $H_2O(l)$ como la unidad:

$$K = \frac{a^1_{Na_2SO_4(ac)}}{a^1_{H_2SO_4(ac)} a^2_{NaOH(ac)}}$$

En términos de los coeficientes de actividad y las concentraciones se tiene que:

$$K = \frac{\{\gamma^1_{Na_2SO_4}[Na_2SO_4]^1\}}{\{\gamma^1_{H_2SO_4}[H_2SO_4]^1\}\{\gamma^2_{NaOH}[NaOH]^2\}}$$

Para el caso ideal (concentraciones molares muy bajas), $\gamma_i = 1.0$ y

$$K' = \frac{[Na_2SO_4]^1}{[H_2SO_4]^1[NaOH]^2}$$

La expresión de la constante de equilibrio aparente, permite conocer las concentraciones al equilibrio de cualquier reacción química. En los protocolos que se presentan en esta obra, se muestran ejemplos variados y facetas distintas de los equilibrios químicos ligante−protón, con base en la constante de equilibrio, que en el fondo, es un reflejo de la energía libre de Gibbs de la reacción.

Experimento 1. Desarrollo de las ecuaciones que describen la distribución de especies para un ácido monoprótico en medio acuoso y bajo condiciones de idealidad frente al pH^+

Antecedentes

Sea el esquema siguiente de disociación protónica:

$$\mathrm{HL^0_{(ac)}} = \mathrm{H^+_{(ac)}} + \mathrm{L^-_{(ac)}} \tag{1}$$

Para dicho equilibrio, se tiene al expresión siguiente de la constante de equilibrio:

$$K^0_a \equiv \frac{a_{\mathrm{H^+}} a_{\mathrm{L^-}}}{a_{\mathrm{HL^0}}} \tag{2}$$

a su vez, se tiene que:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_{\mathrm{i}}}{[\mathrm{i}]} \tag{3}$$

Por tanto, sustituyendo (3) en (2)

$$K^0_a = \frac{\{\gamma_{\mathrm{H^+}}[\mathrm{H^+}]\}\{\gamma_{\mathrm{L^-}}[\mathrm{L^-}]\}}{\{\gamma_{\mathrm{HL^0}}[\mathrm{HL^0}]\}} \tag{4}$$

Ahora, y bajo condiciones de idealidad, se tiene que $\gamma_i = 1.0$; por lo tanto:

$$K^0_a = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{L^-}]}{[\mathrm{HL^0}]} \tag{5}$$

Por otra parte, se tiene que:

$$[\mathrm{L}]_T = [\mathrm{HL^0}] + [\mathrm{L^-}] \tag{6}$$

y además:

$$x_i \equiv \frac{n_i}{n_T} = \frac{[\mathrm{i}]}{[\mathrm{i}]_T} \tag{7}$$

Así, por ejemplo:

$$x_{\mathrm{HL^0}} = \frac{[\mathrm{HL^0}]}{[\mathrm{HL^0}] + [\mathrm{L^-}]} \tag{8}$$

y

$$x_{\mathrm{L^-}} = \frac{[\mathrm{L^-}]}{[\mathrm{HL^0}] + [\mathrm{L^-}]} \tag{9}$$

Por tanto para (8), se tiene que

$$\frac{[\mathrm{HL}^0]+[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} = (x_{\mathrm{HL}^0})^{-1} = \frac{1}{x_{\mathrm{HL}^0}} \tag{10}$$

$$\therefore 1 + \frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} = \frac{1}{x_{\mathrm{HL}^0}} \tag{11}$$

$$\therefore \frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} = \left(\frac{1}{x_{\mathrm{HL}^0}} - 1\right) \tag{12}$$

Por analogía, y para (9) se tiene que:

$$\frac{[\mathrm{HL}^0]+[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{L}^-]} = (x_{\mathrm{L}^-})^{-1} = \frac{1}{x_{\mathrm{L}^-}} \tag{13}$$

$$\therefore 1 + \frac{[\mathrm{HL}^0]}{[\mathrm{L}^-]} = \frac{1}{x_{\mathrm{L}^-}} \tag{14}$$

$$\therefore \frac{[\mathrm{HL}^0]}{[\mathrm{L}^-]} = \left(\frac{1}{x_{\mathrm{L}^-}} - 1\right) \tag{15}$$

Ahora, sustituyendo (por ejemplo) (12) en (5):

$$K_a^0 = [\mathrm{H}^+]\left(\frac{1}{x_{\mathrm{HL}^0}} - 1\right) \tag{16}$$

y así también, sustituyendo ahora (15) en (5)

$$K_a^0 = [\mathrm{H}^+]\left(\frac{1}{x_{\mathrm{L}^-}} - 1\right)^{-1} \tag{17}$$

Tanto (16) como (17) son complementarias, dado que $x_{\mathrm{L}^-} + x_{\mathrm{HL}^0} = 1.0$.
Finalmente y rearreglando (8) se llega a:

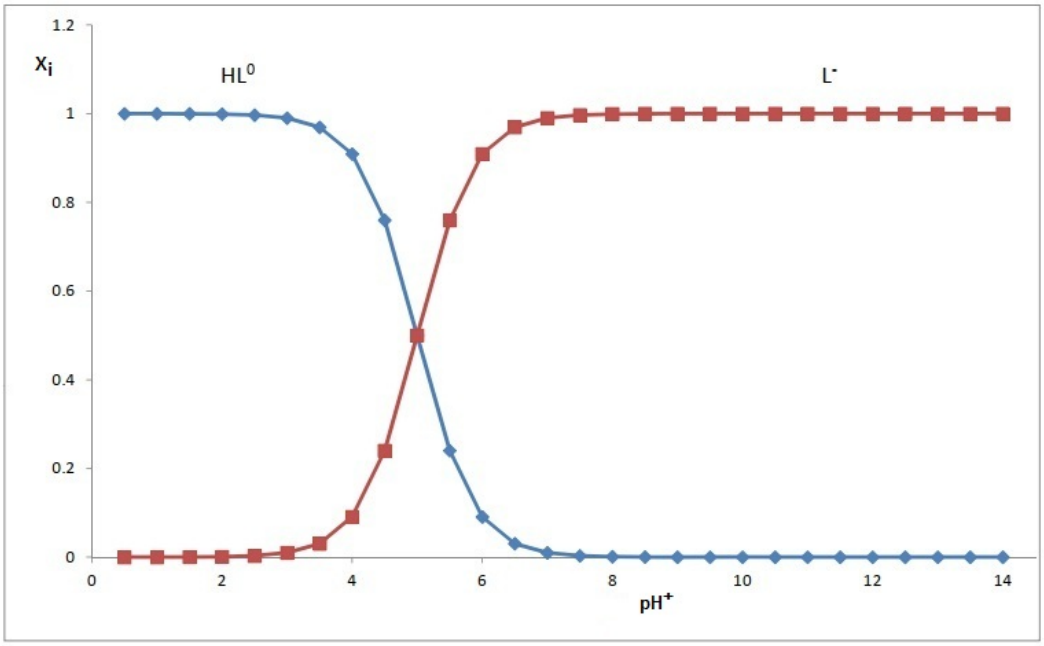
$$x_{\mathrm{HL}^0} = \left(\frac{K_a^0}{[\mathrm{H}^+]} + 1\right)^{-1} \tag{18}$$

y así también para (9) se llega a:

$$x_{\mathrm{L}^-} = \left(\frac{[\mathrm{H}^+]}{K_a^0} + 1\right)^{-1} \tag{19}$$

Se tiene finalmente que (18) y (19) permiten conocer la conducta cuantitativa de x_{HL^0} y x_{L^-} ante el pH^+, bajo condiciones de idealidad, toda vez conocido el valor de K_a^0

(constante termodinámica del equilibrio de disociación protónica; esto es $\theta = 25^o$C, P=1 atm o 1 bar, $\mu_T = 0.0$M, $\gamma_i = 1.0$).
A continuación se muestra un ejemplo ($K_a^0 = 10^{-5}$) desarrollado, empleando una hoja de cálculo en cualquier computadora actual.



Experimento 2. Computacional. Cálculos sobre el predominio de especies (en función del pH^+) relacionadas al equilibrio de disociación protónica de un ácido monoprótico

Antecedentes

En el tema de Equilibrio Químico, y en particular para los equilibrios de disociación protónica en medio acuoso, es común el representarlos en términos de una gráfica de titulación ácido-base. En ella se revela, por ejemplo y para un ácido monoprótico, en la titulación gradual y sucesiva del ácido por una base, la zona asociada al valor de pK_a ($= -\log K_a$) del ácido, y finalmente, la zona de exceso progresivo del agente titulante.

A este respecto, una representación que permite complementar y profundizar aún más el estudio de dichos equilibrios químicos, es el que resulta de estudiarlos en función del pH^+. El tratamiento algebraico de las expresiones de los equilibrios químicos, se puede extender a la representación de la conducta de las poblaciones (fracción molar) en función de la concentración misma de la partícula que se intercambia ($H^+_{(ac)}$, en específico, en función del pH^+ ($\equiv -\log\, a_{H^+(ac)}$). Dichas representaciones gráficas, se conocen como diagramas de predominio de especies, en este caso en función del pH^+. En este protocolo (computacional) se mostrará el cálculo y representación gráfica ($x_i - pH^+$) para un ácido monoprótico en disolución acuosa, como lo es el CH_3COOH. Para ello se adoptará el valor de K_a reportado en la literatura correspondiente, y se aplicará un programa de cómputo implementado por los autores[1].

Datos y Resultados

En el protocolo, se adoptó el valor de 1.46×10^{-5} para K_a del CH_3COOH a 20.0°C. El rango de pH^+ considerado fue 0-14.

La tabla siguiente muestra los resultados de la ejecución del programa de cómputo (la tabla es original de la salida del programa). La segunda y tercera columnas se refieren a las fracciones molares de CH_3COOH (=HL) y CH_3COO^- (=L); la columna última (cuarta) representa la sumatoria de dichas fracciones molares.

[1] programa DISTRI: R. Acevedo-Chávez, María Eugenia Costas.

Distribución de especies predominantes
CH3COOH en función del pH^+
K1 = 1.46E-5

pH^+	H L	L	SUMA
0	.9999854	1.459979E-05	1
.1	.9999816	1.837998E-05	1
.2	.9999769	2.313891E-05	1
.3	.9999709	2.912999E-05	1
.4	.9999633	3.66722E-05	1
.5	.9999538	4.616712E-05	1
.6	.9999419	5.812027E-05	1
.700	.9999268	7.316798E-05	1
.800	.9999079	9.211129E-05	.999
.900	.999884	1.159585E-04	.999
1	.9998539	1.459787E-04	.999
1.1	.9998162	1.837694E-04	.999
1.2	.9997686	2.31341E-04	.999
1.3	.9997088	2.912236E-04	1
1.4	.9996334	3.666012E-04	1
1.5	.9995386	4.614798E-04	1
1.6	.9994191	5.808993E-04	1
1.7	.9992688	7.311989E-04	1
1.8	.9990797	9.203503E-04	1
1.9	.9988416	1.158376E-03	.999
2	.9985421	1.457872E-03	.999
2.1	.9981653	1.834659E-03	.999
2.2	.9976914	2.308602E-03	1
2.3	.9970954	2.904621E-03	1
2.4	.9963461	3.653953E-03	1
2.5	.9954042	4.595704E-03	.999
2.6	.9942212	5.778771E-03	1
2.7	.9927358	7.264174E-03	.999
2.8	.9908721	9.127878E-03	1
2.9	.9885358	1.146423E-02	1
2.99	.9856101	1.438989E-02	1
3.09	.9819515	1.804854E-02	1
3.19	.9773839	2.261607E-02	1
3.29	.9716938	2.830618E-02	1
3.39	.9646239	3.537609E-02	1
3.49	.9558684	4.413158E-02	1
3.59	.9450692	5.493074E-02	1
3.69	.9318162	6.818387E-02	1
3.79	.9156508	8.434924E-02	1
3.89	.8960802	.1039198	1
3.99	.8726008	.1273992	1
4.09	.8447356	.1552644	1
4.19	.8120881	.1879119	.999
4.29	.7744092	.2255909	1
4.39	.7316713	.2683287	1
4.49	.6841395	.3158606	1
4.59	.6324177	.3675823	1
4.69	.5774573	.4225427	1

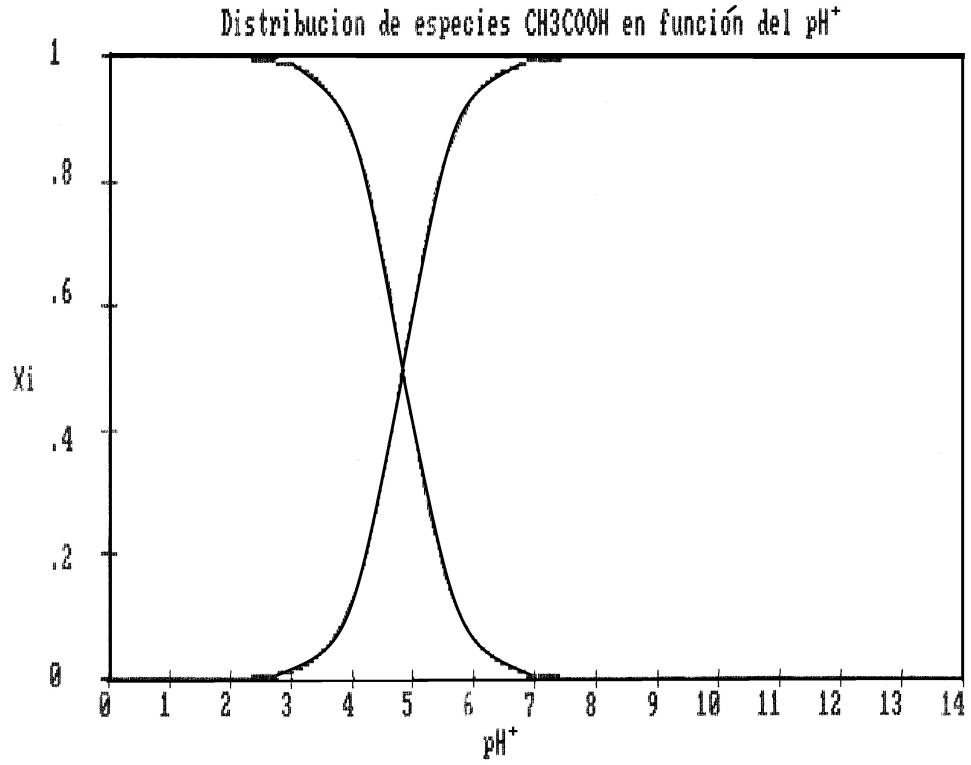
Distribución de especies predominantes
CH_3COOH en función del pH^+

pH^+	H L	L	SUMA
4.79	.5205099	.4794902	1
4.89	.4630247	.5369754	1
4.99	.4065054	.5934946	1
5.09	.3523581	.6476419	1
5.19	.3017565	.6982435	.999
5.29	.2555541	.744446	1
5.39	.2142553	.7857448	1
5.49	.1780344	.8219655	.999
5.59	.1467928	.8532072	1
5.69	.1202316	.8797685	1
5.79	.0979249	.9020751	1
5.89	.0793833	.9206167	1
5.99	6.410307E-02	.935897	1
6.09	5.159915E-02	.9484009	1
6.19	4.142628E-02	.9585738	1
6.29	3.318887E-02	.9668111	1
6.39	2.654407E-02	.9734559	1
6.49	2.120044E-02	.9787996	1
6.59	1.691385E-02	.9830862	1
6.69	1.348206E-02	.9865179	1
6.79	1.073897E-02	.989261	1
6.89	8.549146E-03	.9914509	1
6.99	6.802786E-03	.9931972	1
7.09	5.411214E-03	.9945888	1
7.19	4.303079E-03	.9956969	1
7.29	3.421083E-03	.9965789	.999
7.39	2.719375E-03	.9972806	1
7.49	2.161287E-03	.9978388	1
7.59	1.717534E-03	.9982824	.999
7.69	1.364768E-03	.9986352	1
7.79	1.084379E-03	.9989156	1
7.89	8.615457E-04	.9991385	1
7.99	6.844702E-04	.9993156	1
8.09	5.437718E-04	.9994562	1
8.19	4.319803E-04	.999568	.999
8.29	3.431645E-04	.9996568	.999
8.39	2.726044E-04	.9997274	1
8.49	2.165494E-04	.9997834	1
8.59	1.720189E-04	.999828	1
8.69	1.366441E-04	.9998633	1
8.79	1.085433E-04	.9998914	1
8.89	8.622086E-05	.9999138	1
8.99	6.848885E-05	.9999314	.999
9.09	5.440323E-05	.9999456	1
9.19	4.321449E-05	.9999568	1
9.29	3.432678E-05	.9999657	1
9.39	2.726691E-05	.9999727	.999
9.5	2.165896E-05	.9999783	.999
9.60	1.72044E-05	.9999828	1

Distribución de especies predominantes
CH3COOH en función del pH^+

pH^+	H L	L	SUMA
9.70	1.366596E-05	.9999864	1
9.80	1.08553E-05	.9999891	1
9.90	8.622676E-06	.9999914	1
10	6.849235E-06	.9999931	1
10.1	5.440539E-06	.9999946	1
10.2	4.321583E-06	.9999957	1
10.3	3.432761E-06	.9999966	1
10.4	2.72673E-06	.9999972	1
10.5	2.165922E-06	.9999978	.999
10.6	1.72045E-06	.9999982	1
10.7	1.366604E-06	.9999986	1
10.8	1.085531E-06	.9999989	1
10.9	8.622663E-07	.9999991	.999
11.0	6.849215E-07	.9999994	1
11.1	5.44053E-07	.9999994	1
11.2	4.32156E-07	.9999996	1
11.3	3.432731E-07	.9999996	1
11.4	2.726718E-07	.9999998	1
11.5	2.165906E-07	.9999998	1
11.6	1.720437E-07	.9999998	1
11.7	1.366593E-07	.9999999	1
11.8	1.085522E-07	.9999999	1
11.9	8.62259E-08	.9999999	1
12.0	6.849174E-08	.9999999	1
12.1	5.440483E-08	.9999999	1
12.2	4.321522E-08	.9999999	1
12.3	3.43271E-08	.9999999	1
12.4	2.726694E-08	1	1
12.5	2.165886E-08	1	1
12.6	1.720422E-08	1	1
12.7	1.366581E-08	1	1
12.8	1.085512E-08	1	1
12.9	8.622512E-09	1	1
13.0	6.849111E-09	1	1
13.1	5.440433E-09	1	1
13.2	4.321494E-09	1	1
13.3	3.43267E-09	1	1
13.4	2.726669E-09	1	1
13.5	2.165866E-09	1	1
13.6	1.720411E-09	1	1
13.7	1.366568E-09	1	1
13.8	1.085502E-09	1	1
13.9	8.622456E-10	1	1
14.0	6.849066E-10	1	1

La gráfica siguiente presenta los resultados obtenidos en la modalidad $x_i - \mathrm{pH}^+$ también en formato original):



De la gráfica se desprende que la intersección de las dos curvas, representa el valor del pK_a del CH_3COOH sobre el eje de las abscisas; en el eje de las ordenadas la intersección corresponde al valor $x_i = 0.5$ ($x_{HAc} = 0.5$; $x_{Ac^-} = 0.5$). La gráfica muestra que a valores por debajo del pK_a, la especie predominante es HAc (por ejemplo a pH=4.0, $x_{HAc} = 0.873$; $x_{Ac_} = 0.127$). Por arriba del valor de pK_a, y conforme se incrementa el valor de pH^+, la especie progresivamente predominante es la base conjugada (Ac^-): por ejemplo, a pH=6.0, $x_{HAc} = 0.064$; $x_{Ac_} = 0.936$.

De esta forma, el cálculo y representación gráfica de especies predominantes en función del pH^+ para un ácido monoprótico, es información complementaria valiosa respecto a la influencia que tiene la $a_{H^+(ac)}$ sobre la dinámica del equilibrio químico.

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización correspondiente, extraer las conclusiones conducentes.

Experimento 3. Desarrollo de las ecuaciones que describen la distribución de especies para un ácido diprótico en medio acuoso y bajo condiciones de idealidad frente al pH^+

Antecedentes

En los cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio, es común elegir algunos esquemas sencillos de reacciones químicas, para así realizar ciertas definiciones y caracterizaciones termodinámicas en torno a la condición general de equilibrio químico, y su expresión a través del parámetro denominado Constante de Equilibrio Químico. En torno a dicha constante, se desarrollan varias de sus expresiones a partir del establecimiento del criterio *condiciones estándar*, en donde se revisa el criterio de idealidad y las desviaciones a dicho estado. Es común revisar también los efectos que tienen la temperatura y/o la presión sobre el valor de ΔG y la constante de equilibrio. A través de ejemplos variados, se aborda el análisis de composiciones de equilibrio químico a partir del conocimiento de la constante de equilibrio respectiva. No obstante lo anterior, son dejados de lado otros tópicos básicos; habitualmente son transferidos a cursos de otras asignaturas, perdiéndose el carácter general del Equilibrio Químico y su esencia, que es Fisicoquímica.
En oposición a esta óptica, los autores consideran pertinente mostrar tópicos que son formativos en todas las áreas de a Química e Ingeniería relacionadas. Aquí mostramos un botón. Se refiere a equilibrios químicos de disociación protónica en medio acuoso. Uno de los capítulos de este tema, se refiere al análisis de la dinámica de los equilibrios ante las condiciones impuestas al sistema, como puede ser el pH^+. Para realizar dicho análisis, es necesario desarrollar el álgebra que permita obtener las expresiones para la composición del sistema en estados diversos de equilibrio caracterizados por el valor del pH^+.
En este protocolo se abordará un caso particular, el de un ácido diprótico en medio acuoso. Para dicha clase de esquema se desarrollarán las expresiones que permiten obtener computacionalmente la información referente a la composición química de disoluciones acuosas de un ácido diprótico ante condiciones variables de pH^+.

Tratamiento

Sea el par siguiente de equilibrios químicos de disociación protónica:

$$H_2L^0 = HL^- + H^+ \; ; K^0_{a1} = \frac{[HL^-][H^+]}{[H_2L^0]} \tag{1}$$

$$HL^- = L^{2-} + H^+ \; ; K^0_{a2} = \frac{[L^{2-}][H^+]}{[HL^-]} \tag{2}$$

aquí, se considera que $\gamma_i = 1.0$ ($\Rightarrow a_i = [\mathrm{i}]$); K^0_{ai} son constantes Termodinámicas.
Al igualar (1) y (2) a través de $[HL^-]$, se tiene que:

$$\frac{[\mathrm{L}^{2-}]}{[\mathrm{H_2L}^0]} = \frac{K^0_{a1}K^0_{a2}}{[\mathrm{H}^+]^2} \tag{3}$$

De (2) se tiene que:

$$\frac{[\mathrm{L}^{2-}]}{[\mathrm{HL}^-]} = \frac{K^0_{a2}}{[\mathrm{H}^+]} \tag{4}$$

De (1), se tiene que:

$$\frac{[\mathrm{HL}^-]}{[\mathrm{H_2L}^0]} = \frac{K^0_{a1}}{[\mathrm{H}^+]} \tag{5}$$

Se tiene además la condición:

$$[\mathrm{L}_T] = \sum_i [\mathrm{L}_i] = [\mathrm{H_2L}^0] + [\mathrm{HL}^-] + [\mathrm{L}^{2-}] \tag{6}$$

Se tiene también la expresión para la fracción molar x_i:

$$x_i = \frac{[i]}{[\mathrm{L}_T]} \tag{7}$$

Este conjunto de ecuaciones ((3)-(7)), permite obtener las expresiones para x_i en función de $[\mathrm{H}^+]$:

$$X_{\mathrm{L}^{2-}} = \frac{[\mathrm{L}^{2-}]}{[\mathrm{L}_T]} = \frac{[\mathrm{L}^{2-}]}{[\mathrm{H_2L}^0] + [\mathrm{HL}^-] + [\mathrm{L}^{2-}]}$$

$$\therefore (X_{\mathrm{L}^{2-}})^{-1} = \frac{[\mathrm{H_2L}^0]}{[\mathrm{L}^{2-}]} + \frac{[\mathrm{HL}^-]}{[\mathrm{L}^{2-}]} + 1 \tag{8}$$

$$X_{\mathrm{HL}^-} = \frac{[\mathrm{HL}^-]}{[\mathrm{L}_T]} = \frac{[\mathrm{HL}^-]}{[\mathrm{H_2L}^0] + [\mathrm{HL}^-] + [\mathrm{L}^{2-}]}$$

$$\therefore (X_{\mathrm{HL}^-})^{-1} = \frac{[\mathrm{H_2L}^0]}{[\mathrm{HL}^-]} + 1 + \frac{[\mathrm{L}^{2-}]}{[\mathrm{HL}^-]} \tag{9}$$

$$X_{\mathrm{H_2L}^0} = \frac{[\mathrm{H_2L}^0]}{[\mathrm{L}_T]} = \frac{[\mathrm{H_2L}^0]}{[\mathrm{H_2L}^0] + [\mathrm{HL}^-] + [\mathrm{L}^{2-}]}$$

$$\therefore (X_{\mathrm{H_2L}^0})^{-1} = 1 + \frac{[\mathrm{HL}^-]}{[\mathrm{H_2L}^0]} + \frac{[\mathrm{L}^{2-}]}{[\mathrm{H_2L}^0]} \tag{10}$$

Ahora y al sustituir las ecuaciones ((3)-(5)) en ((8)-(10)), se llega a:

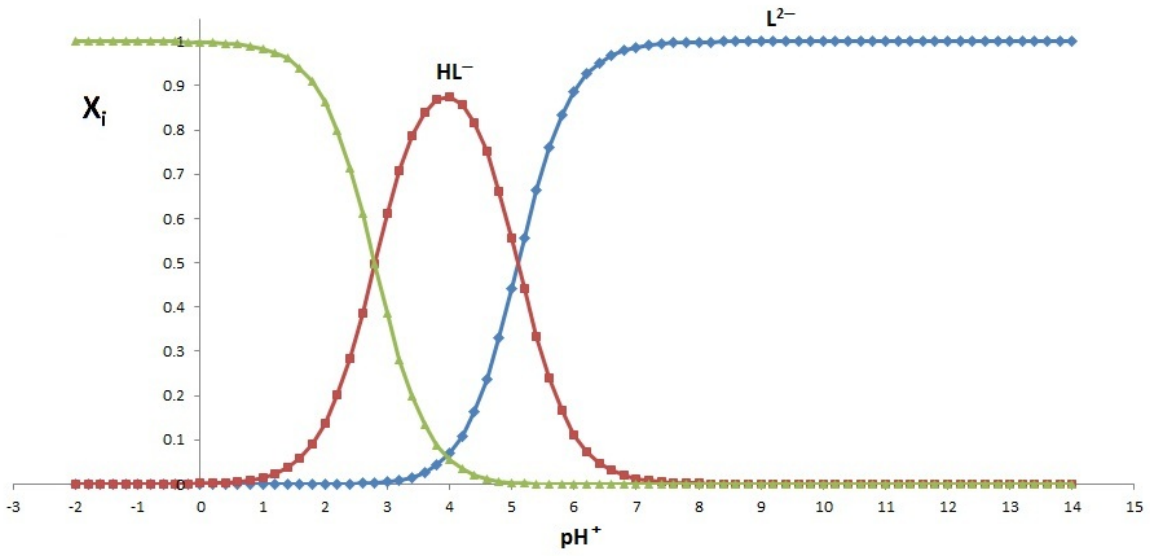
$$(X_{\mathrm{L}^{2-}})^{-1} = \frac{[\mathrm{H}^+]^2}{K^0_{a1}K^0_{a2}} + \frac{[\mathrm{H}^+]}{K^0_{a2}} + 1 \tag{11}$$

$$(X_{\mathrm{HL^-}})^{-1} = \frac{[\mathrm{H^+}]}{K^0_{a1}} + 1 + \frac{K^0_{a2}}{[\mathrm{H^+}]} \tag{12}$$

$$(X_{\mathrm{H_2L^0}})^{-1} = 1 + \frac{K^0_{a1}}{[\mathrm{H^+}]} + \frac{K^0_{a1}K^0_{a2}}{[\mathrm{H^+}]^2} \tag{13}$$

Se tiene entonces que las ecuaciones (11) a (13) permiten conocer las composiciones $X_{\mathrm{H_2L^0}}$, $X_{\mathrm{HL^-}}$ y $X_{\mathrm{L^{2-}}}$ del sistema en cualquier estado de equilibrio, caracterizado a su vez por el valor de $[\mathrm{H^+}]$ ($\mathrm{pH^+}$), una vez que se conocen las constantes termodinámicas de equilibrio de disociación protónica K_{a1} y K_{a2} (θ, P=1 atm o 1 bar, $\mu_T = 0.0$M, $\gamma_i = 1.0$).

A continuación se muestra un ejemplo ($K_{a1} = 10^{5.1}$ y $K_{a2} = 10^{2.8}$), para el intervalo de pH (-2)-(+14), empleando una hoja de cálculo de cualquier computadora actual.



Experimento 4. Computacional. Cálculos sobre el predominio de especies (en función del pH^+) para los equilibrios de disociación protónica de un ácido diprótico (ácido ascórbico) en disolución acuosa

Antecedentes

En el tema de Equilibrio Químico, y en particular en lo concerniente a los equilibrios químicos de disociación protónica en disolución acuosa, es común el representarlos en términos de gráficas de titulación ácido-base. En ellas se revelan, por ejemplo, las regiones de las curvas asociadas a los $pK_a\,'s$ ($\equiv -\log K_a\,'s$). No obstante el valor que significan dichas representaciones, existen otras que permiten complementar y profundizar el estudio de dichos equilibrios químicos. Estas representaciones parten del conocimiento mismo del (los) valor (es) de pK_a del ácido en estudio. Las ecuaciones que expresan los equilibrios químicos son tratadas algebraicamente para obtener expresiones de la composición de las especies (fracciones molares) que participan en los diversos equilibrios químicos sucesivos, ahora en función del pH^+ ($\equiv -\log a_{H^+(ac)}$). Estas representaciones se conocen con el término genérico de diagramas de predominio. Para el tema que aquí se trata, se denominan diagramas de predominio de especies en función del pH^+.
En el protocolo computacional presente se abordará dicho tratamiento para el cálculo de predominio (y representación gráfica) de especies en función del pH^+, para un ácido diprótico en medio acuoso. Para ello, se adoptarán los valores de K_a para dicho ácido (ácido ascórbico), referidos en la literatura particular, y se empleará el programa de cómputo implementado por los autores [1].

Datos y Resultados

Los valores $pK_a\,'s$ adoptados, han sido: $pK_{a1} = 4.10$, $pK_{a2} = 11.79$ ($\theta = 25.0^0$C). El rango de pH^+ explorado fue 0-14. La tabla siguiente muestra (en columnas sucesivas) los resultados de: pH^+, x_{H_2L}, x_{HL^-}, $x_{L^{2-}}$ y $\sum_{i=1}^{3} x_i$ (la tabla es original de la salida del programa):

[1] programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.

Distribución de especies predominantes
A.ASCORBICO en función del pH^+
K1 = 1E-4.1 K2 = 1E-11.79

pH^+	H 2 L	H L	L	SUMA
0	.9999206	7.942655E-05	1.288149E-16	1
.1	.9999	9.999004E-05	2.041536E-16	1
.2	.9998741	1.258768E-04	3.235534E-16	1
.3	.9998415	1.584643E-04	5.127808E-16	1
.4	.9998005	1.994865E-04	8.126694E-16	1
.5	.9997489	2.511257E-04	1.287928E-15	1
.6	.9996839	3.161279E-04	2.041095E-15	1
.700	.9996021	3.97949E-04	3.234653E-15	1
.800	.999499	5.009365E-04	5.126052E-15	.999
.900	.9993694	6.305598E-04	8.123192E-15	.999
1	.9992063	7.936984E-04	1.287229E-14	1
1.1	.9990009	9.990017E-04	2.039702E-14	.999
1.2	.9987426	1.257344E-03	3.231874E-14	1
1.3	.9984176	1.582387E-03	5.120509E-14	.999
1.4	.9980087	1.991291E-03	8.112138E-14	.999
1.5	.9974944	2.505595E-03	1.285025E-13	1
1.6	.9968477	3.152313E-03	2.035307E-13	1
1.7	.9960348	3.96529E-03	3.223114E-13	1
1.8	.9950132	4.986883E-03	5.103049E-13	1
1.9	.99373	6.270019E-03	8.077359E-13	1
2	.9921192	7.880691E-03	1.2781E-12	.999
2.1	.990099	9.900998E-03	2.021526E-12	1
2.2	.9875673	1.243274E-02	3.195709E-12	1
2.3	.9843983	1.560167E-02	5.048603E-12	1
2.4	.9804377	1.956231E-02	7.969303E-12	1
2.5	.9754966	2.450336E-02	1.256683E-11	1
2.6	.9693466	3.065341E-02	1.97915E-11	1
2.7	.9617135	.0382865	3.112044E-11	1
2.8	.9522734	4.772667E-02	4.883833E-11	1
2.9	.9406491	.0593509	7.645874E-11	1
2.99	.9264124	.0735875	1.193449E-10	.999
3.09	.9090911	9.090899E-02	1.856121E-10	1
3.19	.8881844	.1118156	2.874101E-10	1
3.29	.8631933	.1368067	4.42697E-10	1
3.39	.8336628	.1663372	6.776239E-10	1
3.49	.7992405	.2007595	1.029615E-09	1
3.59	.7597473	.2402527	1.551199E-09	1
3.69	.7152533	.2847467	2.314502E-09	.999
3.79	.6661401	.3338599	3.416355E-09	1
3.89	.6131375	.3868626	4.983743E-09	1
3.99	.5573126	.4426874	7.179525E-09	1
4.09	.5000009	.4999992	1.020864E-08	1
4.19	.4426893	.5573108	1.432505E-08	1
4.29	.3868641	.613136	1.984062E-08	1
4.39	.3338614	.6661386	2.713709E-08	1
4.49	.2847481	.7152518	3.668235E-08	1
4.59	.2402539	.759746	4.905311E-08	.999
4.69	.2007607	.7992392	6.496434E-08	.999

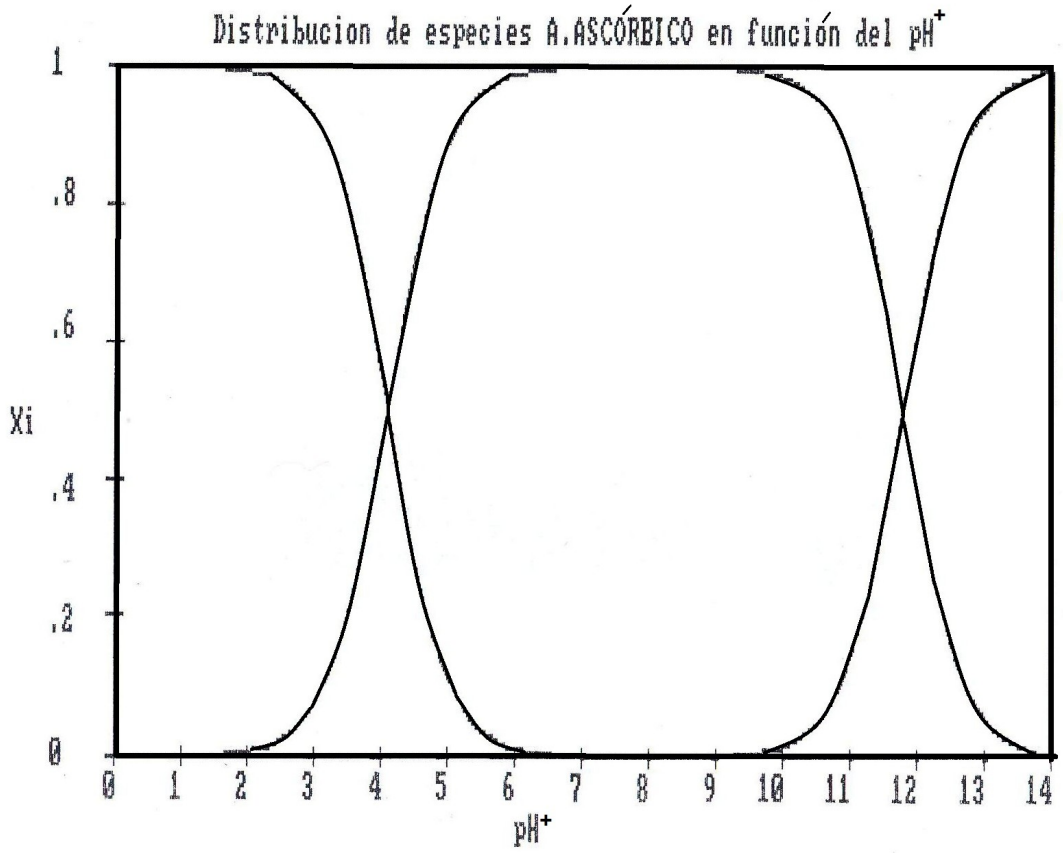
Distribución de especies predominantes
A.ASCORBICO en función del pH^+

pH^+	H 2 L	H L	L	SUMA
4.79	.1663382	.8336618	8.530766E-08	1
4.89	.1368075	.8631924	1.112001E-07	1
4.99	.1118163	.8881836	1.440458E-07	1
5.09	9.090948E-02	.9090904	1.856116E-07	1
5.19	7.358793E-02	.9264119	2.381233E-07	1
5.29	5.935122E-02	.9406484	3.043864E-07	.999
5.39	4.772698E-02	.9522726	3.879348E-07	.999
5.49	3.828675E-02	.9617128	4.93222E-07	1
5.59	3.065362E-02	.9693458	6.258582E-07	1
5.69	.0245035	.9754958	7.929081E-07	1
5.79	1.956242E-02	.9804366	1.003267E-06	1
5.89	1.560175E-02	.9843969	1.268141E-06	.999
5.99	1.243281E-02	.9875655	1.601632E-06	.999
6.09	9.901043E-03	.9900969	2.021504E-06	.999
6.19	7.880718E-03	.9921168	2.550116E-06	1
6.29	6.270042E-03	.9937268	3.215613E-06	1
6.39	4.986902E-03	.9950091	4.053436E-06	1
6.49	3.965299E-03	.9960296	5.10821E-06	1
6.59	3.152315E-03	.9968412	6.436098E-06	1
6.69	2.505595E-03	.9974863	8.107803E-06	1
6.79	1.991289E-03	.9979984	1.021235E-05	.999
6.89	1.58238E-03	.9984048	1.286183E-05	1
6.99	1.257334E-03	.9987265	1.61973E-05	1
7.09	9.989893E-04	.9989806	2.039639E-05	1
7.19	7.936862E-04	.9991806	2.568262E-05	1
7.29	6.305459E-04	.9993371	3.233758E-05	1
7.39	5.00921E-04	.9994584	4.071556E-05	1
7.49	3.979328E-04	.9995508	5.126255E-05	1
7.59	3.161108E-04	.9996194	6.454018E-05	1
7.69	2.511078E-04	.9996676	8.125522E-05	1
7.79	1.994683E-04	.9996982	1.022973E-04	1
7.89	1.584457E-04	.9997128	1.287864E-04	1
7.99	1.258576E-04	.999712	1.621327E-04	1
8.09	9.997087E-05	.9996959	2.041092E-04	1
8.19	7.940688E-05	.9996637	2.569507E-04	1
8.29	6.307194E-05	.9996134	3.234656E-04	.999
8.39	5.009626E-05	.9995426	4.071905E-04	.999
8.49	3.978907E-05	.9994476	5.125739E-04	1
8.59	3.160163E-05	.9993231	6.452122E-04	.999
8.69	2.5098E-05	.9991627	8.121449E-04	.999
8.79	1.993195E-05	.9989579	1.022221E-03	1
8.89	1.582838E-05	.9986976	1.286565E-03	1
8.99	1.256878E-05	.9983682	1.619156E-03	1
9.09	9.979548E-06	.9979525	2.037554E-03	1
9.19	7.92287E-06	.9974283	2.563782E-03	1
9.29	6.289192E-06	.9967683	3.225475E-03	1
9.39	4.991518E-06	.9959378	4.057252E-03	1
9.5	3.96074E-06	.9948936	5.102431E-03	1
9.60	3.141978E-06	.9935818	6.415112E-03	1

Distribución de especies predominantes
A.ASCORBICO en función del pH^+

pH^+	H 2 L	H L	L	SUMA
9.70	2.491621E-06	.9919348	8.062773E-03	1
9.80	1.975044E-06	.9898687	1.012928E-02	.999
9.90	1.564727E-06	.9872797	1.271868E-02	.999
10	1.238826E-06	.9840394	1.595934E-02	.999
10.1	9.799831E-07	.97999	2.000897E-02	.999
10.2	7.744171E-07	.9749393	2.505996E-02	1
10.3	6.111764E-07	.9686541	.0313452	.999
10.4	4.815642E-07	.9608558	3.914375E-02	1
10.5	3.786823E-07	.951215	4.878458E-02	.999
10.6	2.970454E-07	.9393496	6.065014E-02	1
10.7	2.323037E-07	.9248263	7.517343E-02	1
10.8	1.81002E-07	.9071688	.092831	1
10.9	1.404E-07	.8858755	.1141244	1
11.0	1.083226E-07	.8604493	.1395506	1
11.1	8.304318E-08	.830443	.169557	1
11.2	6.318923E-08	.7955173	.2044826	1
11.3	4.766901E-08	.7555156	.2444843	1
11.4	3.561062E-08	.7105366	.2894634	1
11.5	2.631422E-08	.6609951	.3390049	1
11.6	1.921541E-08	.6076564	.3923437	1
11.7	1.385578E-08	.551619	.4483812	1
11.8	9.861159E-09	.4942387	.5057614	1
11.9	6.925986E-09	.4370098	.5629903	1
12.0	4.801577E-09	.3814108	.6185892	1
12.1	3.287469E-09	.3287543	.6712456	1
12.2	2.224668E-09	.280076	.7199241	1
12.3	1.489472E-09	.236071	.763929	1
12.4	9.87749E-10	.1970868	.8029133	1
12.5	6.495553E-10	.1631653	.8368348	1
12.6	4.240716E-10	.1341071	.8658929	1
12.7	2.751611E-10	.1095466	.8904534	1
12.8	1.776162E-10	8.902156E-02	.9109784	1
12.9	1.14158E-10	7.203106E-02	.9279689	1
13.0	7.311208E-11	5.807675E-02	.9419232	1
13.1	4.668814E-11	4.668962E-02	.9533104	1
13.2	2.97439E-11	3.744651E-02	.9625535	1
13.3	1.891263E-11	2.997555E-02	.9700244	1
13.4	1.200711E-11	2.395815E-02	.9760419	1
13.5	7.613462E-12	1.912484E-02	.9808751	1
13.6	4.82275E-12	1.525141E-02	.9847486	.999
13.7	3.052514E-12	1.215272E-02	.9878472	1
13.8	1.930825E-12	9.677424E-03	.9903226	1
13.9	1.220701E-12	7.70239E-03	.9922976	1
14.0	7.714333E-13	6.127938E-03	.9938721	1

La gráfica siguiente presenta los resultados obtenidos en la modalidad $x_i - \mathrm{pH}^+$ también en formato original):



De la gráfica destacan dos intersecciones de curvas: la primera ($pH^+ \simeq 4.1$) representa sobre el eje de las abscisas el valor de $pH^+ = pK_{a1}$; sobre el eje de las ordenadas corresponde a un valor de $x_i \simeq 0.5$ ($x_{H_2L} \simeq 0.5$, $x_{HL^-} \simeq 0.5$, $x_{L^{2-}} \simeq 1 \times 10^{-8}$; ver tabla de valores). La segunda intersección representa el segundo equilibrio de disociación protónica ($HL^- \rightleftharpoons L^{2-} + H^+$), a un valor de $pH^+ = pK_{a2} \simeq 11.8$. Sobre el eje de las ordenadas corresponde a un valor de $x_i \simeq 0.5$ ($x_{H_2L} \simeq 1 \times 10^{-8}$, $x_{HL^-} \simeq 0.494$, $x_{L^{2-}} \simeq 0.506$; ver tabla de valores). Por otra parte, y a valores de pH^+ menores a 4.1 la especie predominante es H_2L. A valores mayores de pH^+ (por ejemplo, 8.0), la especie preponderante es HL^-; esta especie es minoritaria a pH= 13.0 ($x_{HL^-} = 0.058$), siendo preponderante L^{2-} ($x_{L^{2-}} \simeq 0.942$).

Así, este esquema de estudio y cuyos resultados se plasman tabularmente o en gráficas, permite realizar un estudio en detalle de la naturaleza de las especies químicas que participan en los equilibrios químicos sucesivos en términos de la actividad de la especie química que se intercambia en dichos equilibrios. El estudio aquí realizado y mostrado para un ácido diprótico, es información complementaria valiosa respecto a la influencia cuantitativa que tiene la $a_{H^+(ac)}$ sobre la dinámica de los equilibrios químicos.

En función de los objetivos plasmados en el protocolo presente y de su realización correspondiente, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 5. Computacional. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema ácido diprótico $H_2C_2O_4$

Antecedentes

En los cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio, es común elegir algunos esquemas sencillos de reacciones químicas, para así analizar ciertas definiciones y caracterizaciones termodinámicas en torno a la condición general de equilibrio químico y su expresión a través del parámetro denominado Constante de Equilibrio Químico. En torno a dicha constante, se desarrollan varias de sus expresiones a partir del establecimiento del criterio *condiciones estándar*, en donde se revisa el criterio de idealidad y las desviaciones a dicho estado. Es frecuente revisar también los efectos que tienen la temperatura y/o presión sobre el valor de ΔG y la constante de equilibrio. A través de ejemplos variados se aborda el análisis de composiciones al equilibrio químico a partir del conocimiento de la constante de equilibrio respectiva.
No obstante lo anterior, son dejados de lado otros tópicos básicos; habitualmente son transferidos a cursos de otras asignaturas, perdiéndose el carácter general del Equilibrio Químico y su esencia, que es Fisicoquímica.
En oposición a esta óptica, los autores consideran pertinente mostrar tópicos que son formativos en todas las áreas de la Química e Ingenierías. Mostraremos aquí tan solo un botón. Se refiere a equilibrios químicos de disociación protónica en medio acuoso. Uno de los capítulos de este tema, se refiere al análisis del comportamiento de los equilibrios ante las condiciones impuestas al sistema, como puede ser el pH^+. En este protocolo se abordará un caso particular, el de un ácido diprótico en medio acuoso. Con el esquema de ecuaciones desarrollado anteriormente (Experimento 3), se analizan las composiciones de las especies presentes en disolución acuosa, en función del pH^+

Resultados

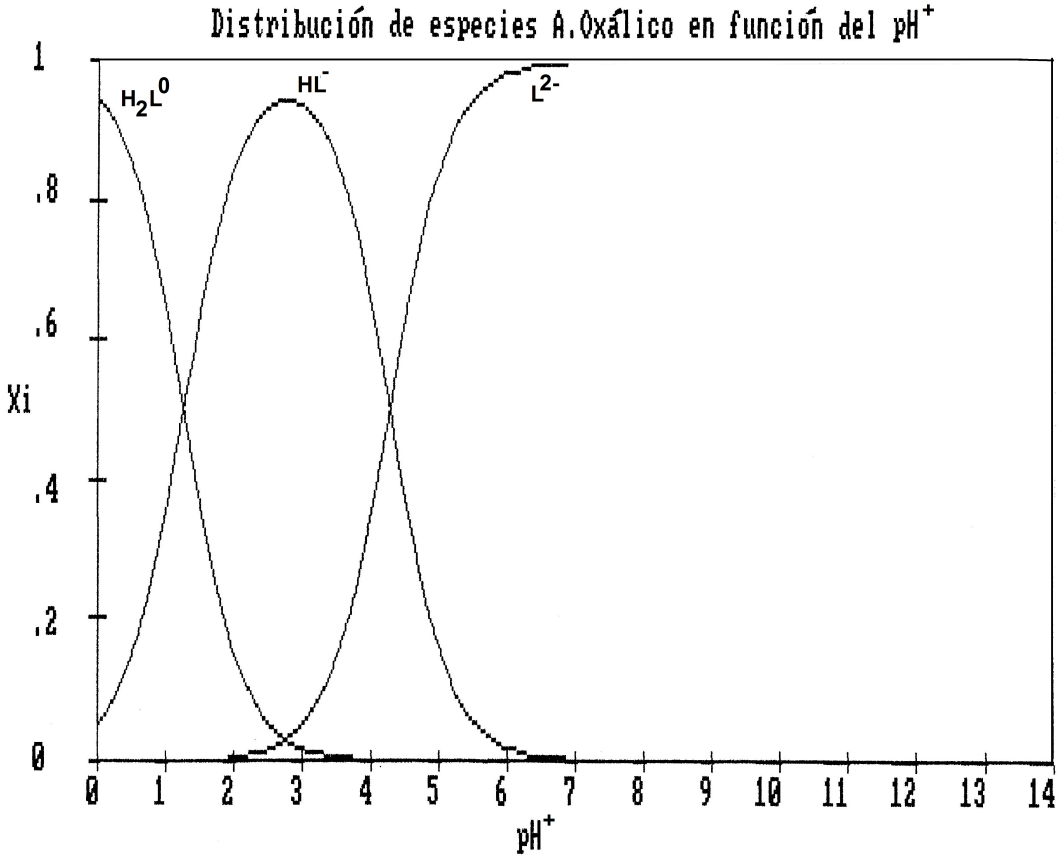
Considérese al ácido oxálico (diprótico) ($H_2C_2O_4$), cuyos equilibrios químicos de disociación protónica sucesiva se muestran a continuación:

a) $H_2C_2O_4^0 = HC_2O_4^{1-} + H^+$; $K_{a1}^0 = 5.6 \times 10^{-2}$

a) $HC_2O_4^{1-} = C_2O_4^{2-} + H^+$; $\quad K_{a2}^0 = 5.42 \times 10^{-5}$

Ahora, el tratamiento computacional, arroja la gráfica $x_i - \text{pH}$ siguiente (en formato original)[1]

[1]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.



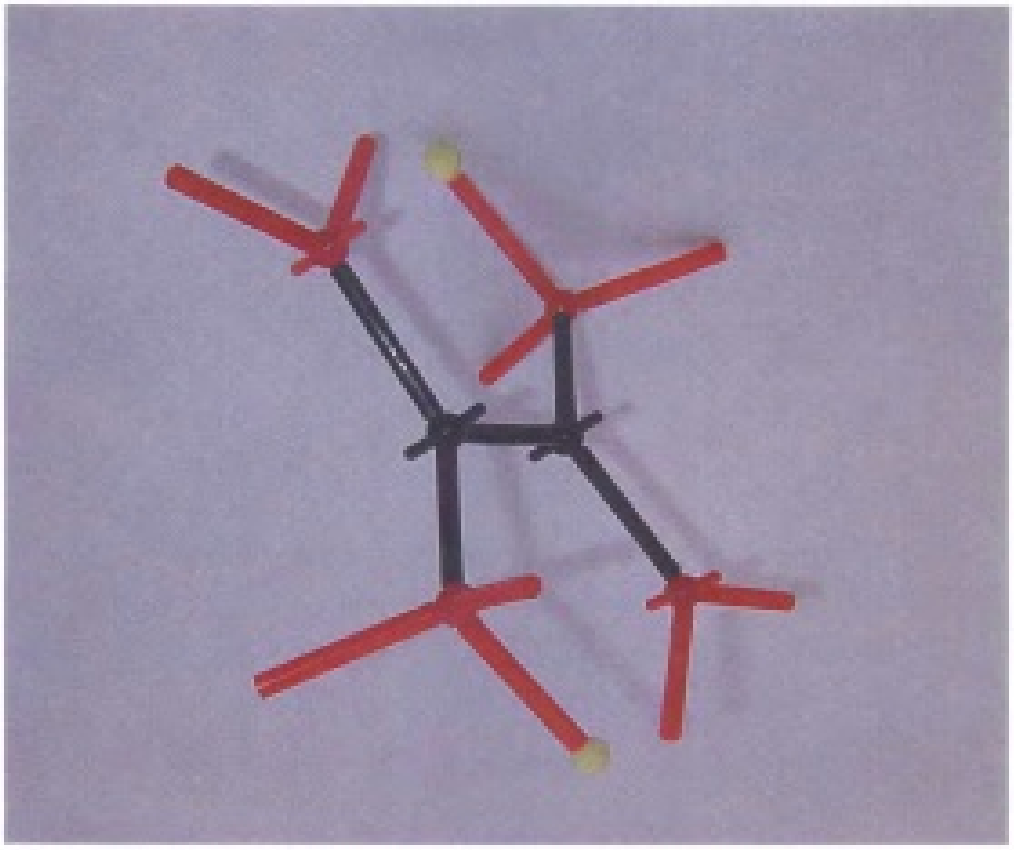
Comentarios

De la gráfica se puede observar, por ejemplo, que:

- Los equilibrios químicos ligante-protón son dependientes del pH^+; aquellos pueden desplazarse en uno u otro sentido ante el nivel de $[H^+]$ en la disolución. Así, $H_2C_2O_4^0$ solo puede ser estabilizado (termodinámicamente) a valores de $pH^+ < pK_{a1}^0$ (1.25); por el contrario, $C_2O_4^{2-}$ es estabilizado a $[H^+]$ por debajo de $10^{-4.26}$.
- Por demás interesante, $HC_2O_4^{1-}$ puede dismutar hacia $H_2C_2O_4^0$ o bien hacia $C_2O_4^{2-}$, según el pH^+ impuesto al sistema.

En otro punto, aquí se ha mostrado el caso de un sistema diprótico. Obviamente, el tratamiento mostrado en los protocolos anteriores se puede extender (por analogía) a sistemas tripróticos, tetrapróticos, o incluso desarrollar el álgebra para un caso general[1]. Con base en lo expuesto aquí, se puede concluir que con una infraestructura accesible hoy día en el ámbito de la programación y cómputo, es factible revisar ciertas facetas de

la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, en especial algunas sobre equilibrios químicos en disolución acuosa. De interés particular en este protocolo ha sido revisar equilibrios químicos de disociación protónica dictados por el valor del pH^+. Aquí, el estudio de un sistema diprótico, con el ejemplo del ácido oxálico, pudiera significar una experiencia formativa para el lector.
Como colofón, en la fotografía anexa se muestra un modelo (no a escala) de $H_2C_2O_4$, en una de sus variantes isoméricas y conformacionales.



En función de los objetivos plasmados en el protocolo presente y de su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 6. Computacional. Cálculos sobre el predominio de especies (en función del pH^+) para los equilibrios de disociación protónica de un ácido triprótico en disolución acuosa

Antecedentes

En el tema de Equilibrio Químico, y en particular respecto a los equilibrios químicos de disociación protónica en disolución acuosa, es común el representarlos en términos de una gráfica de titulación tipo ácido-base. En éstas, se detecta entre otros aspectos y para un ácido triprótico, las zonas asociadas a los equilibrios sucesivos de disociación protónica del ácido.
A este respecto, una representación que permite complementar y profundizar el estudio de dichos equilibrios químicos, es la que resulta de representar a éstos últimos, en función del pH^+. De esta modalidad resulta que se conoce la distribución de especies en función del pH^+. La representación gráfica contiene no solo información cuantitativa valiosa, sino que permite detectar la dinámica misma de los equilibrios químicos.
En este protocolo (computacional) se calculará y construirá la correspondiente gráfica x_i-pH para un ácido triprótico, como lo es el H_3PO_4 en disolución acuosa. Para ello se adoptarán los valores de K_a reportados en la literatura particular, y se empleará un programa de cómputo implementado por los autores[1].

Datos y Resultados

En el protocolo se emplearon los valores siguientes de $K_a(pK_a)$: $7.11 \times 10^{-3}(2.148)$; $6.32 \times 10^{-8}(7.199)$; $7.1 \times 10^{-13}(12.15)$. El rango de pH^+ explorado fue 0-14. La tabla siguiente presenta los resultados obtenidos en la modalidad x_i-pH (columnas sucesivas: pH, x_{H_3L}, $x_{H_2L^-}$, $x_{HL^{2-}}$, $x_{L^{3-}}$ y $\sum_{i=1}^{4} x_i$; la tabla es original de la salida del programa):

[1]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.

Distribución de especies predominantes
H_3PO_4 en función del pH^+
K1 = 7.11E-3 K2 = 6.32E-8 K3 = 7.1E-13

pH^+	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
0	.9929402	7.059806E-03	4.461797E-10	3.167876E-22	1
.1	.9911285	8.871552E-03	7.05857E-10	6.309211E-22	1
.2	.988857	1.114303E-02	1.116144E-09	1.255968E-21	1
.3	.9860122	1.398788E-02	1.76388E-09	2.498777E-21	1
.4	.9824539	1.754615E-02	2.785473E-09	4.967722E-21	1
.5	.9780106	2.198939E-02	4.394711E-09	9.867081E-21	1
.6	.9724738	2.752628E-02	6.925715E-09	1.957596E-20	1
.700	.9655918	.0344083	1.089884E-08	3.878276E-20	1
.800	.9570651	4.293497E-02	1.712097E-08	7.669848E-20	1
.900	.9465424	5.345765E-02	2.683656E-08	1.51351E-19	1
1	.9336196	6.638038E-02	4.195242E-08	2.978622E-19	1
1.1	.917844	8.215588E-02	6.536659E-08	5.84271E-19	.999
1.2	.8987261	.1012738	1.014412E-07	1.141492E-18	1
1.3	.8757614	.1242384	1.566654E-07	2.219379E-18	1
1.4	.8484675	.1515323	2.405595E-07	4.290235E-18	1
1.5	.8164341	.1835655	3.668668E-07	8.236962E-18	.999
1.6	.7793898	.2206097	5.550627E-07	1.568919E-17	1
1.7	.7372752	.2627239	8.321794E-07	2.961254E-17	.999
1.8	.6903156	.3096831	1.234909E-06	5.532142E-17	.999
1.9	.6390714	.3609269	1.81191E-06	1.021869E-16	1
2	.5844518	.4155455	2.626249E-06	1.864638E-16	.999
2.1	.5276757	.4723206	3.757976E-06	3.35902E-16	1
2.2	.4701744	.5298203	5.306959E-06	5.971784E-16	.999
2.3	.413454	.5865388	7.396286E-06	1.047785E-15	1
2.4	.3589402	.6410496	1.017674E-05	1.814959E-15	.999
2.5	.3078417	.6921445	1.383291E-05	3.105786E-15	1
2.6	.261055	.7389264	1.859165E-05	5.255037E-15	.999
2.7	.2191276	.7808478	2.473336E-05	8.801186E-15	1
2.8	.1822729	.8176946	3.260675E-05	1.460714E-14	1
2.9	.1504223	.8495351	4.264792E-05	2.405225E-14	1
2.99	.1232979	.8766468	5.5404E-05	3.933678E-14	1
3.09	.1004858	.8994427	7.156321E-05	6.396574E-14	1
3.19	.0815016	.9184064	9.199222E-05	1.035163E-13	.999
3.29	6.584115E-02	.9340411	1.177829E-04	1.668551E-13	1
3.39	.0530158	.9468339	1.503107E-04	2.680693E-13	1
3.49	4.257455E-02	.9572341	1.913083E-04	4.295272E-13	1
3.59	3.411517E-02	.9656419	2.429585E-04	6.867354E-13	1
3.69	2.728842E-02	.9724036	3.080081E-04	1.096022E-12	1
3.79	2.179656E-02	.9778135	3.899164E-04	1.746741E-12	1
3.89	1.738982E-02	.9821171	4.930364E-04	2.780584E-12	1
3.99	1.386104E-02	.9855161	6.228435E-04	4.422171E-12	1
4.09	1.103991E-02	.9881738	7.862285E-04	7.027576E-12	1
4.19	8.787476E-03	.9902207	9.918531E-04	1.116102E-11	1
4.29	6.990982E-03	.9917584	1.250608E-03	1.771649E-11	1
4.39	5.559326E-03	.9928645	1.576178E-03	2.811008E-11	1
4.49	4.419183E-03	.9935951	1.985749E-03	4.458417E-11	1
4.59	3.511669E-03	.9939874	2.500896E-03	7.068901E-11	.999
4.69	2.789625E-03	.9940618	3.148679E-03	1.12043E-10	1

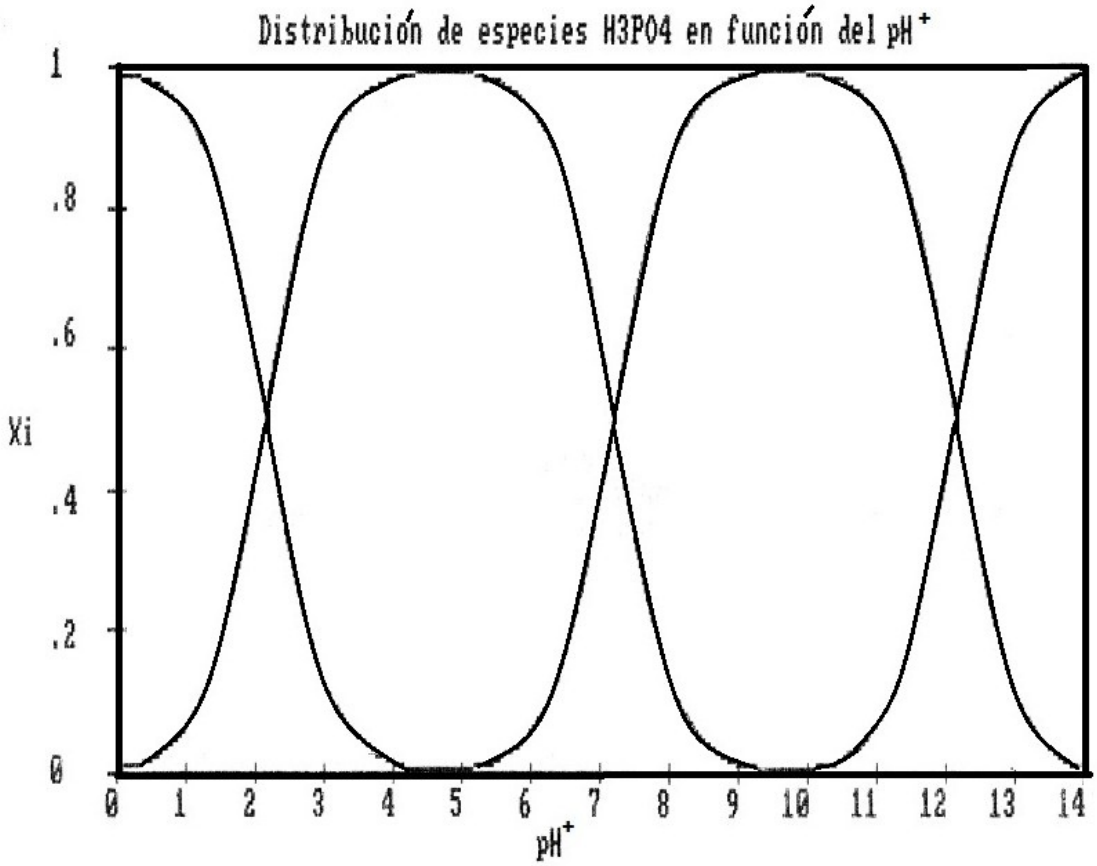
Distribución de especies predominantes
H_3PO_4 en función del pH^+

pH^+	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
4.79	2.215343E-03	.9938217	3.962994E-03	1.775332E-10	1
4.89	1.758708E-03	.9932551	4.986264E-03	2.812102E-10	1
4.99	1.395694E-03	.9923328	6.271509E-03	4.452747E-10	1
5.09	1.107158E-03	.991008	7.884824E-03	7.047712E-10	.999
5.19	8.778557E-04	.9892138	9.908424E-03	1.114963E-09	1
5.29	6.956463E-04	.9868601	1.244429E-02	1.762894E-09	1
5.39	5.508758E-04	.9838308	1.561833E-02	2.785416E-09	1
5.49	4.358633E-04	.9799788	1.958531E-02	4.397295E-09	1
5.59	3.445023E-04	.9751212	2.453424E-02	6.934702E-09	1
5.69	2.719395E-04	.9690341	3.069398E-02	1.092217E-08	1
5.79	2.143182E-04	.9614469	3.833884E-02	1.71749E-08	1
5.89	1.685729E-04	.952038	4.779343E-02	2.695401E-08	1
5.99	1.322701E-04	.9404328	5.943486E-02	4.219841E-08	.999
6.09	1.034762E-04	.9262044	7.369203E-02	6.586815E-08	1
6.19	8.065677E-05	.9088816	9.103767E-02	1.024416E-07	1
6.29	6.25936E-05	.8879651	.111972	1.586222E-07	.999
6.39	4.831964E-05	.8629572	.1369942	2.443187E-07	1
6.49	3.706718E-05	.8334035	.1665592	3.739582E-07	1
6.59	2.82264E-05	.7989534	.2010179	5.681847E-07	1
6.69	2.131191E-05	.7594304	.2405476	8.559634E-07	1
6.79	1.593617E-05	.7149061	.2850766	1.277072E-06	.999
6.89	1.178843E-05	.6657653	.3342211	1.884898E-06	1
6.99	8.618091E-06	.6127405	.3872482	2.749436E-06	1
7.09	6.221746E-06	.5569009	.443089	3.960458E-06	1
7.19	4.43348E-06	.4995851	.500405	5.630863E-06	1
7.29	3.117679E-06	.4422789	.5577101	7.900636E-06	1
7.39	2.163963E-06	.3864691	.6135179	1.09416E-05	1
7.49	1.483266E-06	.3334906	.666493	1.496404E-05	1
7.59	1.004792E-06	.2844073	.7155714	2.022584E-05	.999
7.69	6.733652E-07	.2399472	.7600251	2.704467E-05	1
7.79	4.469179E-07	.2004898	.799474	3.581439E-05	1
7.89	2.941117E-07	.1661026	.8338501	4.702631E-05	1
7.99	1.921328E-07	.1366049	.8633336	6.129602E-05	1
8.09	1.247306E-07	.1116443	.8882762	7.939638E-05	1
8.19	8.054706E-08	9.076427E-02	.9091333	1.023014E-04	.999
8.29	5.17871E-08	.0734661	.9264026	1.312363E-04	.999
8.39	3.317558E-08	5.924942E-02	.9405828	1.677457E-04	1
8.49	2.118965E-08	4.764195E-02	.9521442	2.137752E-04	1
8.59	1.35013E-08	3.821568E-02	.9615125	2.717751E-04	1
8.69	8.585596E-09	3.059406E-02	.9690611	3.448312E-04	.999
8.79	5.450954E-09	.0244534	.9751098	4.368266E-04	1
8.89	3.456309E-09	1.951999E-02	.9799274	5.526493E-04	1
8.99	2.189258E-09	1.556553E-02	.9837361	6.984486E-04	1
9.09	1.385505E-09	1.240157E-02	.9867164	8.819614E-04	1
9.19	8.762285E-10	9.873838E-03	.9890132	1.112909E-03	1
9.29	5.538276E-10	7.856758E-03	.9907398	1.403515E-03	1
9.39	3.498794E-10	6.248667E-03	.9919822	1.769138E-03	.999
9.5	2.20941E-10	4.967593E-03	.9928032	2.22906E-03	.999
9.60	1.394662E-10	3.947653E-03	.9932448	2.807469E-03	.999

Distribución de especies predominantes
H_3PO_4 en función del pH^+

pH^+	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
9.70	8.800443E-11	3.135994E-03	.9933294	3.534701E-03	1
9.80	5.551216E-11	2.490338E-03	.9930609	4.448718E-03	1
9.90	3.500328E-11	1.976878E-03	.9924261	5.597034E-03	1
10	2.20625E-11	1.568651E-03	.9913924	7.038921E-03	1
10.1	1.38996E-11	1.244156E-03	.9899076	8.848219E-03	.999
10.2	8.752259E-12	9.862618E-04	.9878972	1.111661E-02	1
10.3	5.507577E-12	7.813259E-04	.9852611	1.395763E-02	1
10.4	3.463057E-12	6.184906E-04	.9818703	1.751122E-02	1
10.5	2.175458E-12	4.891295E-04	.9775623	2.194858E-02	1
10.6	1.364997E-12	3.863718E-04	.9721354	2.747827E-02	1
10.7	8.552393E-13	3.047623E-04	.9653439	3.435139E-02	1
10.8	5.348937E-13	2.399616E-04	.9568928	4.286731E-02	1
10.9	3.338052E-13	1.885247E-04	.9464344	5.337702E-02	1
11.0	2.077529E-13	1.477144E-04	.933568	6.628426E-02	.999
11.1	1.288756E-13	1.153575E-04	.9178433	8.204131E-02	.999
11.2	7.962513E-14	8.972762E-05	.8987722	.101138	.999
11.3	4.895869E-14	6.94555E-05	.8758522	.1240785	1
11.4	2.992977E-14	5.345396E-05	.8486013	.1513453	1
11.5	1.817241E-14	4.08592E-05	.8166095	.1833497	1
11.6	1.09464E-14	3.098483E-05	.7796048	.2203643	1
11.7	6.533954E-15	2.328378E-05	.737528	.2624489	1
11.8	3.860321E-15	1.731816E-05	.6906013	.3093815	1
11.9	2.255051E-15	1.273607E-05	.6393841	.3606032	1
12.0	1.301342E-15	9.252735E-06	.5847849	.4152059	1
12.1	7.413851E-16	6.636257E-06	.5280195	.4719739	.999
12.2	4.168405E-16	4.697318E-06	.4705193	.529476	1
12.3	2.312995E-16	3.281364E-06	.4137914	.5862054	1
12.4	1.267074E-16	2.262989E-06	.3592612	.6407365	1
12.5	6.857058E-17	1.541768E-06	.3081396	.6918588	.999
12.6	3.669194E-17	1.03861E-06	.2613256	.7386735	1
12.7	1.943412E-17	6.925424E-07	.219369	.7806303	.999
12.8	1.020031E-17	4.576099E-07	.1824841	.8175155	1
12.9	0	2.999906E-07	.1506046	.8493951	1
13.0	0	1.953321E-07	.1234535	.8765462	1
13.1	0	1.264567E-07	.1006172	.8993826	.999
13.2	0	8.147496E-08	.0816121	.9183878	1
13.3	0	5.228441E-08	6.593324E-02	.9340667	1
13.4	0	3.344279E-08	5.309264E-02	.9469073	.999
13.5	0	2.133386E-08	4.263852E-02	.9573614	1
13.6	0	1.357987E-08	3.416865E-02	.9658313	1
13.7	0	8.628931E-09	2.733316E-02	.9726669	1
13.8	0	5.475249E-09	2.183421E-02	.9781658	.999
13.9	0	3.470239E-09	1.742178E-02	.9825782	1
14.0	0	2.19745E-09	1.388839E-02	.9861116	1

Los resultados contenidos en la tabla son mostrados en la gráfica siguiente (también en formato original):



En la gráfica se detectan tres intersecciones de curvas: ellas representan (en el eje de las abscisas los valores de pKa respectivos (pH=2.15, 7.2 y 12.15). Las curvas representan especies químicas cuyo estado de protonación cambia según el valor del pH^+. Así, y a $pH^+ \simeq 1$, $x_{H_3L} \simeq 0.934$ y $x_{H_2L^-} \simeq 0.066$; a $pH^+ \simeq 3$, $x_{H_3L} \simeq 0.123$ y $x_{H_2L^-} \simeq 0.877$; a $pH^+ \simeq 6$, $x_{H_2L^-} \simeq 0.940$ y $x_{HL^{2-}} \simeq 0.059$; a $pH^+ \simeq 8$, $x_{H_2L^-} \simeq 0.137$ y $x_{HL^{2-}} \simeq 0.863$; a $pH^+ \simeq 11$, $x_{HL^{2-}} \simeq 0.933$ y $x_{L^{3-}} \simeq 0.066$; por último y para $pH^+ \simeq 13$, $x_{HL^{2-}} \simeq 0.123$ y $x_{L^{3-}} \simeq 0.876$.

De esta forma, no solo se tiene una descripción cuantitativa precisa de la naturaleza de las especies químicas en función del pH^+ ($a_{H^+(ac)}$), sino una imagen global de la dinámica de los equilibrios químicos, en función de la "partícula"que se intercambia en ellos, y que es el $H^+_{(ac)}$.

Con los valores de las constantes de equilibrio químico y con un programa de cómputo, es posible obtener información cuantitativa complementaria muy valiosa sobre la conducta de las especies químicas participantes en equilibrios químicos sucesivos, en función del $-\log a_{H^+(ac)}$.

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización correspondiente, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 7. Computacional. Cálculos sobre el predominio de especies (en función del pH^+) para los equilibrios de disociación protónica de un heterociclo tetraprótico en disolución acuosa

Antecedentes

En el tema de Equilibrio Químico, y en particular en lo concerniente a los equilibrios químicos de disociación protónica en disolución acuosa, es común el representarlos gráficamente (a partir de los datos experimentales de reacciones de titulación ácido-base) en modalidades tales como por ejemplo, pH^+ en función del titulante. No obstante y a medida que el número de equilibrios de disociación protónica va en aumento, la complejidad de tales gráficas también lo hace.
En particular, y para este tipo de sistemas (politrópicos), es casi obligado el tratar algebraicamente a las ecuaciones varias de los equilibrios químicos, y expresar la conducta de todas las especies químicas, en función del pH ($\equiv -\log a_{H^+(ac)}$). Así se puede construir posteriormente una gráfica tipo x_i-pH, donde x_i es la fracción molar de cualquier especie, a un pH dado. Estas representaciones se conocen como diagramas de predominio de especies en función del pH. Contienen información cuantitativa complementaria valiosa, como es por ejemplo, comprender la naturaleza dinámica de los equilibrios químicos, en función de la "partícula"que se intercambia en ellos, en este caso, $H^+_{(ac)}$.
En el protocolo (computacional) presente, se calculará y construirá la gráfica correspondiente x_i-pH para un heterociclo tipo purínico, como lo es la 6-oxopurina, que es un sistema tetraprótico en disolución acuosa. Para ello se emplearán los valores de K_a reportados en la literatura especializada, y se empleará un programa de cómputo implementado por los autores[1].

Datos y Resultados

En el protocolo presente se emplearon los valores siguientes de pK_a: -3.45; 1.98; 9.81 y 12.1. El rango de pH^+ explorado fue de (-10) a $(+14)$. La tabla siguiente presenta los resultados del cálculo efectuado. Las columnas sucesivas son: pH, $x_{H_4L^{2+}}$, $x_{H_3L^{1+}}$, $x_{H_2L^0}$, $x_{HL^{1-}}$, $x_{L^{2-}}$ y $\sum_{i=1}^{5} x_i$; la tabla es original de la salida del programa):

[1] programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.

Distribución de especies predominantes
6-OXOPURINA en función del pH^+
K1 = 1E 3.45 K2 = 1E-1.98 K3 = 1E-9.810001 K4 = 1E-12.1

pH^+	H 4 L	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
-6	.9971895	2.810461E-03	2.942913E-11	4.55803E-27	0	1
-5.9	.9964644	3.535586E-03	4.660806E-11	9.087832E-27	0	1
-5.8	.995553	4.446969E-03	7.380129E-11	1.811605E-26	0	1
-5.70	.9944081	5.591966E-03	1.168327E-10	3.610475E-26	0	1
-5.60	.9929703	7.029683E-03	1.848993E-10	7.193406E-26	0	1
-5.50	.9911662	8.833771E-03	2.925135E-10	1.432668E-25	0	1
-5.40	.9889044	1.109567E-02	4.625439E-10	2.852017E-25	0	1
-5.30	.9860714	1.392859E-02	7.309811E-10	5.674201E-25	0	1
-5.20	.982528	1.747206E-02	1.154365E-09	1.128085E-24	0	1
-5.10	.9781031	2.189696E-02	1.821307E-09	2.240692E-24	0	1
-5.00	.9725888	.0274112	2.870298E-09	4.445551E-24	0	1
-4.90	.9657345	3.426547E-02	4.517059E-09	8.807538E-24	0	.999
-4.80	.9572417	4.275831E-02	7.096095E-09	1.741879E-23	0	1
-4.70	.9467599	5.324004E-02	1.112338E-08	3.43744E-23	0	1
-4.60	.9338862	6.611388E-02	1.738967E-08	6.765342E-23	0	1
-4.50	.9181685	8.183157E-02	2.709689E-08	1.327143E-22	3.333618E-39	1
-4.40	.8991176	.1008823	4.205458E-08	2.593054E-22	8.199919E-39	1
-4.30	.8762296	.1237703	6.495538E-08	5.042124E-22	2.007297E-38	.999
-4.20	.8490209	.150979	9.975043E-08	9.747938E-22	4.885517E-38	1
-4.10	.8170794	.1829204	1.52146E-07	1.871795E-21	1.181016E-37	1
-4.00	.7801301	.2198696	2.302309E-07	3.565837E-21	2.832431E-37	.999
-3.90	.7381097	.2618901	3.452369E-07	6.73155E-21	6.731515E-37	1
-3.80	.691237	.3087625	5.124156E-07	1.257824E-20	1.583497E-36	1
-3.70	.6400658	.3599334	7.520035E-07	2.323899E-20	3.683108E-36	1
-3.60	.5854993	.4144996	1.09024E-06	4.2415E-20	8.462853E-36	.999
-3.50	.5287513	.4712472	1.560437E-06	7.642638E-20	1.919731E-35	1
-3.40	.4712498	.528748	2.204176E-06	1.359076E-19	4.297746E-35	1
-3.30	.4145017	.5854953	3.072703E-06	2.38516E-19	9.495421E-35	1
-3.20	.3599349	.6400608	4.228815E-06	4.132527E-19	2.071155E-34	1
-3.10	.3087635	.6912308	5.749371E-06	7.073221E-19	4.462868E-34	1
-3.00	.2618903	.738102	7.728825E-06	1.197045E-18	9.50839E-34	1
-2.90	.2198694	.7801204	1.028392E-05	2.005189E-18	2.005173E-33	1
-2.80	.1829198	.8170667	1.355983E-05	3.328518E-18	4.190322E-33	1
-2.70	.1509779	.8490044	1.773808E-05	5.481548E-18	8.687594E-33	1
-2.60	.1237687	.8762083	2.304645E-05	8.966035E-18	1.788943E-32	1
-2.50	.1008804	.8990899	2.977143E-05	1.458129E-17	3.662621E-32	1
-2.40	8.182933E-02	.9181324	3.827381E-05	2.359923E-17	7.462663E-32	.999
-2.30	6.611135E-02	.9338397	4.90082E-05	3.804214E-17	1.514471E-31	1
-2.20	5.323734E-02	.9467001	6.25473E-05	6.112297E-17	3.063375E-31	.999
-2.10	4.275537E-02	.9571649	7.961281E-05	9.794425E-17	6.179805E-31	.999
-2.00	3.426238E-02	.9656365	1.011137E-04	1.566051E-16	1.243947E-30	.999
-1.90	.027408	.9724638	1.281946E-04	2.499571E-16	2.499546E-30	1
-1.80	2.189364E-02	.9779441	1.622969E-04	3.983878E-16	5.015356E-30	1
-1.70	1.746866E-02	.9823261	2.052352E-04	6.342315E-16	1.005179E-29	.999
-1.60	1.392514E-02	.9858156	2.592937E-04	1.00876E-15	2.012721E-29	1
-1.50	1.109216E-02	.9885805	3.273469E-04	1.603261E-15	4.02717E-29	1
-1.40	8.830208E-03	.9907568	4.130126E-04	2.546592E-15	8.052953E-29	1
-1.30	7.026092E-03	.9924531	5.208423E-04	4.042986E-15	1.609526E-28	.999

Distribución de especies predominantes
6-OXOPURINA en función del pH^+

pH^+	H 4 L	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
-1.20	5.588344E-03	.9937551	6.56562E-04	6.416111E-15	3.215643E-28	1
-1.10	4.443331E-03	.9947293	8.273728E-04	1.017882E-14	6.422338E-28	1
-1.00	3.531934E-03	.9954258	1.04233E-03	1.614364E-14	1.282323E-27	1
-.900	2.806796E-03	.9958804	1.312815E-03	2.559763E-14	2.559739E-27	.999
-.800	2.230047E-03	.9961168	1.653129E-03	4.057914E-14	5.108563E-27	1
-.700	1.771443E-03	.9961474	2.08123E-03	6.43156E-14	1.019324E-26	1
-.600	1.406862E-03	.9959734	2.619655E-03	1.019155E-13	2.033463E-26	.999
-.500	1.117076E-03	.9955862	3.296669E-03	1.614624E-13	4.055716E-26	1
-.400	8.867715E-04	.9949656	4.147673E-03	2.557412E-13	8.087171E-26	1
-.300	7.0376E-04	.9940792	5.21696E-03	4.049614E-13	1.612166E-25	.999
-.200	5.583432E-04	.9928818	6.559852E-03	6.410475E-13	3.212819E-25	1
-.1	4.42803E-04	.9913119	8.245371E-03	1.014401E-12	6.400433E-25	1
0	3.510135E-04	.9892899	1.035913E-02	1.604439E-12	1.27445E-24	1
.1	2.78094E-04	.9867145	1.300743E-02	2.536245E-12	2.536242E-24	1
.2	2.20169E-04	.9834584	1.632135E-02	4.006413E-12	5.043769E-24	1
.3	1.741583E-04	.9793641	2.046181E-02	6.3233E-12	1.002174E-23	1
.4	1.376147E-04	.9742373	2.562505E-02	9.969292E-12	1.989133E-23	1
.5	1.085938E-04	.9678431	3.204829E-02	1.569656E-11	3.942794E-23	.999
.6	8.555114E-05	.9598991	4.001525E-02	2.467318E-11	7.802337E-23	.999
.700	6.725999E-05	.9500723	4.986049E-02	3.870404E-11	1.540834E-22	1
.800	5.274627E-05	.9379758	6.197145E-02	6.056076E-11	3.035225E-22	1
.900	4.123662E-05	.9231726	7.678615E-02	9.446754E-11	5.960493E-22	1
1	3.211713E-05	.9051836	9.478437E-02	1.468035E-10	1.166101E-21	1
1.1	2.490059E-05	.8835063	.1164688	2.27096E-10	2.270958E-21	1
1.2	1.920032E-05	.8576468	.142334	3.493883E-10	4.398535E-21	1
1.3	1.470932E-05	.8271658	.1728195	5.340631E-10	8.464322E-21	1
1.4	1.118362E-05	.7917399	.2082489	8.101821E-10	1.616525E-20	1
1.5	8.428987E-06	.7512344	.2487572	1.21836E-09	3.06038E-20	.999
1.6	6.290242E-06	.7057768	.2942169	1.814126E-09	5.736768E-20	1
1.7	4.64283E-06	.6558173	.344178	2.671672E-09	1.063611E-19	1
1.8	3.386172E-06	.602156	.3978406	3.887845E-09	1.948537E-19	1
1.9	2.438537E-06	.5459205	.4540771	5.586366E-09	3.524756E-19	1
2	1.733221E-06	.4884882	.5115102	7.922352E-09	6.292944E-19	1
2.1	1.215732E-06	.4313581	.5686407	1.10876E-08	1.108759E-18	1
2.2	8.417549E-07	.375998	.6240012	1.53174E-08	1.928344E-18	1
2.3	5.756263E-07	.3236982	.6763012	2.089969E-08	3.312372E-18	1
2.4	3.891003E-07	.2754617	.724538	2.818777E-08	5.624191E-18	1
2.5	2.602504E-07	.2319481	.7680516	3.761748E-08	9.449065E-18	1
2.6	1.724329E-07	.1934726	.8065271	4.972997E-08	1.572596E-17	1
2.7	1.133064E-07	.1600494	.8399504	6.520081E-08	2.595686E-17	.999
2.8	7.392508E-08	.1314592	.8685406	8.487683E-08	4.253907E-17	.999
2.9	4.79397E-08	.1073235	.8926764	1.09823E-07	6.929344E-17	.999
2.99	3.093067E-08	8.717431E-02	.9128255	1.413796E-07	1.123015E-16	1
3.09	1.987224E-08	7.050921E-02	.9294906	1.812358E-07	1.812352E-16	1
3.19	1.272305E-08	5.683162E-02	.9431682	2.315197E-07	2.914651E-16	1
3.29	8.122646E-09	4.567687E-02	.9543228	2.94913E-07	4.67404E-16	.999
3.39	5.173649E-09	3.662652E-02	.9633731	3.747944E-07	7.478103E-16	.999
3.49	3.289135E-09	2.931433E-02	.9706852	4.754191E-07	1.194193E-15	1
3.59	2.087887E-09	2.342641E-02	.976573	6.021481E-07	1.904153E-15	1

Distribución de especies predominantes
6-OXOPURINA en función del pH+

pH+	H 4 L	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
3.69	1.323748E-09	1.869837E-02	.9813009	7.617289E-07	3.032484E-15	1
3.79	8.384532E-10	1.490998E-02	.985089	9.626615E-07	4.824713E-15	.999
3.89	5.30655E-10	1.187984E-02	.9881189	1.215647E-06	7.670181E-15	1
3.99	3.356414E-10	9.459614E-03	.9905389	1.534156E-06	1.218616E-14	1
4.09	2.121879E-10	7.52868E-03	.9924693	1.935152E-06	1.935143E-14	.999
4.19	1.340891E-10	5.989516E-03	.994008	2.439989E-06	3.071747E-14	.999
4.29	8.470888E-11	4.763508E-03	.9952335	3.07555E-06	4.874391E-14	1
4.39	5.350003E-11	3.787495E-03	.9962086	3.875683E-06	7.732964E-14	1
4.49	3.378258E-11	3.01086E-03	.9969842	4.88299E-06	1.226544E-13	1
4.59	2.132856E-11	2.393091E-03	.9976008	6.15112E-06	1.945143E-13	1
4.69	1.346401E-11	1.901832E-03	.9980904	7.747605E-06	3.084359E-13	.999
4.79	8.498524E-12	1.511267E-03	.998479	9.757452E-06	4.89028E-13	1
4.89	5.363871E-12	1.200813E-03	.9987869	1.228768E-05	7.752946E-13	.999
4.99	3.385196E-12	9.540721E-04	.9990305	1.547305E-05	1.22906E-12	1
5.09	2.136323E-12	7.579918E-04	.9992224	1.948317E-05	1.948305E-12	.999
5.19	1.348135E-12	6.021858E-04	.9993732	2.453154E-05	3.088315E-12	1
5.29	8.507148E-13	4.783892E-04	.9994907	3.088702E-05	4.895228E-12	.999
5.39	5.368142E-13	3.800327E-04	.999581	3.888792E-05	7.759101E-12	.999
5.49	3.387306E-13	3.018916E-04	.9996492	4.896029E-05	1.229816E-11	1
5.59	2.13735E-13	2.398128E-04	.9996986	6.164042E-05	1.949225E-11	1
5.69	1.34862E-13	1.904963E-04	.9997319	7.760333E-05	3.08942E-11	1
5.79	8.509396E-14	1.513196E-04	.999751	9.769856E-05	4.896484E-11	1
5.89	5.369093E-14	1.201981E-04	.9997568	1.22996E-04	7.760455E-11	1
5.99	3.387652E-14	9.547617E-05	.9997498	1.548415E-04	1.229938E-10	1
6.09	2.137418E-14	7.583784E-05	.9997292	1.9493E-04	1.949282E-10	1
6.19	1.348571E-14	6.0238E-05	.9996944	2.453939E-04	3.089299E-10	1
6.29	8.508492E-15	4.784635E-05	.9996432	3.089165E-04	4.895949E-10	1
6.39	5.368129E-15	3.800307E-05	.9995731	3.888752E-04	7.758998E-10	1
6.49	3.386743E-15	3.01841E-05	.9994803	4.895196E-04	1.229605E-09	1
6.59	2.136631E-15	2.397318E-05	.9993599	6.161945E-04	1.948559E-09	1
6.69	1.347917E-15	1.903965E-05	.9992054	7.756223E-04	3.087775E-09	1
6.79	8.503123E-16	1.512077E-05	.9990086	9.762575E-04	4.892822E-09	1
6.89	5.363765E-16	1.200785E-05	.9987592	1.228729E-03	7.752669E-09	1
6.99	3.383236E-16	9.53516E-06	.998444	1.546391E-03	1.228329E-08	.999
7.09	2.133826E-16	7.571028E-06	.9980464	1.946016E-03	1.945996E-08	1
7.19	1.345683E-16	6.010875E-06	.9975453	2.448654E-03	3.082633E-08	1
7.29	8.485311E-17	4.771586E-06	.9969144	3.080724E-03	4.882558E-08	.999
7.39	5.349603E-17	3.787187E-06	.9961208	3.875316E-03	7.732179E-08	1
7.49	3.371997E-17	3.005259E-06	.9951231	4.873842E-03	1.224238E-07	1
7.59	2.124904E-17	2.384154E-06	.9938694	6.128076E-03	1.937844E-07	1
7.69	1.338599E-17	1.890801E-06	.9922953	7.702574E-03	3.066413E-07	1
7.79	8.429196E-18	1.498928E-06	.9903204	9.677659E-03	4.850256E-07	1
7.89	5.30518E-18	1.187666E-06	.9878451	1.215299E-02	7.66791E-07	1
7.99	3.33683E-18	9.404357E-07	.9847462	1.525173E-02	1.211474E-06	1
8.09	2.097124E-18	7.440776E-07	.9808721	1.912521E-02	1.912494E-06	.999
8.19	1.316666E-18	5.88127E-07	.9760378	2.395863E-02	3.016178E-06	1
8.29	8.256365E-19	4.642848E-07	.9700186	2.997612E-02	4.750843E-06	1
8.39	5.169274E-19	3.65953E-07	.9625452	3.744697E-02	7.471574E-06	.999
8.49	3.230254E-19	2.878941E-07	.953298	4.669006E-02	1.172789E-05	1

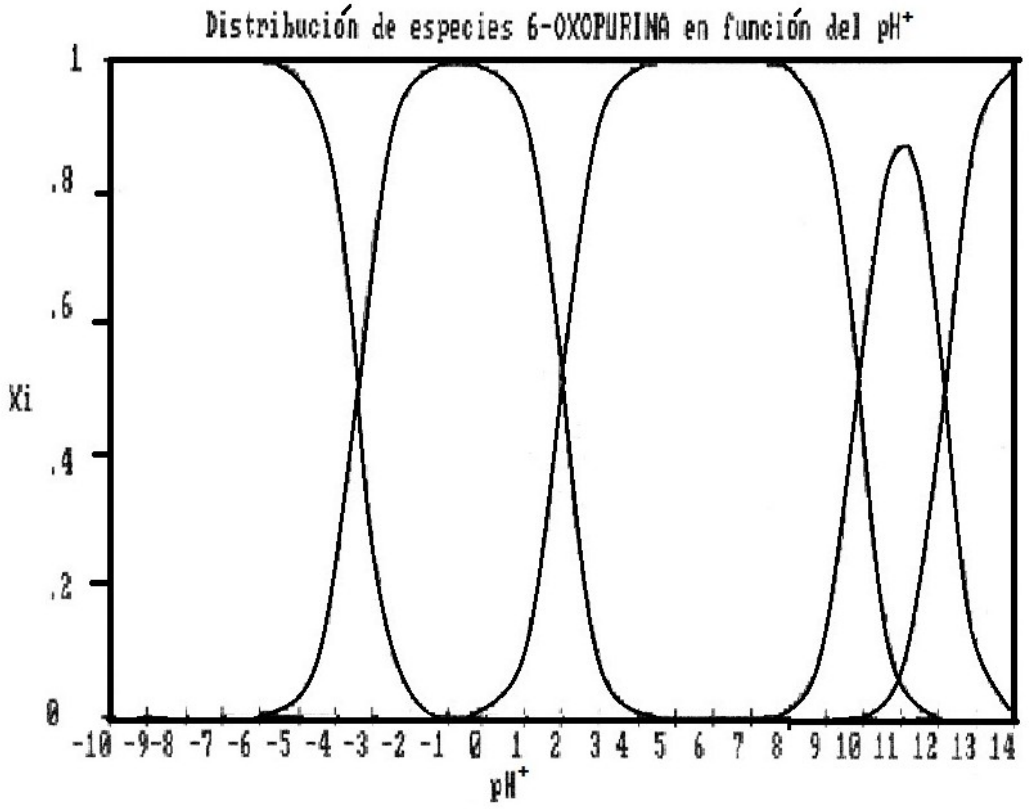
Distribución de especies predominantes
6-OXOPURINA en función del pH^+
K1 = 1E 3.45 K2 = 1E-1.98 K3 = 1E-9.810001 K4 = 1E-12.1

pH^+	H 4 L	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
8.59	2.11145E-19	2.31516E-07	.9431516	5.683054E-02	1.756232E-05	1
8.69	1.312901E-19	1.81231E-07	.9294652	7.050721E-02	2.74305E-05	1
8.79	8.135191E-20	1.413737E-07	.9127866	8.717054E-02	4.269432E-05	.999
8.89	5.019536E-20	1.098157E-07	.8926174	.1073164	6.617082E-05	1
8.99	3.08136E-20	8.486802E-08	.8684519	.131446	1.020348E-04	1
9.09	1.880104E-20	6.519041E-08	.8398187	.1600248	1.563827E-04	.999
9.19	1.138968E-20	4.971797E-08	.806335	.1934271	2.379682E-04	1
9.29	6.842737E-21	3.760382E-08	.7677754	.2318655	3.591187E-04	1
9.39	4.072141E-21	2.817248E-08	.7241483	.2753149	5.368237E-04	1
9.49	2.397657E-21	2.088289E-08	.675763	.3234431	7.939646E-04	1
9.59	1.395316E-21	1.529947E-08	.6232756	.3755638	1.160612E-03	1
9.69	0	1.106888E-08	.5676863	.4306384	1.675394E-03	1
9.79	0	7.903345E-09	.5102877	.4873254	2.386837E-03	.999
9.89	0	5.567542E-09	.452552	.5440931	3.354886E-03	1
9.99	0	3.86969E-09	.3959879	.5993595	4.652567E-03	1
10.0	0	2.654617E-09	.3419851	.6516468	6.368207E-03	1
10.1	0	1.798479E-09	.2916831	.6997084	8.608406E-03	.999
10.2	0	1.204324E-09	.2458953	.742603	1.150173E-02	.999
10.3	0	7.978527E-10	.2050827	.7797138	1.520342E-02	.999
10.4	0	5.23427E-10	.1693804	.8107186	1.990109E-02	1
10.5	0	3.403623E-10	.1386594	.8355201	2.582049E-02	1
10.6	0	2.195466E-10	.1125992	.8541691	3.323166E-02	1
10.7	0	1.405707E-10	9.076178E-02	.8667841	4.245401E-02	.999
10.8	0	8.937978E-11	7.265212E-02	.8734879	5.385989E-02	.999
10.9	0	5.645121E-11	5.776726E-02	.8743596	6.787318E-02	1
11.0	0	3.541655E-11	4.562633E-02	.86941	8.496372E-02	1
11.1	0	2.206786E-11	3.579071E-02	.8585787	.1056306	.999
11.2	0	1.365103E-11	2.787245E-02	.8417528	.1303748	1
11.3	0	8.378385E-12	2.153628E-02	.8188056	.159658	.999
11.4	0	5.098209E-12	1.649791E-02	.789659	.1938431	1
11.5	0	3.072933E-12	1.251887E-02	.7543566	.2331246	1
11.6	0	1.832972E-12	9.400852E-03	.713146	.2774531	1
11.7	0	1.080957E-12	6.979441E-03	.6665498	.3264708	1
11.8	0	6.297125E-13	5.118635E-03	.6154116	.3794697	.999
11.9	0	3.62119E-13	3.705656E-03	.5608911	.4354034	1
12.0	0	2.054743E-13	2.647102E-03	.5044101	.4929429	1
12.1	0	1.150261E-13	1.865565E-03	.4475323	.5506022	1
12.2	0	6.354225E-14	1.297407E-03	.3918227	.6068799	1
12.3	0	3.465581E-14	8.908209E-04	.3386918	.6604175	1
12.4	0	1.867607E-14	6.043669E-04	.2892781	.7101176	1
12.5	0	9.954721E-15	4.055495E-04	.2443759	.7552185	.999
12.6	0	5.254016E-15	2.694678E-04	.2044194	.7953111	1
12.7	0	2.749107E-15	1.775034E-04	.1695203	.8303023	1
12.8	0	0	1.1605E-04	.1395281	.8603559	1
12.9	0	0	7.538936E-05	.1141107	.8858139	1
13.0	0	0	4.871192E-05	9.282228E-02	.9071291	1
13.1	0	0	3.133395E-05	7.516779E-02	.9248009	1
13.2	0	0	2.0081E-05	6.064609E-02	.9393338	.999

Distribución de especies predominantes
6-OXOPURINA en función del pH^+

pH^+	H 4 L	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
13.3	0	0	1.283035E-05	4.878165E-02	.9512056	1
13.4	0	0	8.177455E-06	3.914147E-02	.9608504	1
13.5	0	0	5.201524E-06	3.134362E-02	.9686512	1
13.6	0	0	3.30323E-06	2.505867E-02	.9749381	1
13.7	0	0	2.09499E-06	2.000792E-02	.97999	1
13.8	0	0	1.327315E-06	1.595855E-02	.9840401	.999
13.9	0	0	8.402299E-07	1.271802E-02	.9872811	1

Los resultados contenidos en la tabla anterior son presentados gráficamente en la modalidad x_i-pH (también en formato original):



De la gráfica resalta la existencia de cuatro intersecciones de curvas; representan los distintos (y sucesivos) equilibrios químicos en disolución acuosa de disociación protónica del heterociclo en estudio. Cada intersección representa (en el eje de las abscisas) el valor del pK_a respectivo.
Por otra parte, las curvas representan la conducta de x_i para diferentes especies, cuya naturaleza cambia según el valor del pH^+. A continuación se presentan algunos ejemplos representativos:

a) para $pH^+ \simeq -5$: $x_{H_4L^{2+}} \simeq 0.972$, $x_{H_3L^{1+}} \simeq 0.027$
b) para $pH^+ \simeq -2$: $x_{H_4L^{2+}} \simeq 0.034$, $x_{H_3L^{1+}} \simeq 0.966$
c) para $pH^+ \simeq +1$:$x_{H_3L^{1+}} \simeq 0.905$, $x_{H_2L^{0}} \simeq 0.094$
d) para $pH^+ \simeq +3$:$x_{H_3L^{1+}} \simeq 0.087$, $x_{H_2L^{0}} \simeq 0.913$
e) para $pH^+ \simeq +8$: $x_{H_2L^{0}} \simeq 0.985$ $x_{HL^{1-}} \simeq 0.015$
f) para $pH^+ \simeq +10.5$:$x_{H_2L^{0}} \simeq 0.166$, $x_{HL^{1-}} \simeq 0.813$, $x_{L^{2-}} \simeq 0.020$
g) para $pH^+ \simeq +11.5$:$x_{H_2L^{0}} \simeq 0.016$, $x_{HL^{1-}} \simeq 0.786$, $x_{L^{2-}} \simeq 0.197$
h) para $pH^+ \simeq +13.0$:$x_{HL^{-}} \simeq 0.112$ $x_{L^{2-}} \simeq 0.888$

De esta forma, la representación gráfica $x_i - pH^+$ permite enriquecer el estudio de los equilibrios químicos de disociación protónica de un sistema químico en medio acuoso y en función del $-\log a_{H^+(ac)}$. De esta manera y por ejemplo, a partir del conocimiento de la molaridad del soluto, y de un balance de masas, es posible conocer la concentración de cada especie, a un valor dado de pH^+. La representación anterior permite adquirir una visión clara del carácter dinámico de los equilibrios químicos en función de la "partícula" intercambiada (esquemáticamente representada aquí como $H^+_{(ac)}$). Todo lo anterior solamente requiere del conocimiento de los valores experimentales de las constantes de equilibrio de disociación protónica, y del empleo de un programa de cómputo.
En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y en razón de su realización correspondiente, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 8. Equilibrios químicos ligante-protón en medio acuoso y coeficientes de actividad

Antecedentes

En los cursos introductorios convencionales sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico es dado seleccionar un modelo simple de equilibrio químico para así establecer ciertas definiciones, hacer ciertas caracterizaciones y desarrollar el álgebra que relaciona magnitudes termodinámicas (funciones termodinámicas) con la constante del equilibrio químico y composición del sistema en el estado de equilibrio. También es dado elegir ciertos modelos de equilibrios para ilustrar los efectos de T y/o P sobre el equilibrio químico. Mucho menos común es el abordar el efecto que tienen (por ejemplo) las concentraciones analíticas, y la fuerza iónica I, sobre las actividades (concentraciones efectivas) y sobre las constantes de estabilidad termodinámica. Los autores consideran pertinente abordar algunos puntos de estos tópicos. Así, mostraremos un primer contacto a ellos, sobre la base de elegir una categoría de equilibrios químicos, como es la de los equilibrios ligante-protón en medio acuoso. Particularmente enfocaremos el análisis al caso de un ácido monoprótico débil en medio acuoso. A continuación se expone el tratamiento correspondiente.
Cuando un ácido monoprótico (débil en H_2O) se disuelve en dicho disolvente, se disocia de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$HL^0_{(ac)} = H^+_{(ac)} + L^-_{(ac)} \tag{1}$$

La constante de equilibrio (termodinámica) correspondiente es:

$$K^0_a \equiv \frac{a_{H^+} a_{L^-}}{a_{HL^0}} \tag{2}$$

que puede expresarse a su vez como:

$$K^0_a = \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \tag{3}$$

En las ecuaciones (2) y (3), las a_i se refieren a actividades; las γ_i se refieren a coeficientes de actividad; los paréntesis se refieren a concentraciones analíticas (molares).
La ecuación (3) puede reescribirse como:

$$-\log K^0_a = -\log \left\{ \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \right\} \tag{4}$$

$$\therefore -\log K^0_a = -\log (\gamma_{H^+}[H^+]) - \log \frac{(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \tag{5}$$

$$\therefore pK^0_a = pH - \log \left(\frac{[L^-]}{[HL^0]} \right) - \log \left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \right) \tag{6}$$

y también:

$$\mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pK}_a - \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) \tag{7}$$

en (7) pK_a^0 ($= -\log K_a^0$) se refiere a las condiciones estándar (disolución acuosa a dilución infinita e ideal, $\theta = 25.0°\mathrm{C}$; $P = 1$ atm), pK_a ($= -\log \mathrm{K}_a$) se refiere a las condiciones no estándar (disolución acuosa no a dilución infinita e $I \neq 0.0$; $\theta = 25.0°\mathrm{C}$, $P \sim 1$ atm).
Particularmente y para cuando $[\mathrm{HL}^0] = [\mathrm{L}^-]$, se tiene que

$$\mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pH} - \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) \tag{8}$$

Tenemos que la ecuación (8) relaciona (bajo la condición $[\mathrm{HL}^0] = [\mathrm{L}^-]$) a ambos pK_a (pK_a^0 y pK_a) con el $\log_{10}$ del cociente de coeficientes de actividad:

$$\mathrm{pK}_a^0 - \mathrm{pK}_a(=\mathrm{pH}) = -\log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) \tag{9}$$

o bien:

$$\mathrm{pK}_a - \mathrm{pK}_a^0 = \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) \tag{10}$$

De esta forma, conociendo (de datos en la literatura especializada) el valor de pK_a^0 para un ácido débil monoprótico en $\mathrm{H_2O(l)}$ bajo condiciones estándar; conociendo los datos experimentales de $[\mathrm{HL}^0]$ y $[\mathrm{L}^-]$, y el pH de la disolución correspondiente y asociado a una fuerza iónica total específica, es posible (de la ecuación (6)) conocer el cociente de los coeficientes de actividades $\left(\gamma_{\mathrm{L}^-}/\gamma_{\mathrm{HL}^0}\right)$ para dichas condiciones específicas. El objetivo principal del protocolo presente es determinar este cociente.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 juego de vasos graduados ($25 - 250$ mL)
- 1 juego de matraces aforados ($100 - 250$ mL)
- 1 juego de pipetas graduadas ($1.0 - 10.0$ mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 juego de microjeringas (50 μL$-$1.0 mL)

- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombillas)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 3 soportes con base
- 1 juego de pinzas (dos y tres dedos)
- 1 juego de magnetos (agitación)
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 ventilador-radiador
- 1 cilindro con N_2(g) (% m= 99, 99), incluyendo sistemas de regulación de presión y gasto volumétrico
- 1 boquilla para burbujeo de N_2(g) en vaso-reactor de 3 bocas (24/40)
- 1 boquilla para inyección de N_2(g) en bolsa de guantes
- 1 pHmetro (resolución en 0.01 pH), calibrado a 4.00 ($\theta = 25°C$)
- 1 termómetro-termistor (calibrado de fábrica)
- 1 vaso-reactor de 3 bocas ($150 - 250$ mL)
- 1 juego de tapones para vaso-reactor
- 1 juego de horadadores
- 1 sistema de desmineralización de H_2O(l) monodestilada
- 1 garrafa ($\sim$ 2 L)/Nalgene para colección de H_2O(l) desmineralizada y desgasificada
- 1 destilador para desgasificación de H_2O(l) desmineralizada
- 1 bolsa de guantes ($l_1 \sim 1.20$ m; $l_2 \sim 40$ cm; $l_3 \sim 60$ cm) con cierre, guantes y boquillas reguladoras de entrada y salida de gases inertes
- 1 refrigerador ($\sim 4°C$)
- 1 mascarilla para vapores (laboratorio)
- 1 juego de guantes (quirúrgicos)
- 1 garrafa de H_2O(l) monodestilada ($\sim$ 5 L)
- 1 frasco lavador ($\sim$ 0.5 L) para H_2O(l) monodestilada
- 1 frasco lavador ($\sim$ 100 mL; Nalgene) para H_2O(l) desmineralizada
- 1 frasco con CH_3COOH(l)/glacial (composición y densidad absoluta conocidas)
- 1 frasco con Na(CH_3COOH)(s) (pureza elevada)
- 1 frasco con NaCl(s) (alta pureza)
- 1 navaja retráctil
- 1 rollo de cinta adehesiva (papel)
- 1 matraces Erlenmeyer ($\sim$ 500 mL) con tapones ciegos
- 1 tijeras (escritorio)
- 1 rollo de parafilm (sello)
- 1 lupa de mano
- 1 linterna de mano

B. Técnica

I. Desmineralización y desgasificación de $H_2O(l)$

1. Empleando el sistema para desmineralización de $H_2O(l)$, obtener $\sim$ 800 mL de ella. Emplear un recipiente de Nalgene para la colección.
2. Empleando un sistema destilador, coleccionar $\sim$ 500 mL de $H_2O(l)$ exenta de $CO_2(g)$. Tapar (y sellar) el recipiente, y llevarlo a refrigeración para que su θ sea $\sim 30°C$.

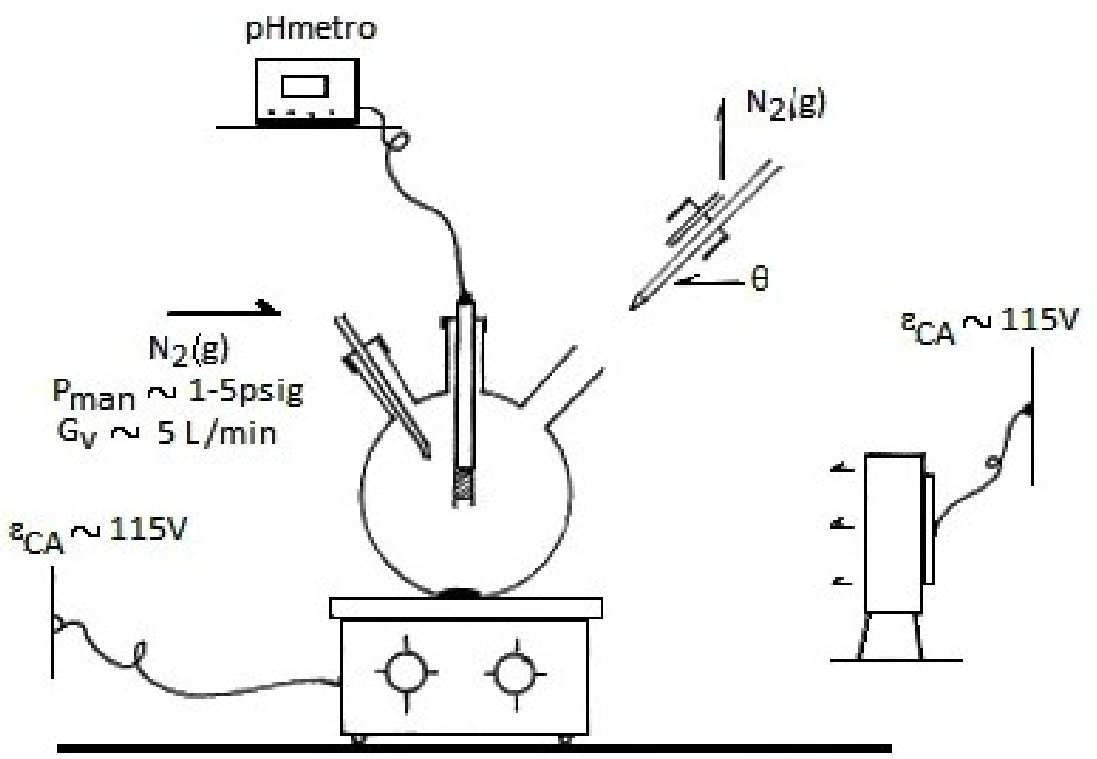
II. Preparación de la disolución acuosa del ácido monoprótico−base conjugada ($[HL^0] \simeq [L^-]$) y fuerza iónica definida

1. Cuantificar la masa necesaria de $Na(Ac)_1$, para que en un $V_T = 250.0$ mL, $[Ac^-] = 0.05$ mol/L.[1]
2. Cuantificar el volumen necesario de $CH_3COOH(l)$ glacial, para que en un $V_T = 250.0$ mL, $[HAc^0] = 0.05$ mol/L.[1]
3. Cuantificar la masa necesaria de NaCl(s), para que en un $V_T = 250.0$ mL, [NaCl] = 0.05 mol/L.
4. Introducir las especies químicas (pasos 1, 2 y 3) en la bolsa de guantes. Introducir así también todo el instrumental y $H_2O(l)$ tratada en la bolsa. Purgarla y llenarla aproximadamente cinco veces con $N_2(g)$. Mantener una sobrepresión ligera en su interior.
5. Preparar un $V_T = 250.0$ mL de disolución acuosa, con $[HL^0] = 0.05$ M[1], $[L^-] = 0.05$ M[1] y [NaCl] = 0.05 M Dicha disolución se caracteriza porque $I_T = \sum_i I_i = 0.1$ M ($I_{NaCl} = 0.05$ M; $I_{L^-Na^+} = 0.05$ M).
6. Tapar el matraz aforado que contiene la disolución acuosa así preparada.
7. Extraer el contenido de la bolsa. Suspender su operación.

III. Medición del pH de la disolución

1. Establecer el arreglo que se muestra en el esquema siguiente:

[1]También se puede emplear un cociente $[L^-]/[HL^0]$, dentro del rango $0.8 - 1.2$ (ver Resultados y Comentarios)



2. Con ayuda del ventilador-radiador, llevar el contenido del matraz ($V = 0.25$L; paso 6, parte II de la Técnica) a una $\theta \simeq 25.0°$C.
3. Bajo operación del agitador, vaciar −rápidamente− parte de la disolución en estudio al interior del matraz de tres bocas; utilizar la boca abierta. Tapar la boca con el tapón correspondiente, el cual permite el paso del sensor del termómetro−termistor, y la salida del N_2(g).
4. Bajo agitación ininterrumpida, llevar la disolución a $\theta = 25.0°$C. Con atención, seguir la conducta del pH.
5. Bajo constancia en el valor de θ, tomar registro del valor (constante) del pH en la disolución.
6. Suspender el funcionamiento de los instrumentos y equipo auxiliar. Suspender el suministro del N_2(g). Desmontar el arreglo. Preservar la disolución en estudio, para usos ulteriores como amortiguador de pH (4-5).
7. Restituir las condiciones iniciales de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- con compensación automática de θ ($0°C - 100°C$)
- reproducibilidad: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mVpH
- calibrado a pH= 04.00 (25.0°C)

II. Termómetro-termistor

- marca: COMARK
- modelo: 300
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos, disolventes y gases

1. $Na(CH_3COO)_1 \cdot 3H_2O$
   %m = 99.6
   J.T. Baker (USA)
2. CH_3COOH (glacial)
   %m = 99.8 (min.)
   $\rho(20°C) = 1.05\ g_m L^{-1}$
   Merck
3. NaCl
   %m = 99.99
   Malinckrodt
4. $H_2O(l)$ desmineralizada
   Fuente: laboratorio de los autores
   $\Omega^{-1}(23°C) = 0.6\ \mu S$
5. $N_2(g)$
   %m = 99.995 (min.)
   Infra

C. Propiedades de la disolución acuosa en estudio

a) $\theta = 25.0^{circ}$C
b) $V_T = 0.25$ L
c) $[L^-]/[HL^0] \simeq 0.8$ ($[HL^0] \simeq 0.05$ M; $[L^-] \simeq 0.04$ M)
d) $[NaCl] \simeq 0.05$ M
e) $\mu_T = \sum_i \mu_i \simeq 0.1$ M (en rigor, ~ 0.09 M)
f) $pH_{exp} = 4.55$

Comentarios

Del desarrollo experimental mostrado anteriormente, se desprende la construcción de una disolución acuosa que para $[L^-] \simeq 0.04$ M, $[HL^0] \simeq 0.05$ M, $\mu_T \simeq 0.1$ M y $\theta = 25.0$°C, presenta un pH= 4.55. Con estos datos, y el valor del pK_a^0 (condiciones estándar) es posible abordar el cálculo del cociente $\left(\gamma_{Ac^-}/\gamma_{HAc^0}\right)$. A continuación se aborda este punto.
Consideremos la ecuación:

$$pK_a^0 = pH - \log \frac{[Ac^-]}{[HAc^0]} - \log\left(\frac{\gamma_{Ac^-}}{\gamma_{HAc^0}}\right)$$

asumiendo que $pK_a^0 = 4.7575$, se tiene que:

$$4.7575 \simeq 4.55 - \log(0.8) - \log\left(\frac{\gamma_{Ac^-}}{\gamma_{HAc^0}}\right)$$

$$\therefore \log\left(\frac{\gamma_{Ac^-}}{\gamma_{HAc^0}}\right) = -0.1106$$

$$\therefore \left(\frac{\gamma_{Ac^-}}{\gamma_{HAc^0}}\right) \simeq 10^{-0.1106} \simeq 0.77$$

Este es el cociente de coeficientes de actividad obtenidos en el experimento realizado.
Un punto complementario aquí, es estimar el valor de γ_{Ac^-}. Aquí se asumirá que bajo las condiciones experimentales seguidas en este protocolo, el coeficiente de actividad $\gamma_{HAc^0} \simeq 1.0$. Ello arrojaría que $\gamma_{Ac^-} \simeq 0.8$.
Ahora, empleando la ecuación:

$$\log\gamma_i = \frac{-z_i^2(A)\sqrt{I}}{(1 + B\sqrt{I})} - \log(1 + 0.018I) + bI \qquad (11)$$

que es una aproximación al modelo de Helgeson y colaboradores [2] y en donde z_i es la carga eléctrica neta del ión, I es la fuerza iónica (M), $A(25°C) = 0.509$, $B(25°C) = 1.22$ y $b(25°C) = 0.064$. Por tanto, para Ac^{1-}, se tiene que:

[2] E.H. Oelkers & H.C. Helgeson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54** 727 (1990).

$$\log \gamma_{\,(25^{\circ}\mathrm{C},I=0.09\mathrm{M})} = -0.0866$$

$$\therefore \gamma = 10^{-0.0866} = 0.819 \simeq 0.82$$

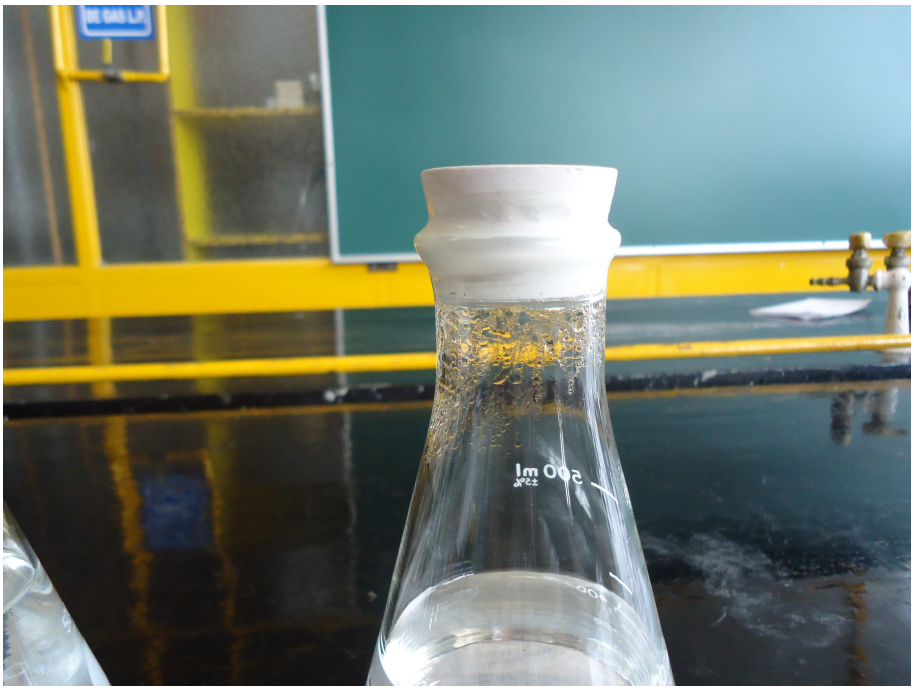
Así, y de acuerdo a esta aproximación, $\gamma_{\mathrm{Ac}^-} \simeq 0.82$. De esta forma, el valor para $\gamma_{\mathrm{Ac}^-} \simeq 0.77$ calculado con los datos experimentales aquí obtenidos, es bastante cercano al obtenido de la aproximación referida (~ 0.82). Dentro de las aproximaciones experimentales, el resultado aquí obtenido es loable.

De esta forma, se puede concluir que con base en una infraestructura razonable y siguiendo ciertos cuidados experimentales, ha sido posible obtener el cociente $\left(\gamma_{\mathrm{Ac}^-}/\gamma_{\mathrm{HAc}^0}\right)$, que a su vez ha permitido estimar el valor de γ_{Ac^-}, Este estimado es cercano al obtenido de formalismos sobre el cálculo de γ_i (esto, es, de γ de iones individuales).

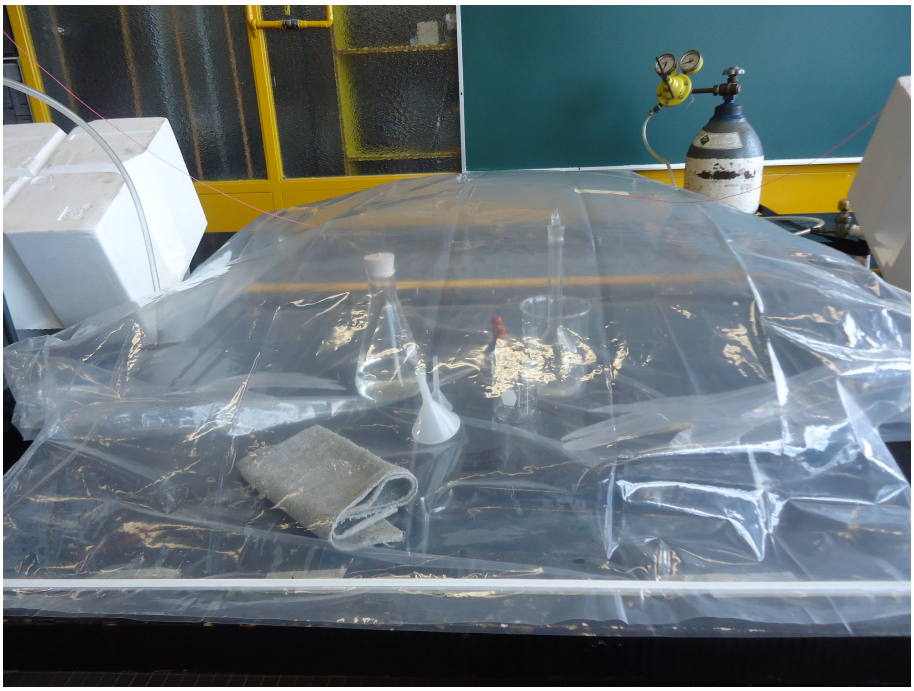
Así también, el protocolo aquí desarrollado permite plantear que es factible revisar ciertos aspectos de la Fisicoquímica del Equilibrio Químico en disolución acuosa, como es el referente a coeficientes de actividad de especies químicas. Como colofón, en las seis fotografías anexas se muestran algunos aspectos experimentales del protocolo presente.

Sistema de desmineralización de $H_2O(l)$ monodestilada

Desgasificación del $H_2O(l)$ desmineralizada

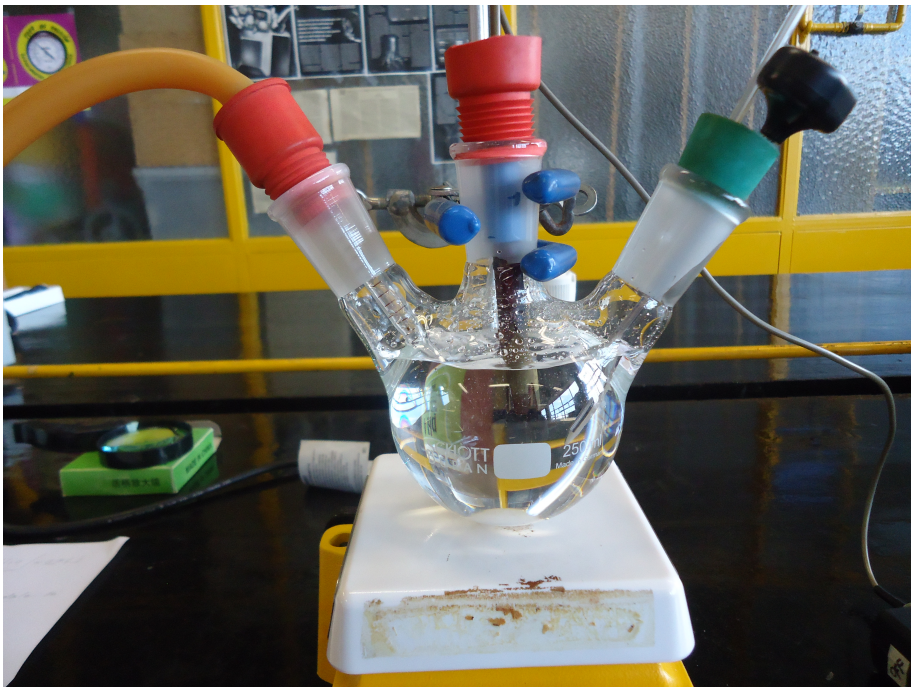


$H_2O(l)$ resultante en recipiente sellado

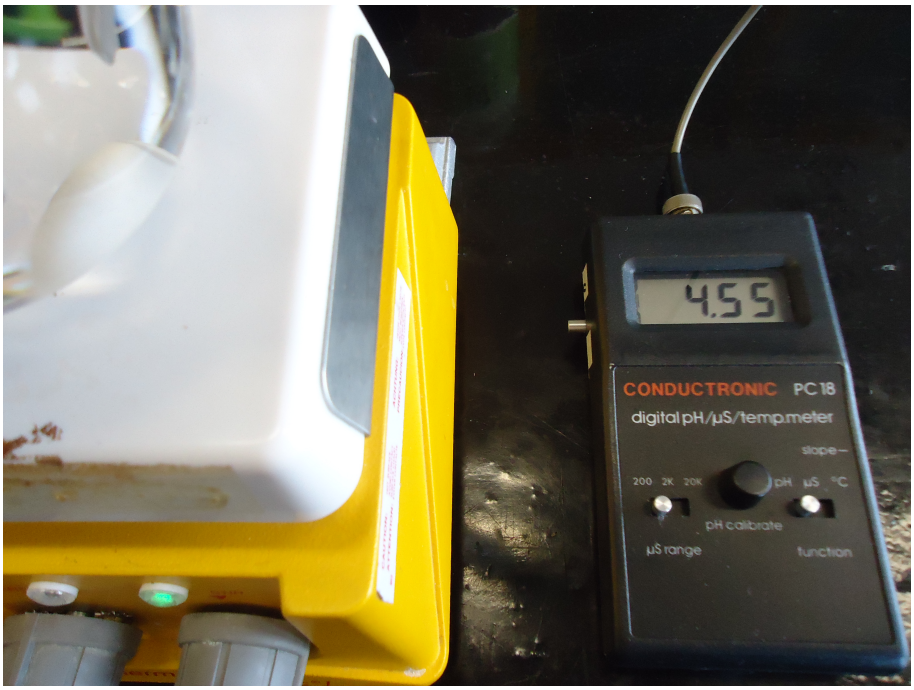


Bolsa de guantes para la construcción de la disolución acuosa bajo atmósfera de $N_2(g)$

Arreglo experimental para el estudio del pH de la disolución preparada



Acercamiento al vaso de tres bocas



Registro del pH de la disolución

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente, y en razón de su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 9. Equilibrios químicos de disociación protónica y estimación de cocientes de coeficientes de actividad

Antecedentes

En los cursos introductorios al tema Equilibrio Químico es dado seleccionar algunos esquemas sencillos de equilibrio químico y sobre ellos establecer ciertas definiciones, caracterizaciones y desarrollos algebraicos en aras de cuantificar ciertas relaciones y magnitudes termodinámicas. En otros esquemas se visualiza el efecto de factores tales como la temperatura y/o presión sobre el equilibrio químico. Dada la estructura de estos cursos, es poco dado a abordar tópicos tales como el efecto de la concentración sobre coeficientes de actividad, o el de la fuerza iónica sobre constantes de estabilidad termodinámica. Estos y muchos otros tópicos son delegados a cursos particulares, como los de Química Analítica. Se pierde entonces una visión integradora, aún a nivel introductorio, del tema Equilibrio Químico, cuya esencia es Fisicoquímica.
En oposición a esta óptica, los autores consideran pertinente abordar ciertos aspectos del equilibrio químico, con base en el estudio de sistemas de gran utilidad conceptual y experimental, como los ácido-base (entendidos bajo la caracterización puntual de intercambiadores de la partícula protón). Una de tantas facetas de esta clase de equilibrios químicos, es su capacidad amortiguadora de pH^+, asociada a factores tales como la relación molar base conjugada/ácido conjugado, o los niveles mismos de concentración analítica total. A continuación se establecerán las bases mínimas sobre estos puntos, las cuales contribuirán al desarrollo posterior del protocolo presente.

Tampones (sistemas amortiguadores de pH)

En química, un tampón es una sustancia, o mezcla de sustancias, que constituída(s) en disoluciones, resiste(n) a los cambios de pH^+ por la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de iones H^+ u OH^-. En otras palabras, un tampón puede mantener un pH^+ casi constante, aunque se le añadan cantidades pequeñas de iones H^+ u OH^-.
Comúnmente, las disoluciones tampón contienen dos sustancias: un ácido conjugado y una base conjugada. Un tampón ácido contiene un ácido débil y una sal del ácido débil; un tampón básico contiene una base débil y una sal de la base débil. Las dos especies evitan cambios en el pH^+, por la "absorción"parcial de los iones H^+ u OH^- que se añaden al sistema: si se incorporan iones H^+ a la disolución tampón, se produce una reacción parcial con la base conjugada presente, formando el ácido conjugado; si se trata de la incorporación de iones OH^-, estos reaccionan parcialmente con el ácido conjugado formando H_2O y base conjugada. El cambio producido en el pH^+ depende de la capacidad (mal traducida como "fuerza") del tampón, y de la relación [base]/[ácido]. La capacidad de amortiguamiento (o índice de amortiguamiento) para un sistema ácido monoprótico−base conjugada, está expresada por la ecuación siguiente:

$$\beta = 2.303\left\{ \frac{K_a[\mathrm{L}]_T[\mathrm{H}^+]}{(K_a + [\mathrm{H}^+])^2} + [\mathrm{H}^+] + [\mathrm{OH}^-] \right\} \tag{1}$$

donde:

(a) $[\mathrm{L}]_T = [\mathrm{HL}] + [\mathrm{L}]$
(b) β representa los equivalentes−gramo de base o ácido a incorporar a 1 L de disolución amortiguadora, para producir un cambio unitario en el pH^+ de la muestra.
(c) K_a es la constante del equilibrio químico de disociación protónica del ácido monoprótico HL.

Por otra parte, la relación [L]/[HL] se manifiesta en la ecuación que se obtiene del tratamiento asociado al esquema siguiente.
Sea el equilibrio químico en disolución acuosa:

$$\mathrm{HL}^0_{(\mathrm{ac})} = \mathrm{H}^+_{(\mathrm{ac})} + \mathrm{L}^-_{(\mathrm{ac})}$$

para este, se tiene que:

$$K_a \equiv \frac{a_{\mathrm{H}^+} a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \tag{2}$$

donde las a_i denotan actividad de la especie i. A su vez, se tiene que $\gamma_i \equiv a_i/[\mathrm{i}]$, y por tanto, de la ecuación (2) se tiene que:

$$K_a = \frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \tag{3}$$

Así también, se tiene que

$$\log K_a = -\log \left\{ \frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+]\})(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \right\} \tag{4}$$

$$\therefore -\log K_a = -\log (\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+]) - \log \frac{(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \tag{5}$$

$$\therefore \mathrm{pK}_{a(\lim\gamma_i \to 1.0)} = \mathrm{pH} - \log \frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{6}$$

que es la ecuación límite ($\lim\gamma_i \to 1.0$), válida para disoluciones acuosas altamente diluidas.
La ecuación (6) se expresa comúnmente como:

$$\mathrm{pH}_{(\lim\gamma_i \to 1.0)} = \mathrm{pK}_a + \log \frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{7}$$

Se observa de (7) que cuando $[L^-] = [HL^0]$, el pH^+ de la disolución acuosa diluida, es igual al pK_a del sistema ácido−base. Otra forma de análisis, es que para $pH^+ = pK_a$, el sistema ácido−base se encuentra justo en el estado de equilibrio químico de disociación protónica del ácido conjugado, o de asociación protónica de la base conjugada. En este estado, la disolución presenta su máxima capacidad intrínseca de amortiguamiento de pH^+. Esta capacidad se ve incrementada obviamente, si se elevan los niveles de $[L^-]$ y $[HL^0]$ puesto que se incrementa $[L^-]_T$ y por tanto el valor de β.
En este afán último y en una selección premeditada por los autores, se ha elegido al sistema NH_4^+/NH_3^0 como constituyente de una disolución acuosa de cierta molaridad total, fuerza iónica, pH^+ y β. El análisis de la información permitirá obtener un estimado del cociente $\gamma_{NH_3^0}/\gamma_{NH_4^+}$ para dicho sistema. Lo anterior es el objetivo central dle protocolo presente.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 juego de matraces aforados (100, 250, 500 mL)
- 3 soportes con base
- 4 pinzas (tres dedos)
- 1 termómetro (calibrado)
- 1 ventilador-radiador
- 2 buretas $(0 - 25$ mL)
- 1 juego de vasos graduados (25, 50, 100, 150, 250, 500 mL)
- 2 embudos para buretas ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 juego de pipetas graduadas (5, 10 mL)
- 1 juego de propipetas y perillas para pipetas
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombillas)
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 agitador magnético−parrilla
- 1 pHmetro (calibrado a 10.00, $\theta = 25°C$)
- 1 frasco lavador para $H_2O(l)$ monodestilada (~ 0.5 L)
- 1 garrafa con $H_2O(l)$ monodestilada (~ 3 L)
- 1 frasco lavador para $H_2O(l)$ desmineralizada (~ 0.5 L, Nalgene)
- 1 garrafa con $H_2O(l)$ desmineralizada (~ 2 L, Nalgene)
- 1 campana para extracción de humos−vapores (lab.)
- 1 mascarilla para vapores (lab.)
- 1 lentes protectores (lab.)
- 1 guantes quirúrgicos (lab.)
- 1 frasco con NH_4OH (% masa conocido de NH_3, densidad absoluta conocida, calidad analítica elevada)

- 1 frasco con HCl (% masa conocido de HCl, densidad absoluta conocida, calidad analítica elevada)

B. Técnica

En el estudio presente se construirá una disolución acuosa tampón, con el sistema $NH_4^+ - NH_3^0$ (ácido conjugado−base conjugada), de $pH^+ = 9.0$, $\theta = 25°C$, $V_T = 0.25$ L y $[L]_T = 0.3$ M. Para la realización experimental, es conveniente considerar dos tipos de equilibrios químicos en que intervienen las especies NH_4^+ y NH_3^0 aquí elegidas. Ellos son:

a) $NH^0_{3(ac)} + H_2O_{(ac)} \rightleftharpoons NH^+_{4(ac)} + OH^-_{(ac)}$; $K_{eq} \simeq 1.8 \times 10^{-5}$

b) $NH^+_{4(ac)} \rightleftharpoons H^+_{(ac)} + NH^+_{3(ac)}$; $K_{eq} \simeq 5.5 \times 10^{-10}$

De ellos se desprende que para preparar una disolución acuosa de $pH^+ = 9.0$, se partirá de una disolución acuosa de NH_3^0 ($pH^+ > 10$), y se incorporará HCl para formar NH_4^+ necesario, y establecer el equilibrio al pH^{++} convenido, a partir de las relaciones [L]/[HL] pertinentes.

1. Realizar los cálculos requeridos para determinar el volumen necesario (de un frasco de NH_4OH concentrado, con % m(NH_3) conocido y d_θ^θ conocida) para obtener una disolución acuosa (de $V_T = 0.25$ L), con $[\text{amoniaco}]_{\text{total}} = 0.3$ M, a $\theta \simeq 20°C$.
2. Transferir dicho volumen a un vaso (capacidad $\sim$ 500 mL, graduado, con $\sim$ 200 mL de H_2O(l) desmineralizada), y llevar el líquido a agitación y $\theta \simeq 25°C$, dentro de una campana. Medir el pH^+ de la disolución y constatar que es mucho mayor a 7.0.
3. Con lentitud y precaución, medir el volumen necesario (proveniente de un frasco de HCl concentrado, con % m(HCl) conocido y d_θ^θ conocida) de HCl concentrado, para llevar la disolución a $pH^+ = 9.0$ ($\theta = 25.0°C$). Incorporar dicho volumen con suavidad, y tomar registro del valor correspondiente de V incorporado.
4. Permitir la estabilidad plena del valor del pH^+ ($= 9.0$) a $\theta = 25.0°C$.
5. Bajo dichas condiciones, incorporar más H_2O(l) desmineralizada, hasta $\sim$ 250 mL. Corroborar la constancia del pH^+ y la θ.
6. Con las precauciones debidas, transferir la disolución a un matraz aforado ($V =$ 0.25 mL), y ajustar el volumen referido con H_2O(l) desmineralizada. Tapar el matraz y agitar manualmente la disolución obtenida. Se ha construido así una disolución amortiguadora de pH^+, $V_T = 0.25$ L, $pH^+ = 9.0$, $[L]_T = 0.3$ M, $\theta =$ 25.0°C, y cierto valor de β (ver cálculos en comentarios).
7. Preservar la disolución preparada (para usos ulteriores eventuales).
8. Restituir el estado origial de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $0.00 - 14.00$
- con compensación automática de θ ($0°C - 100°C$)
- reproducibilidad: ± 0.01
- con ajuste de pendiente: $50 - 59$ mVpH
- calibración a $pH^{+} = 10.00$ ($25.0°C$)

II. Termómetro

- marca: Fisher-ERTCO
- modelo: 1003-3-RF
- número de serie: 15000A/L96-850
- rango: $(-10.0°C) - (+50.0°C)$
- resolución: $0.1°C$
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolventes

1. NH_4OH ac. conc.
   %m (NH_3)= 30.82
   $d^{15°C}_{15°C} = 0.902$
   J.T. Baker
2. HCL ac. conc.
   %m HCl = 38.0
   $d^{15.5°C}_{15.5°C} = 1.185$
   J.T. Baker
3. H_2O(l) desmineralizada
   Fuente: laboratorio de los autores
   $\Omega^{-1} = 10^{-7}$ S

C. Datos experimentales

Propiedades de la disolución acuosa construida

(a) $\theta = 25.0°C$
(b) $V_T = 0.25$ L
(c) $pH^+ = 9.01$
(d) $[\text{amoniaco}]_{T(\text{experimental})} \simeq 0.3$ M $(= [NH_4^+] + [NH_3^0])$
(e) $\mu \sim 0.2$ M
(f) $[NH_4^+]_{(\text{experimental})} \simeq 0.196$ M
(g) $[NH_3^0]_{(\text{experimental})} \simeq 0.104$ M
$\sum_i \simeq 0.3$ M

Comentarios

Se ha construido una disolución acuosa ($V_T = 0.25$ L) con el par $[NH_3^+]/[NH_3^0]$, $[L]_T \simeq 0.3$ M, $\mu \simeq 0.2$ M y $pH^+ = 9.01$. Un punto interesante a abordar en el análisis, es el referente a la construcción del diagrama de predominio de especies (x_i) en función del pH^+ para este sistema, bajo las condiciones $\mu = 0.2$ M y $[L]_T = 0.3$ M. Bajo la ejecución del programa de cómputo pertinente[1], dicha información se ha obtenido y se presenta en forma gráfica a continuación:

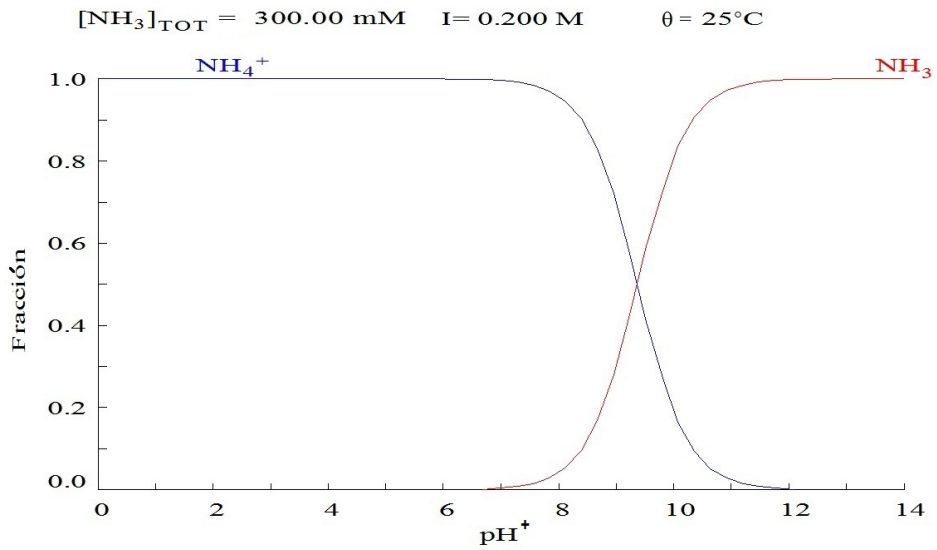


Diagrama de predominio de especies para NH_3^0

La gráfica anterior contiene mucha información. Entre muchos otros puntos, es de destacar que es resultado de cálculos que consideran correcciones (por coeficientes de actividad) de las concentraciones analíticas, y también correcciones de constantes de estabilidad termodinámica por ambientes iónicos. Por tanto, los cálculos arrojan información

[1] I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

sobre concentraciones efectivas (actividades) de especies. Así, esta información puede servir de referencia, para obtener un estimado del cociente $(\gamma_{NH_3^0}/\gamma_{NH_4^+})$, considerando por otro lado a las concentraciones analíticas experimentales (datos f y g).
Como primer paso, obtengamos las x_i de NH_3^0 y NH_4^+ del diagrama, para $pH^+ = 9.01$. Del diagrama se obtiene que:

a) $x_{NH_3^0} = 0.303$
b) $x_{NH_4^+} = 0.697$

Esta razón de fracciones molares es también la razón de actividades (o concentraciones efectivas):

$$\frac{a_{NH_3^0}}{a_{NH_4^+}} = \frac{(0.303)(0.3M)}{(0.697)(0.3M)} = 0.4347$$

Esta razón de actividades, es congruente a su vez con la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{a_{[NH_3^0]}}{a_{[NH_4^+]}}$$

$$\therefore 9.01 - 9.37 = \log \frac{a_{[NH_3^0]}}{a_{[NH_4^+]}} = -0.36$$

Por tanto, ya se cuenta con el cociente de concentraciones efectivas (esto es, actividades) de NH_3^0 y NH_4^+:

$$\frac{a_{[NH_3^0]}}{a_{[NH_4^+]}} = 0.4365$$

Por otra parte, la razón de concentraciones analíticas asumidas en el experimento, es:

$$\frac{[NH_3^0]_{exp}}{[NH_4^+]_{exp}} \simeq \frac{0.104M}{0.196M} \simeq 0.5306$$

Ahora, y considerando la igualdad:

$$\left(\frac{a_{[NH_3^0]}}{a_{[NH_4^+]}}\right) = \left(\frac{\gamma_{[NH_3^0]}}{\gamma_{[NH_4^+]}}\right)\left(\frac{[NH_3^0]_{exp}}{[NH_4^+]_{exp}}\right)$$

se tiene que:

$$0.4365 = \left(\frac{\gamma_{[NH_3^0]}}{\gamma_{[NH_4^+]}}\right)(0.5306)$$

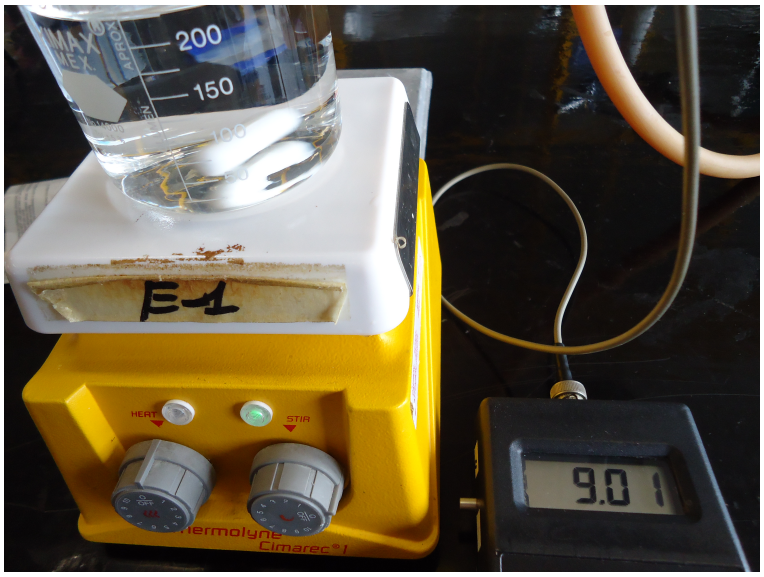
$$\left(\frac{\gamma_{[NH_3^0]}}{\gamma_{[NH_4^+]}}\right) \simeq 0.82$$

Tenemos entonces, un estimado para el cociente de coeficientes de actividad $\gamma_{[NH_3^0]}/\gamma_{[NH_4^+]}$, concordante con los datos experimentales obtenidos de la realización del experimento. No obstante el carácter de estimación, el resultado es aleccionador: las concentraciones analíticas asumidas en la construcción de la disolución bajo estudio, distan de ser consideradas con $\gamma_i = 1.0$; así también, no obstante que $[L]_T \simeq 0.3$ M, la disolución no puede ser considerada por tanto, ideal. Esto último es una enseñanza valiosa para todos nosotros.
Otro punto de interés, es el valor del parámetro β (ecuación (1)):

$$\beta = 2.303\left\{\frac{(10^{-9.37})(0.3)(10^{-9.01})}{(10^{-9.37}+10^{-9.01})^2} + 10^{-9.01} + 10^{-4.99}\right\}$$

$$\therefore \beta \simeq 0.14$$

Dicho valor significa que se requieren incorporar (o generar *in situ*) por ejemplo, 0.14 mol de H^+ en 1 L de la disolución preparada ($M_T = 0.3$ M), para abatir el pH^+ a 8.01. ¡Aquí se percibe dramáticamente la capacidad amortiguadora de pH^+ de una disolución ácido − base, próxima en pH^+ a su pK_a ($= -\log K_a$)!
Todos los resultados anteriores permiten plantear que con una infraestructura computacional y experimental suficiente, es factible revisar varios conceptos básicos sobre el tema Equilibrio Químico en disolución acuosa, considerando un sistema elemental, como lo es el par $NH_4^+ - NH_3^0$.
Como colofón, las dos fotografías anexas muestran dos aspectos del experimento realizado.



Medición del pH^+ de la disolución

Disolución construida en el protocolo desarrollado

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y en razón de su realización correspondiente, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 10. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. Determinación de la relación [base conjugada]/[ácido conjugado] a partir de parámetros termodinámicos y coeficientes de actividad

Antecedentes

En los cursos introductorios convencionales sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico es dado seleccionar un modelo simple de equilibrio químico para así establecer ciertas definiciones, hacer ciertas caracterizaciones y desarrollar el álgebra que relaciona magnitudes termodinámicas (funciones termodinámicas) con la constante del equilibrio químico y la composición del sistema en el estado de equilibrio. También es dado elegir ciertos modelos de equilibrios para ilustrar los efectos de T y/o P sobre el equilibrio químico. Mucho menos común es el abordar el efecto que tienen (por ejemplo) las concentraciones analíticas, y la fuerza iónica, sobre las actividades (concentraciones efectivas) y sobre las constantes de estabilidad termodinámica. Los autores consideran pertinente abordar algunos puntos de estos tópicos. Para ello, mostraremos un primer contacto a ellos, sobre la base de elegir una categoría de equilibrios químicos, como lo es la de los equilibrios ligante−protón en medio acuoso. A continuación se expone el tratamiento correspondiente.
Cuando un ácido monoprótico (débil en H_2O) se disuelve en dicho disolvente, se disocia de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$HL^0_{(ac)} = H^+_{(ac)} + L^-_{(ac)} \tag{1}$$

La constante de equilibrio termodinámica correspondiente es

$$K^0_a = \frac{a_{H^+} a_{L^-}}{a_{HL^0}} \tag{2}$$

que puede expresarse a su vez como:

$$K^0_a = \frac{a_{H^+} a_{L^-}}{a_{HL^0}} = \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \tag{3}$$

En las ecuaciones (2) y (3) las a_i se refieren a actividades; los paréntesis cuadrados se refieren a concentraciones analíticas (molares).
La ecuación (3) puede reescribirse como:

$$\log K_a = -\log \left\{ \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \right\} \tag{4}$$

$$\therefore -\log K^0_a = -\log (\gamma_{H^+}[H^+]) - \log \frac{[L^-]}{[HL^0]} - \log \frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \tag{5}$$

y también

$$\mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pK}_a - \log \frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}} \tag{6}$$

pK_a^0 ($-\log K_a^0$) se refiere a las condiciones estándar (disolución acuosa a dilución infinita, e ideal; $\theta = 25.0°\mathrm{C}$, P=1 atm); pK_a ($-\log K_a$) se refiere a las condiciones no estándar (disolución acuosa no a dilución infinita, e $I \neq 0.0$, $\theta = 25.0°\mathrm{C}$, P$\sim$ 1 atm).
Particularmente, y para cuando $[\mathrm{HL}^0]$=$[\mathrm{L}^-]$, se tiene que

$$\mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pH}^+ - \log \frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}} \tag{7}$$

Tenemos entonces que la ecuación (7) relaciona (bajo la condición $[\mathrm{HL}^0] = [\mathrm{L}^-]$) a ambos pK_a´s (pK_a^0 y pK_a) con el logaritmo$_{10}$ del cociente de actividades.

$$\mathrm{pK}_a(= \mathrm{pH}^+) - \mathrm{pK}_a^0 - \log \frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}} \tag{8}$$

De esta forma, conociendo el pK_a^0 (de datos en la literatura especializada), para un ácido monoprótico débil en H_2O, construyendo una disolución acuosa base conjugada−ácido conjugado con una relación molar preliminar cercana a la unidad y fuerza iónica dada, conociendo la relación ($\gamma_{\text{base conjugada}}/\gamma_{\text{ácido conjugado}}$), y conociendo el pH^+ experimental de dicha disolución, se puede conocer la relación exacta [base conjugada]/[ácido conjugado], y en función de la proximidad a la unidad, un estimado del pK_a a la fuerza iónica establecida. Estos son los objetivos del protocolo presente, siendo el sistema elegido el ácido débil en H_2O(l), CH_3COOH.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 juego de vasos graduados ($25 - 250$ mL)
- 1 juego de matraces aforados ($100 - 250$ mL)
- 1 juego de pipetas graduadas ($1.0 - 10.0$ mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 juego de microjeringas (50 μL−1.0 mL)
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombillas)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 3 soportes con base
- 1 juego de pinzas (dos y tres dedos)
- 1 juego de magnetos (agitación)
- 1 imán flexible para extracción de magnetos

- 1 ventilador-radiador
- 1 cilindro con N_2(g) (% m= 99.99), incluyendo sistemas de regulación de presión y gasto volumétrico
- 1 boquilla para burbujeo de N_2(g) en vaso reactor de 3 bocas (24/40)
- 1 boquilla para inyección de N_2(g) en bolsa de guantes
- 1 pHmetro (resolución en 0.01 pH^+), calibrado a 4.00 ($\theta = 25°C$)
- 1 termómetro-termistor (calibrado de fábrica)
- 1 vaso reactor de 3 bocas ($150 - 250$ mL)
- 1 juego de tapones para vaso reactor
- 1 juego de horadadores
- 1 sistema de desmineralización de H_2O(l) monodestilada
- 1 garrafa ($\sim$ 2 L)/Nalgene para colección de H_2O(l) desmineralizada y desgasificada
- 1 destilador para desgasificación de H_2O(l) desmineralizada
- 1 bolsa de guantes ($l_1 \sim 1.20$ m; $l_2 \sim 40$ cm; $l_3 \sim 60$ cm) con cierre, guantes y boquillas reguladoras de entrada y salida de gases inertes
- 1 refrigerador ($\sim 4°C$)
- 1 mascarilla para vapores (laboratorio)
- 1 juego de guantes (quirúrgicos)
- 1 garrafa de H_2O(l) monodestilada ($\sim$ 5 L)
- 1 frasco lavador ($\sim$ 0.5 L) para H_2O(l) monodestilada
- 1 frasco lavador ($\sim$ 100 mL; Nalgene) para H_2O(l) desmineralizada
- 1 frasco con CH_3COOH(l)/glacial (composición y densidad absoluta conocidas)
- 1 frasco con Na(CH_3COOH)(s) (pureza elevada)
- 1 frasco con NaCl(s) (alta pureza)
- 1 navaja retráctil
- 1 rollo de cinta adhesiva (papel)
- 2 matraces Erlenmeyer ($\sim$ 500 mL) con tapones ciegos
- 1 tijeras (escritorio)
- 1 rollo de parafilm (sello)
- 1 lupa de mano
- 1 linterna de mano

B. Técnica

I. Desmineralización y desgasificación de H_2O(l)

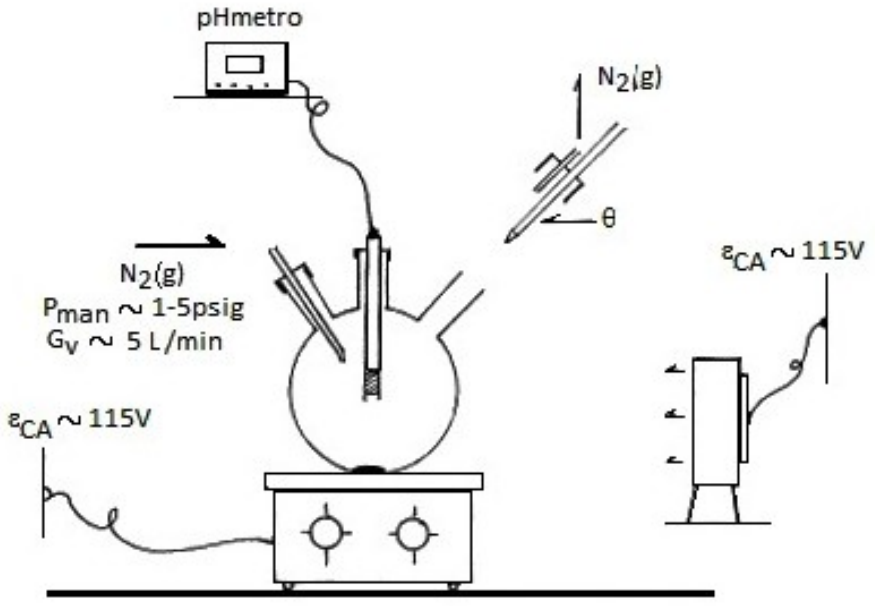
1. Empleando el sistema para desmineralización de H_2O(l), obtener $\sim$ 800 mL de ella. Emplear un recipiente de Nalgene para la colección.
2. Empleando un sistema destilador, coleccionar $\sim$ 500 mL de H_2O(l) exenta de CO_2(g). Tapar (y sellar) el recipiente, y llevarlo a refrigeración para que su θ sea $\sim 30°C$.

II. Preparación de la disolución acuosa del ácido monoprótico−base conjugada ($[HL^0] = [L^-]$) y fuerza iónica definida ($\mu_T \simeq 0.1$ M)

1. Cuantificar la masa necesaria de $Na(Ac)_1$, para que en un $V_T = 250.0$ mL, $[Ac^-] \simeq 0.05$ mol/L[1].
2. Cuantificar el volumen necesario de $CH_3COOH(l)$ glacial, para que en un $V_T = 250.0$ mL, $[HAc^0] = 0.05$ mol/L[1].
3. Cuantificar la masa necesaria de NaCl(s), para que en un $V_T = 250.0$ mL, [NaCl] = 0.05 mol/L.
4. Introducir las especies químicas (pasos 1, 2 y 3) en la bolsa de guantes. Introducir así también todo el instrumental y $H_2O(l)$ tratada en la bolsa. Purgarla y llenarla aproximadamente cinco veces con $N_2(g)$. Mantener una sobrepresión ligera en su interior.
5. Preparar un $V_T = 250.0$ mL de disolución acuosa, con $[HL^0] \simeq 0.05$ M[1], $[L^-] \simeq 0.05$ M[1] y [NaCl] = 0.05 M Dicha disolución se caracteriza porque $I_T = \sum_i I_i \simeq 0.1$ M ($I_{NaCl} = 0.05$ M; $I_{L^-Na^+} \simeq 0.05$ M).
6. Tapar el matraz aforado que contiene la disolución acuosa así preparada.
7. Extraer el contenido de la bolsa. Suspender su operación.

III. Medición del pH^+ de la disolución

1. Establecer el arreglo que se muestra en el esquema.



[1]También se puede emplear un cociente $[L^-]/[HL^0]$, dentro del rango $0.8 - 1.2$ (ver Resultados y Comentarios)

2. Con ayuda del ventilador-radiador, llevar el contenido del matraz con $V = 0.25$L (paso 6, parte II de la Técnica) a una $\theta \simeq 25.0$°C.
3. Bajo operación del agitador, vaciar −rápidamente− parte de la disolución en estudio al interior del matraz se tres bocas; utilizar la boca abierta. Tapar la boca con el tapón correspondiente, el cual permite el paso del sensor del termómetro-termistor, y la salida del N_2(g).
4. Bajo agitación ininterrumpida, llevar la disolución a $\theta = 25.0$°C. Con atención, seguir la conducta del pH^+.
5. Bajo constancia en el valor de θ, tomar registro del valor (constante) del pH^+ en la disolución.
6. Suspender el funcionamiento de los instrumentos y equipo auxiliar. Suspender el suministro del N_2(g). Desmontar el arreglo. Preservar la disolución en estudio, para usos futuros, como amortiguador de pH^+ (4-5).
7. Restituir las condiciones iniciales de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $0.00 - 14.00$
- compensación automática de θ (0°C−100°C): si
- reproducibilidad: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mVpH^+
- calibración a $pH^+ = 4.00$ (25.0°C): si

II. Termómetro−termistor

- marca: COMARK
- modelo: 300
- rango: (−40.0°C) − (+150.0°C)
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos, disolventes y gases

1. $Na(CH_3COO)_1 \cdot 3H_2O$
   %m = 99.98
   J.T. Baker (USA)

2. CH_3COOH (glacial)
   %m = 99.8 (min.)
   $\rho(20°C)$= 1.05 $g_m L^{-1}$
   Merck
3. NaCl
   %m = 99.99
   Mallinckrodt
4. H_2O(l) desmineralizada
   Fuente: laboratorio de los autores
   $\Omega^{-1}(23°C) = 0.6\ \mu S$
5. N_2(g)
   %m = 99.995 (min.)
   Infra

C. Datos experimentales

Propiedades de la disolución acuosa construida

(a) $\theta = 25.0°C$
(b) $V_T = 0.25$ L
(c) [HAc] $\simeq 0.05$ M
(d) [NaAc] $\simeq 0.05$ M
(e) [NaCl] $\simeq 0.05$ M
(f) $\mu_T = \sum_i \mu_i \simeq 0.1$ M
(g) $pH^+_{exp} = 4.64$

Comentarios

Del experimento anterior, se desprende el hecho de la construcción de una disolución acuosa con una relación molar preliminar $[Ac^-]/[HAc^0] \simeq 1.0$, y $\mu_T \simeq 0.1$ M. Su pH^+= 4.64 (25.0°C). Para conocer la relación molar exacta, se utilizan los valores $pK^0_a = 4.7575$ (25.0°C, $\mu_T = 0.0$ M), pH^+=4.64 (aquí obtenido).
La determinación de $\gamma_{\text{base conjugada}}/\gamma_{\text{ácido conjugado}}$, se realiza de la manera siguiente. γ_{Ac^-} se puede calcular con base en la ecuación siguiente, que es una aproximación al modelo de Helgeson y colaboradores[2], y que es:

$$\log\gamma_i = \frac{-z_i^2(A)\sqrt{I}}{(1+B\sqrt{I})} - \log(1+0.018I) + bI \qquad (9)$$

[2]E.H. Oelkers & H.C. Helgeson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54** 727 (1990).

en donde z_i es la carga eléctrica del ión (valor convencional), I es la fuerza iónica (M), $A(25°\text{C}) = 0.509$, $B(25°\text{C}) = 1.22$ y $b(25°\text{C}) = 0.064$. Por tanto, para Ac^- (25°C, $I \simeq 0.1$ M), se tiene que

$$\gamma_{\text{Ac}^-} = 0.775$$

γ_{HAc^0} se asume igual a la unidad. En consecuencia

$$\left(\frac{\gamma_{\text{Ac}^-}}{\gamma_{\text{HAc}^0}} \right) \simeq 0.775$$

Por lo tanto, para la ecuación (5), se tiene

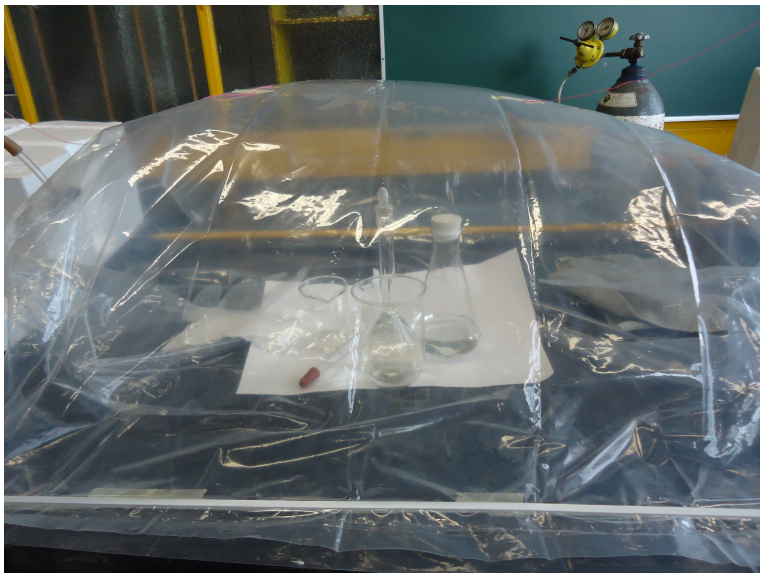
$$\text{pK}_a^0 = \text{pH}^+ - \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}^0]} - \log \frac{\gamma_{\text{Ac}^-}}{\gamma_{\text{HAc}^0}}$$

$$4.7575 = 4.64 - \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}^0]} - \log (0.775)$$

$$\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}^0]} = 0.9844$$

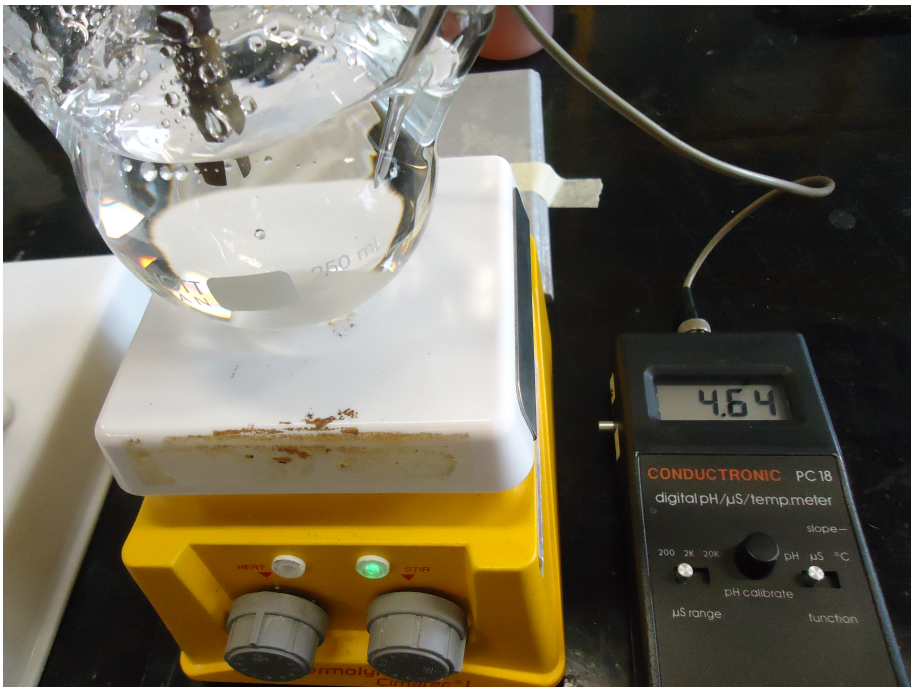
Este es el cociente de concentraciones molares de la disolución construida y aquí estudiada. Así también, dado que dicho cociente es muy cercano a la unidad, posibilita el que su pH^+ (4.64) sea tomado aquí como un estimado del pK_a del ácido acético en $\text{H}_2\text{O(l)}$, a 25°C y $\mu_T \simeq 0.1$ M. De hecho, el pK_a exacto de $\text{HAc}^0_{(\text{ac})}$ a $\mu_T = 0.1$ M, es igual a 4.6469.

De esta forma, y con base en el empleo de la infraestructura pertinente, es factible explorar varios aspectos de la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, considerando como tópico a los equilibrios químicos ligante − protón en medio acuoso. De interés particular en el protocolo presente, ha sido visualizar el efecto de la fuerza iónica sobre coeficientes de actividad y parámetros termodinámicos, como lo es el pK_a de un ácido en medio acuoso. Como colofón, en las fotografías siguientes se muestran algunos aspectos del experimento desarrollado en este protocolo.



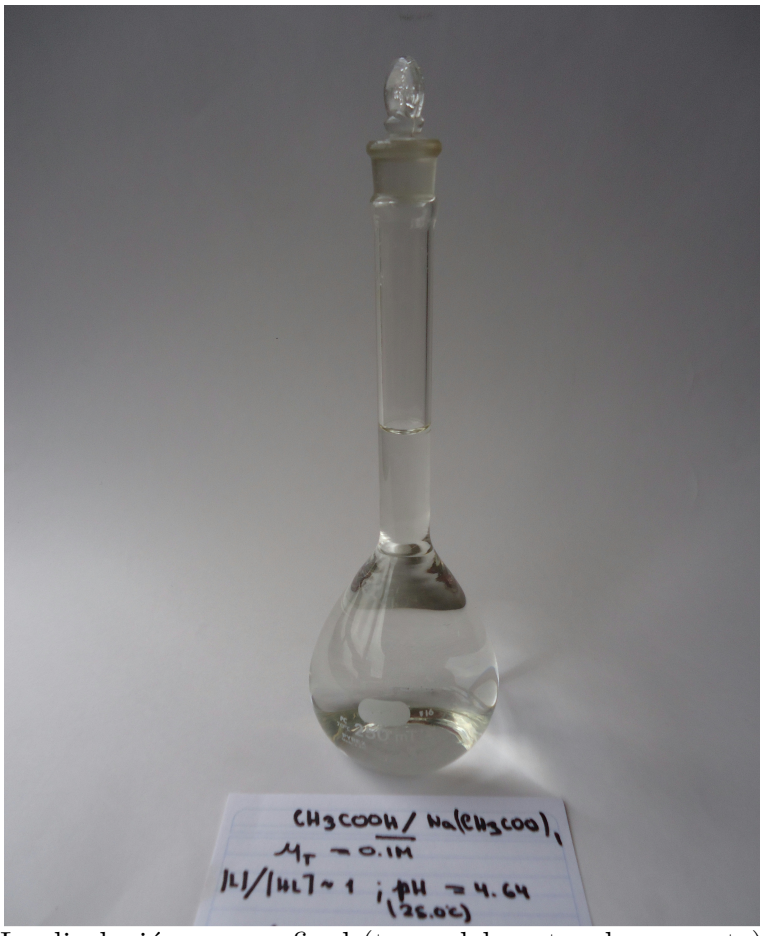
Bolsa de guantes y preparación de la disolución acuosa exenta de CO_2

Una visión (superior) de la disolución acuosa a $\theta = 25°$ C



El pH^+ de la disolución en estudio

Una perspectiva del arreglo experimental final



La disolución acuosa final (tema del protocolo presente)

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y en razón de su realización correspondiente, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 11. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema H_3PO_4: determinación del $pK_{a(2)}$ para el par $H_2PO_4^{1-} - HPO_4^{2-}$ a $\mu_T = 0.2$M

Antecedentes

Una categoría de equilibrios, la cual es obligada a revisar en cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es la que considera a los sistemas ligante-protón. De particular relevancia son los equilibrios ligante-protón en disolución acuosa. Uno de tantos tópicos en este tema es el relacionado al estudio que tiene el efecto de una fuerza iónica sobre coeficientes de actividad de especies que participan en un equilibrio químico dado, y así también sobre la misma constante de equilibrio. En razón de este interés, a continuación se presentan los fundamentos teóricos para su tratamiento experimental.
Considérese el equilibrio químico siguiente:

$$HL^0_{(ac)} = H^+_{(ac)} + L^-_{(ac)}$$

Para dicho equilibrio, se tiene que:

$$K^0_a = \frac{a_{H^+} a_{L^-}}{a_{HL^0}} \tag{1}$$

Se tiene además que $\gamma_i \equiv a_i/[i]$, y al sustituir en (1), se obtiene:

$$K^0_a = \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \tag{2}$$

Y así también:

$$-\log K^0_a = -\log (\gamma_{H^+}[H^+]) - \log \frac{[L^-]}{[HL^0]} - \log \frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \tag{3}$$

Ahora, asumiendo que pX$\equiv -\log$ X, se tiene que:

$$pK^0_a = pH^+ - \log \frac{[L^-]}{[HL^0]} - \log \frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \tag{4}$$

Particularmente, y para cuando $[HL^0]/[L^-]$=1.0, se tiene que

$$\underbrace{pK^0_a}_{(\mu_T=0.0)} = \underbrace{pK_a}_{(\mu_T\neq 0.0)} - \log \frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \tag{5}$$

De esta forma, la ecuación (5) permite determinar el valor de pK_a ($\mu_T \neq 0.0$) toda vez conocidos los valores de pK^0_a ($\mu_T = 0.0$, constante termodinámica) y el cociente de coeficientes de actividad a una μ_T dada.
En razón de lo anterior, los objetivos del protocolo presente, son:

(a) Construir una disolución acuosa con $[H_2PO_4^{1-}]_{(ac)} = [HPO_4^{2-}]_{(ac)} = 0.05$ M, y $\mu_T = 0.2$ M.
(b) A partir de la medición del pH^+, obtener el valor de $pK_{a(2)}$ ($\mu_T = 0.2$ M).
(c) Confrontar dicho valor experimental, con el obtenido de la ecuación (5), y con el correspondiente de programas de cómputo sobre equilibrios químicos.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 matraz volumétrico (0.25 L)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 sistema de desmineralización de H_2O(l) monodestilada
- 1 garrafa (Nalgene, ~ 2 L) para colección de H_2O(l) desmineralizada
- 1 agitador-parrilla
- 1 matraz (~ 1 L) con tapón de caucho
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 ventilador-radiador
- 1 refrigerador (opcional)
- 1 lupa de mano
- 1 juego de vasos graduados ($25 - 500$ mL)
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 jeringa desechable (~ 0.3 mL)
- 1 soporte con base
- 3 pinzas de tres dedos
- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado a 7.00, $\theta = 25.0°$C)
- 1 frasco lavador (~ 0.5 L) para H_2O(l) monodestilada
- 1 garrafa de H_2O(l) monodestilada (~ 3 L)
- 1 frasco con KH_2PO_4 (pureza elevada)
- 1 frasco con $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (pureza elevada)

B. Técnica

1. Con ayuda del sistema propio, obtener ~ 0.5 L de H_2O(l) desmineralizada ($\Omega^{-1} \sim 0.6\mu$S).

2. Llevar $\sim$ 0.5L del H_2O(l) desmineralizada, a ebullición y agitación magnética ($\sim$ 15 min).
3. Retirar al matraz de la parrilla, extraer el magneto, e inmediatamente tapar el recipiente. Llevarlo a ventilación forzada, o de ser posible, al interior de un refrigerador. La intención es llevar al H_2O(l) a una $\theta \sim$ ambiental.
4. Paralelamente, cuantificar las masas necesarias de KH_2PO_4 y $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ para que en un $V_T = 250.0$ mL, se tenga: $[KH_2PO_4]$=$[K_2HPO_4]$= 0.05 mol L^{-1}, y $\mu_T = 0.2$ M.
5. Transferir dichas masas al interior de un matraz volumétrico ($V_T = 250.0$ mL).
6. Rápidamente, agregar el H_2O(l) desmineralizada hasta disolver las sales, y posteriormente, ajustar el volumen total a 250.0 mL. Tapar la disolución, para homogeneización total de la disolución y preservación del CO_2(g) atmosférico.
7. Rápidamente, llevar la disolución a un vaso ($\sim$ 500 mL), someterla a agitación magnética y llevarla a $\theta = 25$°C. Tomar registro del pH^+ (estable en el tiempo).
8. Desmontar el arreglo, y preservar la disolución en un recipiente cerrado, para usos ulteriores eventuales.
9. Restituir las condiciones iniciales de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $0.00 - 14.00$
- resolución: 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mVpH^+
- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a pH^+= 7.00 (25.0°C)

II. Termómetro − termistor

- marca: COMARK
- modelo: 300
- rango: (−40.0°C) − (+150.0°C)
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolvente

1. KH_2PO_4
   %m = 99.92
   Merck
2. $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$
   %m = 99.89 (min.)
   Merck
3. $H_2O(l)$
   $\Omega^{-1}(23°C)= 0.6\mu S$
   fuente: los autores

C. Datos experimentales

Características de la disolución bajo estudio

(a) $V_T = 250.00$ mL ($\theta \sim 20°C$)
(b) $\theta = 25.0°C$
(c) $[KH_2PO_4] = 0.05$ M
(d) $[K_2HPO_4] = 0.05$ M
(e) $[L]_T = 0.1$ M
(f) $\mu_T = 0.2$ M
(g) $pH^+ = 6.86$

Comentarios

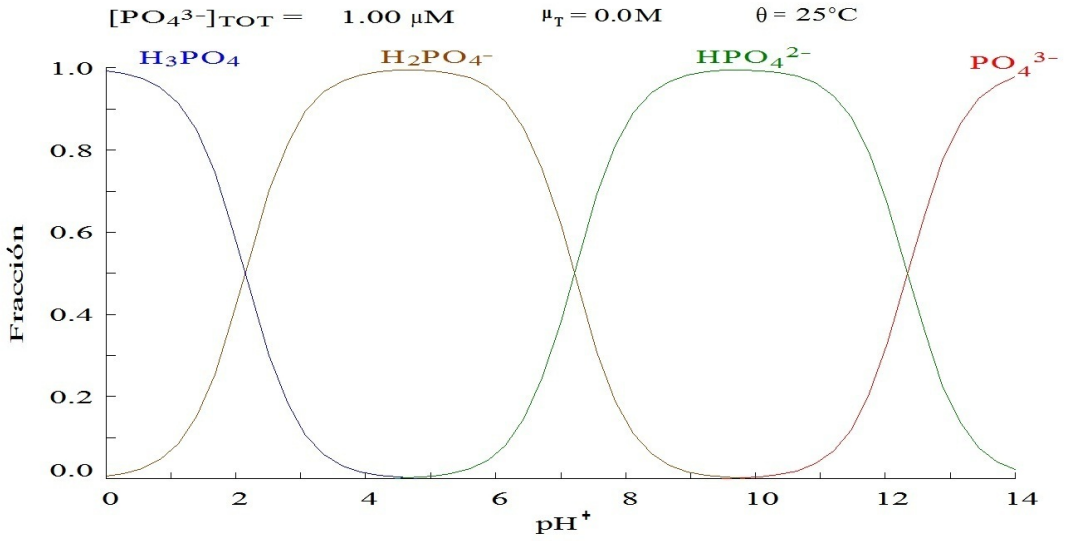
De la realización del protocolo presente se tiene la construcción de una disolución acuosa, con el par $H_2PO_4^{1-}-HPO_4^{2-}$, $[L]_T = 0.1$ M y $\mu_T = 0.2$ M. A este respecto, la figura siguiente muestra el diagrama x_i-pH^+ para el sistema H_3PO_4 con $\mu_T = 0.0$ M[1]. Para las condiciones estándar del sistema, los valores de las constantes termodinámicas sucesivas, son:

$$K^0_{a(1)} = 10^{-2.149}; \quad pK^0_{a(1)} = 2.149$$

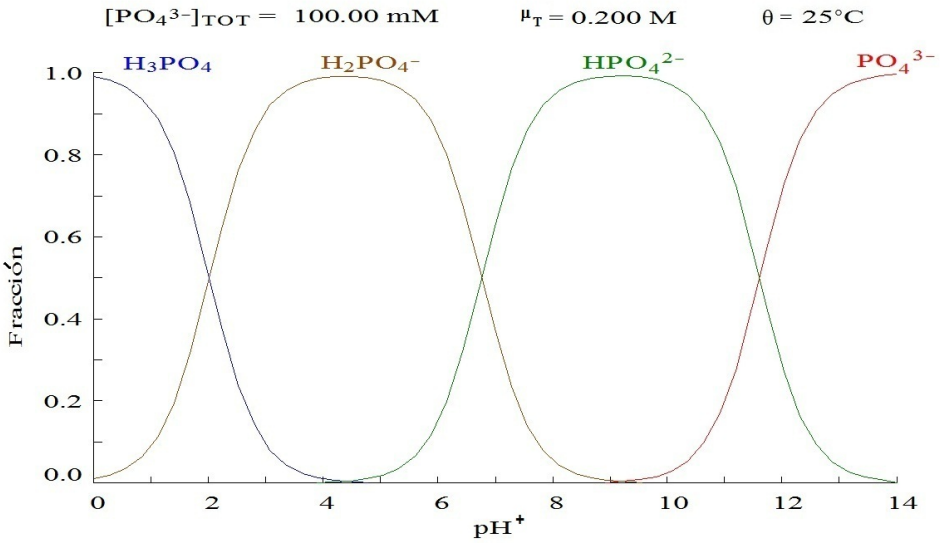
$$K^0_{a(2)} = 10^{-7.207}; \quad pK^0_{a(2)} = 7.207$$

$$K^0_{a(3)} = 10^{-12.346}; \quad pK^0_{a(1)} = 12.346$$

[1] I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden



Ahora, el efecto que tiene la fuerza iónica sobre los coeficientes de actividad de todas las especies que participan en los tres equilibrios químicos, y así también sobre los valores de las constantes de equilibrio, se refleja claramente en el diagrama siguiente $x_i - \mathrm{pH}^+$ para el mismo sistema, bajo las condiciones $\theta = 25.0°\mathrm{C}$, $[\mathrm{L}]_T = 0.1$ M y $\mu_T = 0.2$ M.



Para estas condiciones, se tiene que:

$$\mathrm{K}_{a(1)} = 10^{-2.015}; \quad \mathrm{pK}_{a(1)} = 2.015$$

$$\mathrm{K}_{a(2)} = 10^{-6.765}; \quad \mathrm{pK}_{a(2)} = 6.765$$

$$K_{a(3)} = 10^{-11.610}; \quad pK_{a(1)} = 11.610$$

Para $\mu_T = 0.2$ M, se tiene (del tratamiento de datos experimentales[2]: $\gamma_i - \mu_T$)

$$\left(\frac{\gamma_{HPO_4^{2-}}}{\gamma_{H_2PO_4^{1-}}} \right) \simeq 0.44$$

Ahora y respecto a los datos experimentales, se tiene que $pH^+ = 6.86$. Dicho valor es de entrada un estimado del pK_a del par $H_2PO_4^{1-} - HPO_4^{2-}$ bajo las condiciones experimentales $\theta = 25.0°C$, [ácido conjugado]=[base conjugada]= 0.05 M, $[L]_T = 0.1$ M y $\mu_T = 0.2$ M.
A este respecto, y de la ecuación (5), se tiene que:

$$pK_a^0 = pK_a - \log \left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \right) \tag{6}$$

$$\therefore pK_a = pK_a^0 + \log \left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \right) \tag{7}$$

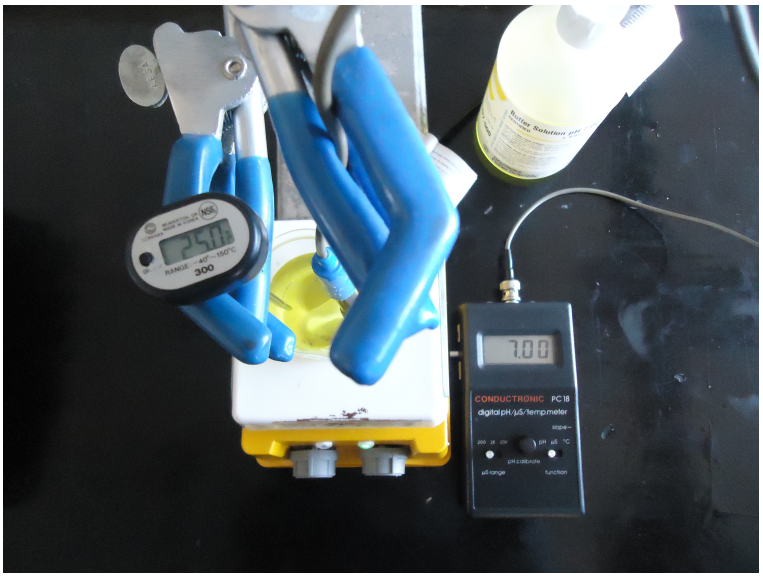
y al sustituir los valores $pK_a^0 = 7.207$ y $\left(\frac{\gamma_{HPO_4^{2-}}}{\gamma_{H_2PO_4^{1-}}} \right) \simeq 0.44$, se tiene que:

$$pK_a \simeq 7.207 + \log(0.44) \simeq 6.85$$

Este valor es consistente con el de 6.86 para el pH^+ de la disolución construida. Estos dos valores aquí obtenidos para el estimado de $pK_{a(2)}$, son ligeramente diferentes del obtenido[1] y acotado anteriormente ($\sim$ 6.76). La posible diferencia puede deberse al modelo empleado en el programa de cómputo utilizado, y que es una aproximación al modelo de Helgeson[3] para el cálculo de γ_i *vs.* μ_T.
De la realización experimental y los resultados obtenidos, se puede decir que con base en una infraestructura computacional y experimental accesible hoy día, es factible explorar ciertos aspectos básicos sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, en particular aquella asociada a los equilibrios ligante−protón en disolución acuosa. De interés particular para el protocolo presente ha sido revisar el efecto de la fuerza iónica sobre coeficientes de actividad y constante de disociación, de especies integrantes de un par ácido conjugado−base conjugada a un valor de μ_T.
Como colofón, en las cuatro fotografías anexas presentan algunos aspectos de la realización experimental del protocolo presente.

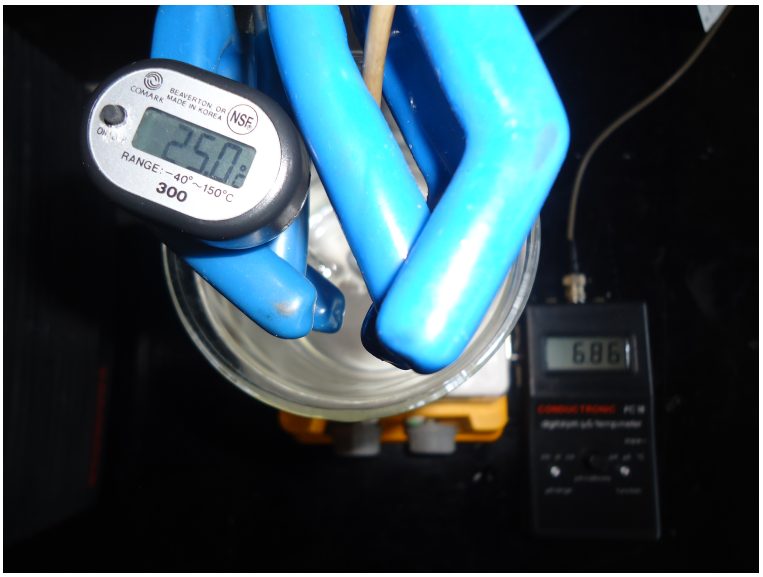
[2]Recuperado de Sapling Learning, McMillan Learning, Source: Source: J. Kielland, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1675, https://sites.google.com/site/chempendix/activity-coefficients-for-aqueous-solutions-at-25-c

[3]H.C. Helgeson, D.H. Kirkham & G.C. Flowers, *Amer. Jour. Sci.*, **281**, 1249 (1981)

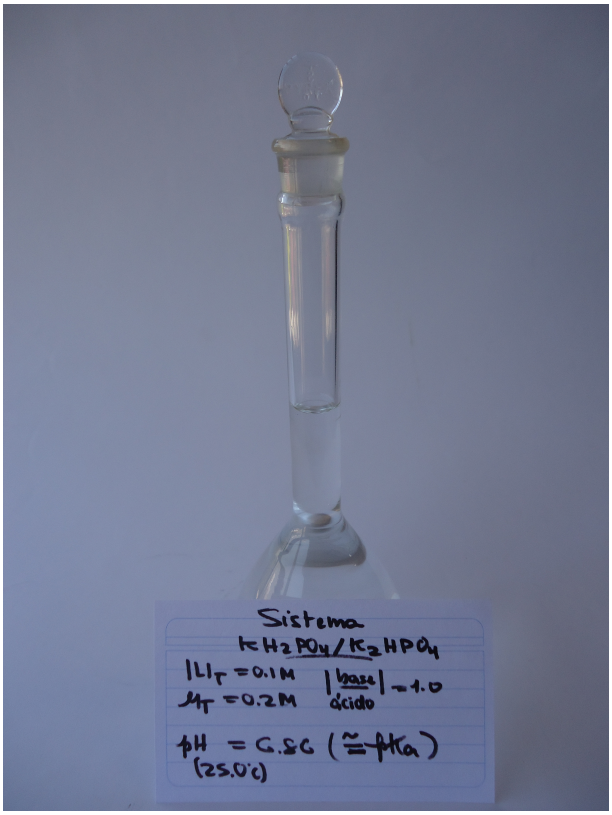


Calibración del pHmetro a 7.00 ($\theta = 25.0°\text{C}$)

Arreglo experimental con la disolución bajo estudio



El pH^+ medido ($\theta = 25.0°C$)



Disolución con su caracterización

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y en razón de su realización correspondiente, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 12. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa y el sistema HCl: coeficiente de actividad de $H^+_{(ac)}$

Antecedentes

En los cursos introductorios convencionales sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es común seleccionar algunos esquemas de equilibrios químicos, suficientemente sencillos, y así establecer ciertas definiciones, realizar una determinada caracterización, y desarrollar cierta álgebra tendiente a establecer relaciones cuantitativas entre magnitudes termodinámicas y la condición de un equilibrio químico. En este análisis introductorio también es dado estudiar efectos tales como el de la presión y/o temperatura sobre la condición de equilibrio químico. Mucho menos común es abordar tópicos tales como el efecto de las concentraciones analíticas, o el de un ambiente iónico inerte, sobre los coeficientes de actividad de las especies participantes en un equilibrio químico, o sobre las mismas constantes de estabilidad termodinámica que caracterizan al estado de equilibrio. Los autores consideran pertinente el estudio de tales tópicos en un primer contacto al tema del Equilibrio Químico.
Para tales efectos, a continuación se considerarán las bases elementales que conforman el objetivo central del protocolo presente.
Sea la definición siguiente de pH^+:

$$pH^+ \equiv -\log a_{H^+_{(ac)}} \tag{1}$$

y también, considérese la definición siguiente de coeficiente de actividad (γ):

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{[i]} \tag{2}$$

En (2), a_i denota la concentración efectiva de i, y $[i]$ denota la concentración analítica de i. Por tanto, sustituyendo (2) en (1) se tiene que:

$$pH^+ = -\log \left(\gamma_{H^+}[H^+]\right) \tag{3}$$

$$\therefore pH^+ = -\log \gamma_{H^+} - \log [H^+] \tag{4}$$

La ecuación (4) establece que conociendo experimentalmente $[H^+]$ y el pH^+, se conoce por tanto γ_{H^+}. Lo anterior da pauta al protocolo presente: elaborar una disolución acuosa con $[H^+]$ y μ_T conocidas, y con base en la medición cuidadosa del pH^+ en ella, es factible conocer $\gamma_{H^+_{(ac)}}$ para dicha μ_T.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa

- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 matraz volumétrico (100.00 mL)
- 1 frasco lavador (~ 0.5 L; Nalgene) para $H_2O(l)$ desmineralizada
- 1 garrafa (~ 2 L; Nalgene) con $H_2O(l)$ desmineralizada
- 1 juego de pipetas graduadas ($1.0 - 10.0$ mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 jeringa desechable (0.3 mL)
- 1 lupa de mano
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 ventilador-radiador
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado a 10.00, 7.00 y 4.00; $\theta = 25.0°C$)
- 1 juego de vasos graduados ($25 - 500$ mL)
- 1 soporte con base
- 2 pinzas de tres dedos
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 frasco con NaCl(s) (pureza elevada)
- 1 frasco con HCl (ac) (0.1 N) (disolución valorada de firma comercial; producto nuevo)

B. Técnica

1. Cuantificar la masa necesaria de NaCl, para elaborar una disolución acuosa (ver abajo) con [NaCl]= 0.1 M, en un volumen final de 100.0 mL.
2. Con las precauciones del caso, transferir dicha masa al interior de un matraz volumétrico ($V = 100.0$ mL).
3. Con las precauciones correspondientes, agregar cuidadosamente HCl (0.1 N) al interior del matraz. Disolver totalmente el NaCl, y posteriormente ajustar el volumen final (100.0 mL) con más HCl (0.1 N).
4. Transferir la disolución resultante a un vaso (~ 250 mL) y llevarla a agitación ininterrumpida y a $\theta = 25.0°C$.
5. Bajo dichas condiciones, medir cuidadosamente el pH^+ (resolución mínima: 0.01 unidades de pH^+). Corroborar su constancia ($\theta = 25.0°C$) por varios minutos.
6. Transferir la disolución bajo estudio a un recipiente con cierre adecuado, para usos ulteriores eventuales.
7. Restituir las condiciones iniciales de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. pHmetro (a)

- marca: Thermo-Scientific
- rango: $0.00 - 14.00$
- resolución: 0.01
- calibración a pH^+ 10.00, 7.00, 4.00; 25.0°C

II. pHmetro (b)

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $0.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente:
- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a $pH^+ = 1.00$ (25.0°C)

III. Termómetro-termistor

- Termómetro-termistor
- marca: COMARK
- modelo: 300
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolvente

1. HCl (0.1 N)
   $V = 1$ L
   J.T. Baker
2. NaCl(s)
   %m = 99.99 (min.)
   Aldrich
3. H_2O(l)
   Ω^{-1}(23°C)= 0.6μS
   fuente: laboratorio de los autores

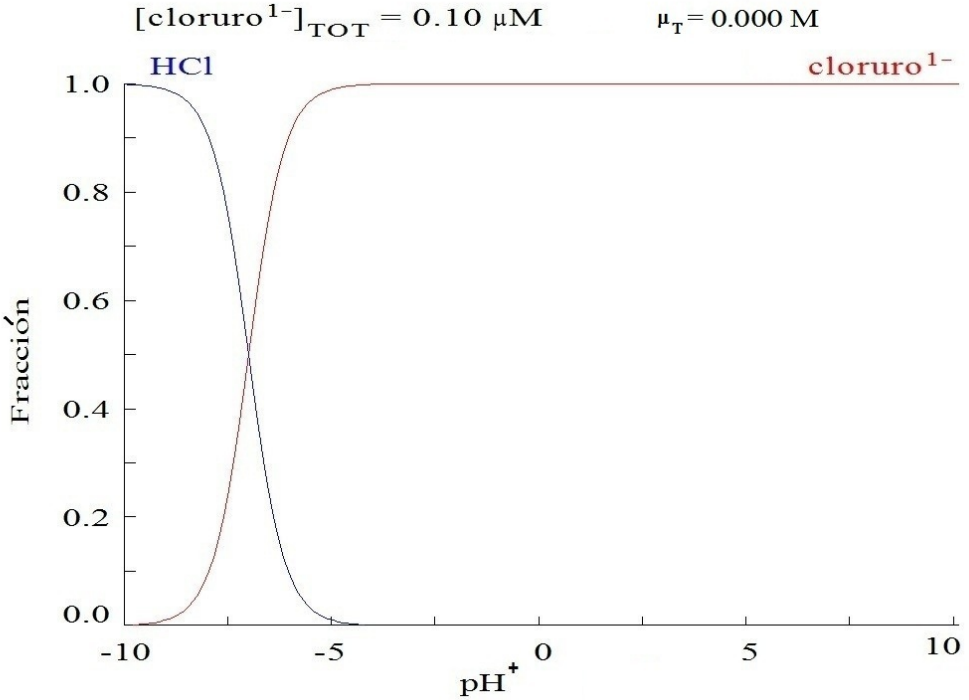
C. Datos experimentales

Características de la disolución bajo estudio

(a) $V_T = 100.0$ mL
(b) $\theta = 25.0°C$
(c) $[NaCl]_{(ac)} = 0.1$ M
(d) $[HCl]_{(ac)} = 0.1$ M
(e) $\mu_T = 0.2$ M
(f) $pH^+ = +1.10$

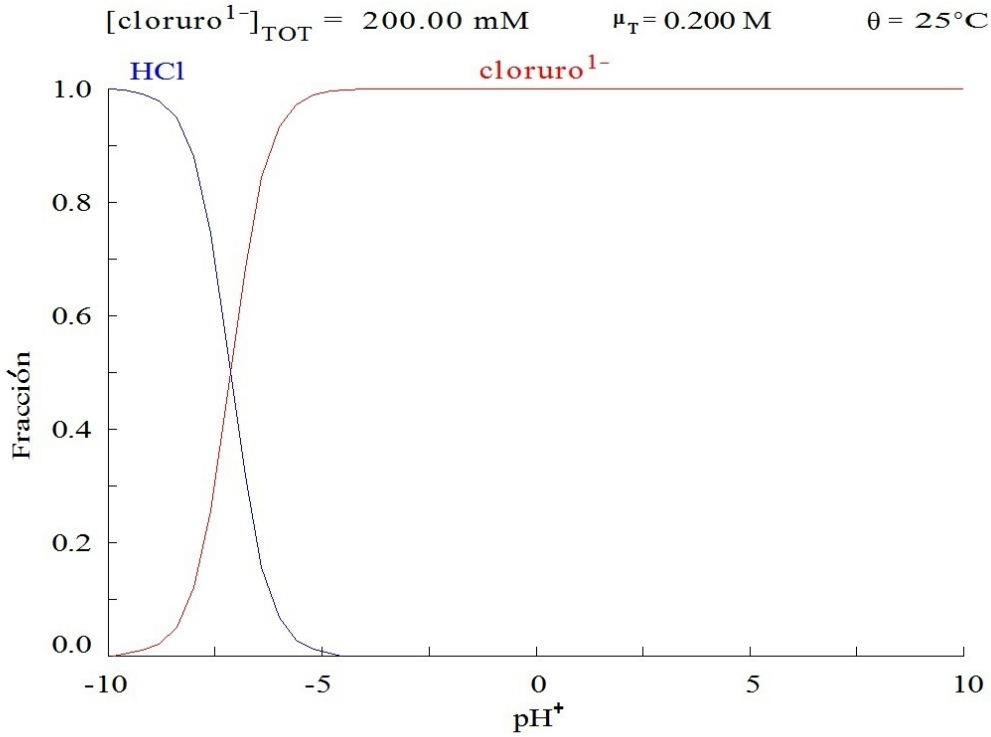
Comentarios

En este experimento se construyó una disolución acuosa de molaridad conocida de HCl, la cual presenta también una cierta fuerza iónica. Bajo dichas condiciones de molaridad y fuerza iónica, el HCl se encuentra totalmente disociado. A guisa de ilustración, las dos gráficas[1] siguientes muestran respectivamente la conducta x_i en función del pH^+ para dos condiciones del sistema HCl(ac): a) 10^{-7} M y $\mu_T = 0.0$ M; b) 0.2 M y $\mu_T = 0.2$ M.



a) [HCl]= 10^{-7} M y $\mu_T = 0.0$ M

[1] I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden



b) [HCl]= 0.2 M y $\mu_T = 0.2$ M

La primera gráfica corresponde a las condiciones estándar de dilución remarcable y fuerza iónica nula: $\mathrm{pK}_a = -7.000$; la segunda corresponde a las condiciones experimentales aquí establecidas: $[\mathrm{Cl}]_T = 0.2$ M, $\mu_T = 0.2$ M ($\mathrm{pK}_a = -7.135$).
De interés particular en el protocolo, es obtener el valor de $\gamma_{\mathrm{H}^+_{(ac)}}$. Así, y con base en la ecuación (4) se tiene que:

$$\mathrm{pH}^+ = -\log\,\gamma_{\mathrm{H}^+} - \log\,[\mathrm{H}^+]$$

$$1.10 = -\log\,\gamma_{\mathrm{H}^+} - \log(0.1)$$

$$\therefore -\log\,\gamma_{\mathrm{H}^+} = 0.1$$

$$\therefore \gamma_{\mathrm{H}^+} = 10^{-0.10} = 0.7943$$

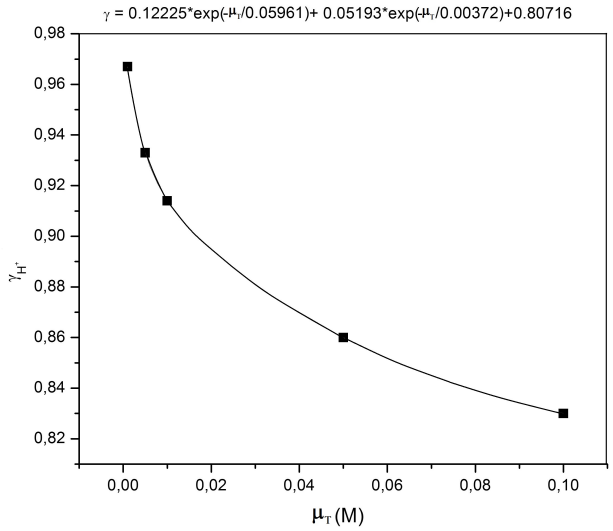
Así, a las condiciones experimentales establecidas aquí (no ideales), $\gamma_{\mathrm{H}^+_{(ac)}} < 1.0$.
Por otra parte, considerando la base de datos obtenida de la literatura[2], se tienen los

[2]Recuperado de Sapling Learning, McMillan Learning, Source: Source: J. Kielland, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1675, https://sites.google.com/site/chempendix/activity-coefficients-for-aqueous-solutions-at-25-c

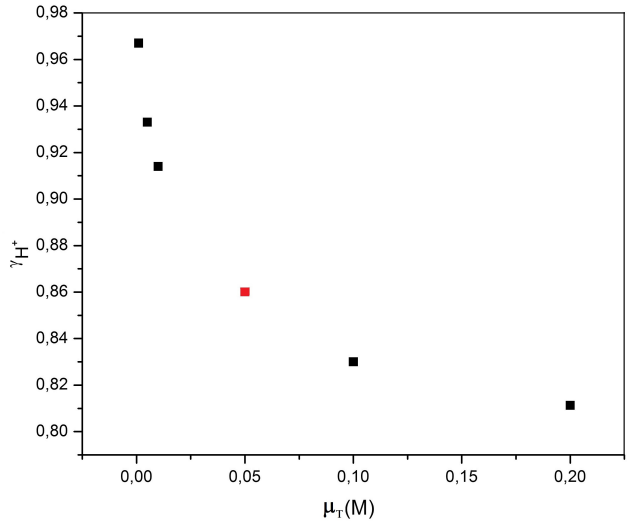
valores siguientes de $\gamma_{\mathrm{H}^+_{(ac)}}$ *vs.* μ_T (M):

$\gamma_{\mathrm{H}^+_{(ac)}}$	μ_T (M)
0.967	0.001
0.933	0.005
0.914	0.010
0.860	0.050
0.830	0.100

La gráfica siguiente muestra la conducta γ_{H^+} *vs.* μ_T así como la ecuación de ajuste que reproduce satisfactoriamente la conducta experimental:



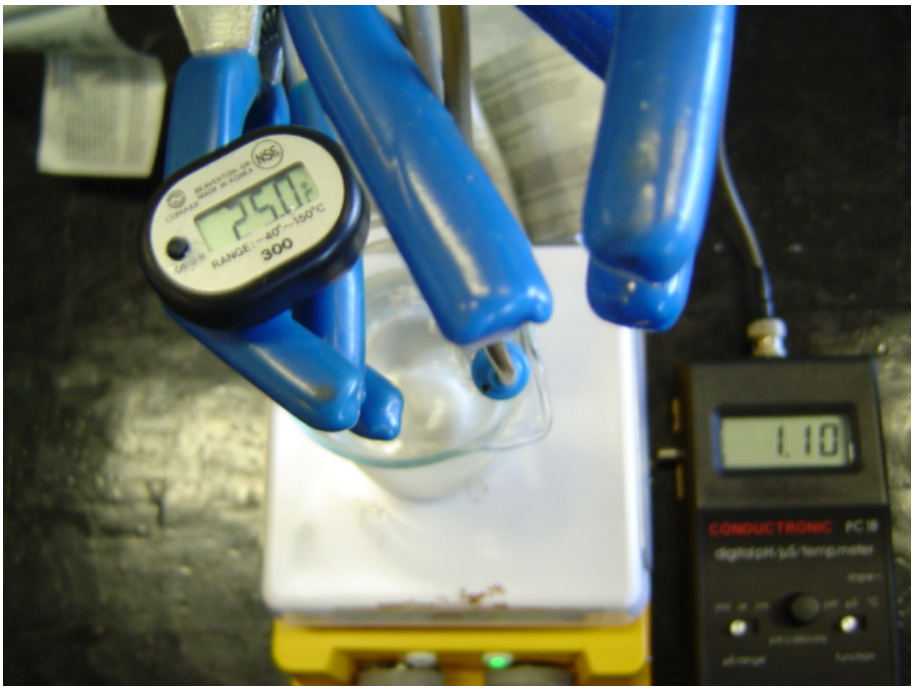
Con la ecuación de ajuste se calculó el valor de γ_{H^+} para las condiciones experimentales aquí establecidas ($\mu_T = 0.2$ M). La gráfica siguiente muestra los datos de la tabla anterior, así como el punto calculado (en rojo) ($\mu_T = 0.2$ M, $\gamma_{\mathrm{H}^+} = 0.8113$):



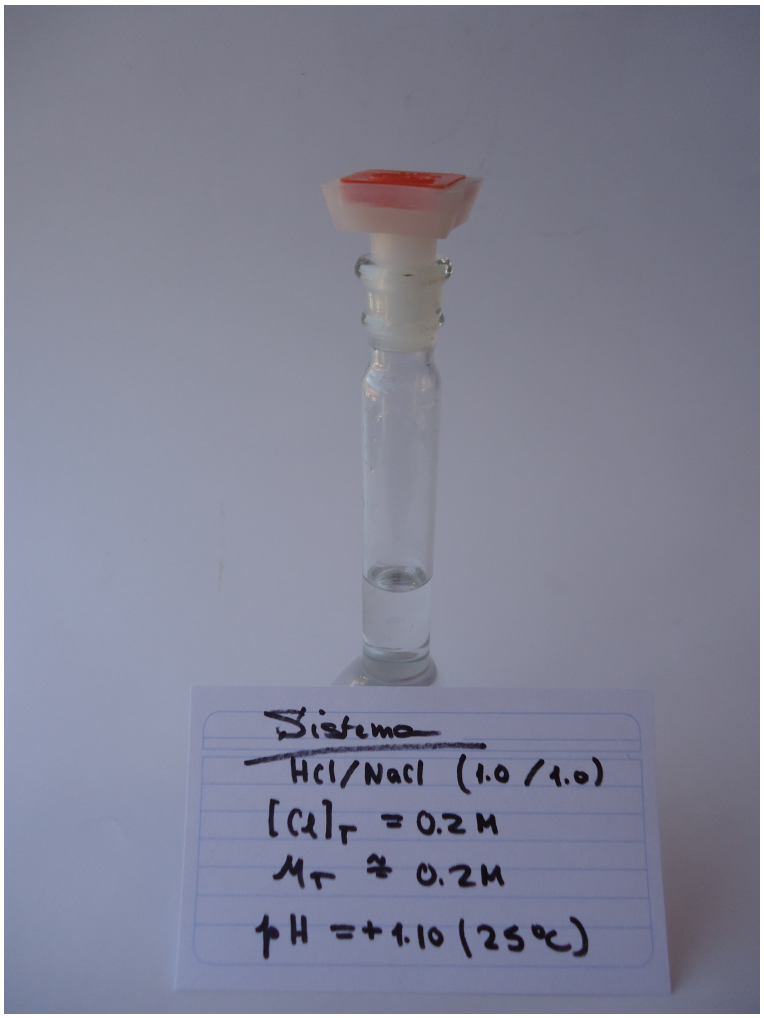
En resumen, el valor experimental aquí obtenido para γ_{H^+} (25.0°C, $\mu_T = 0.2$ M) es ~ 0.79; el valor (extrapolación de bases de datos) es ~ 0.81. Asumiendo el valor de la extrapolación como exacto, el aquí obtenido difiere en 0.02, que es muy aceptable en esta aproximación.
Por último y de los resultados obtenidos, se puede afirmar que con base en una infraestructura básica hoy día, es factible revisar ciertos aspectos sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, en particular aquella asociada a equilibrios ligante-protón en medio acuoso. De interés particular para el protocolo presente ha sido determinar el valor de γ_{H^+} bajo ciertas condiciones de fuerza iónica total; ello se considera una experiencia pedagógica necesaria.
Como colofón, en las cuatro fotografías siguientes, se muestran aspectos del experimento realizado.

El sistema HCl 0.1 N y varios sistemas de ajuste de pH^+

La disolución para calibración del pHmetro a 1.00



Valor experimental de $pH^{+} = 1.10$ (25.0°C)



La disolución bajo estudio

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y en razón de su realización respectiva, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 13. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema $H_2PO_4^{1-}$–HPO_4^{2-}: determinación de la relación $\gamma_{HPO_4^{2-}}/\gamma_{H_2PO_4^{1-}}$ y del pK_a a una fuerza iónica dada

Antecedentes

Uno de los equilibrios químicos obligados a revisar en un curso introductorio sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es el referente a los de la clase ligante-protón. Muchas facetas dan forma y a la vez son tema de estudio para esta clase. Una de tantas, es la asociada al efecto que tiene la fuerza iónica sobre coeficientes de actividad y constantes de equilibrio. Siendo de interés particular para este protocolo dicho tópico, a continuación se establecerán las bases indispensables para su ejecución experimental. Considérese el esquema siguiente, correspondiente al equilibrio químico de disociación protónica de un ácido en medio acuoso:

$$\mathrm{HL}^0_{(ac)} = \mathrm{H}^+_{(ac)} + \mathrm{L}^-_{(ac)} \tag{1}$$

Para dicho equilibrio, se tiene la expresión siguiente:

$$K_a^0 = \frac{a_{\mathrm{H}^+} a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \tag{2}$$

donde K_a^0 denota la constante Termodinámica del equilibrio químico, y las a_i denotan actividades (concentraciones efectivas) de las especies participantes en dicho equilibrio. La expresión (2) se puede expresar también así:

$$\log K_a^0 = \log \left(\frac{a_{\mathrm{H}^+} a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \right) \tag{3}$$

$$\therefore \log K_a^0 = \log a_{\mathrm{H}^+} + \log \left(\frac{a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \right) \tag{4}$$

A su vez, se tiene que:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{[i]} \tag{5}$$

donde γ_i denota coeficiente de actividad de la especie i y $[i]$ denota concentración molar de i. Sustituyendo (5) en (4) se tiene:

$$\log K_a^0 = \log \left(\gamma_{\mathrm{H}^+} [\mathrm{H}^+] \right) + \log \left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-} [\mathrm{L}^-]}{\gamma_{\mathrm{HL}^0} [\mathrm{HL}^0]} \right) \tag{6}$$

Y así también

$$-\log K_a^0 = -\log\left(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+]\right) - \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-]}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0]}\right) \tag{7}$$

$$\therefore \mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pH}^+ - \log\left(\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]}\right) - \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) \tag{8}$$

Para disoluciones acuosas ideales (dilución formalmente infinita y fuerza iónca nula), se tiene que $\gamma_i = 1.0$, y por tanto:

$$\therefore \mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pH}^+ - \log\left(\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]}\right) \tag{9}$$

y también, para cuando $[\mathrm{HL}^0]$=$[\mathrm{L}^-]$, se llega a:

$$\mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pH}^+$$

Es decir, el pH^+ del sistema es a su vez el valor del pK_a bajo condiciones estándar (pK_a^0).

Para condiciones no ideales (concentraciones molares claramente cuantificables por métodos convencionales, y fuerza iónica mayor que cero), se debe utilizar la ecuación (8). Para cuando $[\mathrm{L}^-]/[\mathrm{HL}^0]$= 1.0, se tiene que:

$$\mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pK}_{a(\mu)} - \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) \tag{10}$$

donde $\mathrm{pK}_{a(\mu)}$ corresponde al pk_a del sistema ácido−base, a las condiciones de μ_T impuesta al sistema.
De esta forma, construyendo cuidadosamente una disolución acuosa con $[\mathrm{HL}^0]$=$[\mathrm{L}^-]$ (y la cual se encuentra a una μ_T dada), es posible saber a través de la medición de su pH^+, el valor de pK_a a dichas condiciones de μ_T. Así también, y a partir de la ecuación (10), es posible conocer el cociente $\gamma_{\mathrm{L}^-}/\gamma_{\mathrm{HL}^0}$.
Los objetivos del protocolo presente son:

- construir una disolución acuosa con concentraciones dadas para el par $\mathrm{H_2PO_4^{1-}}$ − $\mathrm{HPO_4^{2-}}$, y una fuerza iónica también dada.
- determinar el cociente de actividades ($\gamma_{\mathrm{base}}/\gamma_{\mathrm{ácido}}$) y el pK_a para dicho par, bajo las condiciones de $[\mathrm{L}]_T$, [base]/[ácido] y μ_T establecidas al par ácido−base en estudio.

Experimental

A. Infraestructura

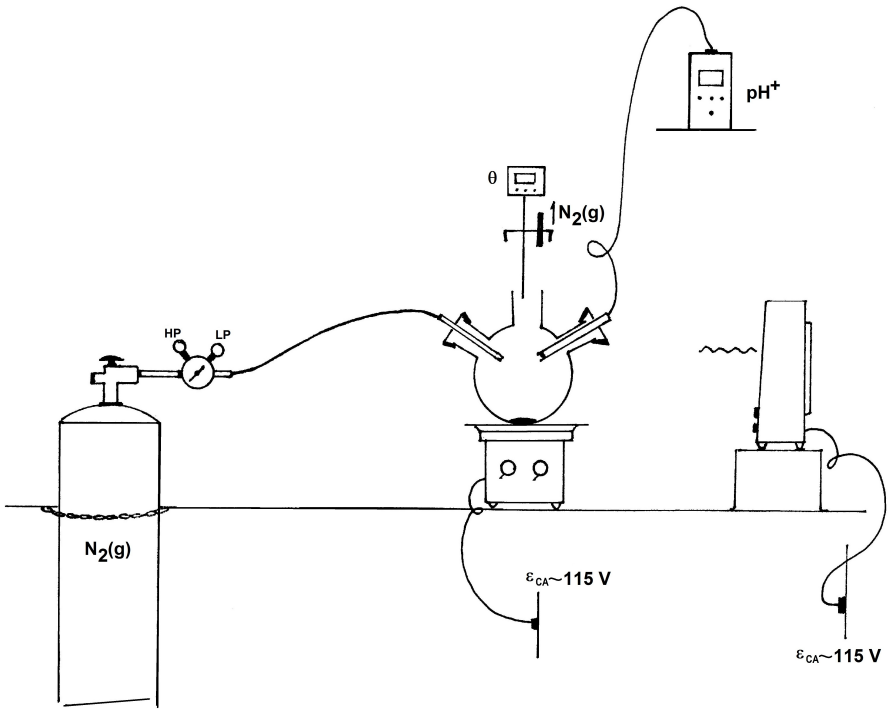
- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- 1 juego de espátulas
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 matraz volumétrico ($V = 0.25$ L)
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 lupa de mano
- 1 bolsa de guantes para atmósfera inerte, con accesorios para conexiones a red de vacío, tanque de N_2(g), y con sistema de control de sobrepresión con sello
- 1 red a vacío (laboratorio)
- 1 sistema de desmineralización de H_2O(l) monodestilada
- 1 garrafa (Nalgene, ~ 2 L) colectora de H_2O(l) desmineralizada
- 1 matraz con tapón (capacidad ~ 0.5 L)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 tramo de Parafilm
- 1 tijeras de escritorio
- 1 rollo de cinta adhesiva de papel
- 4 soportes con base
- 5 pinzas (3 dedos)
- 2 m de cordel para sujeción de bolsa de guantes
- 1 cilindro con N_2(g), con accesorios para regulación de presión
- 1 tramo (~ 2 m) de manguera para conexiones a vacío y a tanque con N_2(g)
- 1 boquilla para burbujeo de N_2(g) en matraz de 3 bocas
- 1 juego de tapones para bocas 24/40
- 1 juego de horadadores
- 1 matraz de 3 bocas (24/40) (capacidad ~ 250 mL)
- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 juego de vasos graduados ($25 - 250$ mL)
- 1 pHmetro (calibrado a 7.00, $\theta = 25.0$°C)
- 1 frasco lavador (~ 0.5 L) para H_2O(l) monodestilada
- 1 garrafa con H_2O(l) monodestilada (~ 3 L)
- 1 frasco con KH_2PO_4 (pureza elevada)
- 1 frasco con K_2HPO_4 (pureza elevada)

B. Técnica

1. Obtener ~ 0.5 L de H_2O(l) desmineralizada.
2. En un matraz de ~ 0.5 L, llevarla a ebullición para desgasificarla.
3. Retirar el recipiente y cerrarlo inmediatamente.

4. De ser posible, llevarlo al interior de un refrigerador, de lo contrario, llevarlo a ventilación para disminuir su temperatura a θ ambiental.
5. Cuantificar la masa necesaria de KH_2PO_4 para que en un volumen de 0.25 L, $[KH_2PO_4]$= 0.036M.
6. Cuantificar la masa necesaria de $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ para que en un volumen de 0.25 L, $[K_2HPO_4]$= 0.055M.

   Nota: La intención aquí es construir una disolución acuosa (V_T = 0.25L) que presente relación molar $[K_2HPO_4]/[KH_2PO_4] \simeq$ 1.5, y además $[L]_T \simeq$ 0.1 M y $\mu_T \simeq$ 0.2 M.
7. Transferir las masas de (5) y (6) al interior de un matraz volumétrico (0.25 L).
8. Introducir el matraz a una bolsa de guantes, así como el H_2O(l) desmineralizada y desgasificada, y todo el instrumental necesario para elaborar en el interior y bajo atmósfera inerte, la disolución referida en la nota anterior. Cerrar la bolsa, practicar vacío a su interior, en la medida mayor posible.
9. Introducir N_2(g) al interior de la bolsa, hasta lograr una ligera sobrepresión respecto a la presión exterior (P atmosférica). Volver a evacuar la bolsa y a introducir el N_2(g). Repetir la evacuación y la inyección de N_2(g).
10. Ahora, y bajo una atmósfera inerte, preparar la disolución acuosa (V_T = 250.0 mL, $[L]_T \simeq$ 0.1 M, μ_T = 0.2 M, [base conjugada]/[ácido conjugado]$\simeq$ 1.5). Tapar firmemente la disolución construida.
11. Calibrar el pHmetro a 7.00 (θ = 25.0°C).
12. Establecer el arreglo siguiente:



13. Alimentar N_2(g) al interior del matraz. Bajo dicho suministro y por tanto atmósfera rica en N_2(g), incorporar la disolución preparada al interior del matraz. Llevar la disolución a agitación y colocar el tercer tapón (este último tiene un tubo que permitirá la salida del N_2(g) excedente).
14. Llevar la disolución a $\theta = 25.0°C$; bajo dichas condiciones, tomar registros sucesivos del pH^+ de la disolución, que debe ser constante en el tiempo.
15. Apagar los instrumentos, suspender el suministro de N_2(g), retirar la disolución y guardarla en un recipiente cerrado. Desmontar el arreglo experimental.
16. Restituir las condiciones iniciales de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH^+
- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a $pH^+ = 7.00$ (25.0°C)

II. Termómetro-termistor

- Termómetro-termistor
- marca: COMARK
- modelo: 300
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos, disolvente y N_2(g)

1. KH_2PO_4
   %m = 99.92
   Merck
2. K_2HPO_4
   %m = 99.89

Merck

3. H_2O(l)
   Ω^{-1}(23°C)= 0.6μS
   fuente: los autores
4. N_2(g)
   %m = 99.996
   Infra

C. Datos experimentales

Características de la disolución bajo estudio

(a) $V_T = 250.0$ mL ($\sim$ 20°C)
(b) $\theta = 25.0$°C
(c) $[KH_2PO_4] = 0.036$ M
(d) $[K_2HPO_4] = 0.055$ M
(e) $[K_2HPO_4]/[KH_2PO_4]$= 0.055 M/0.036M= 1.5
(f) $\mu_T \sim 0.2$ M
(g) $pH^+ = 7.07$

Comentarios

En el protocolo presente se elaboró una disolución acuosa, con el par $H_2PO_4^{1-}-HPO_4^{2-}$ bajo las condiciones de $[L]_T \simeq 0.1$ M y $\mu_T = 0.2$ M. Como se desprende de los datos anteriores, las condiciones son no ideales, y por tanto $\gamma_i \neq 1.0$ y $pK_a \neq pK_a^0$. Como un primer punto a exponer, son los equilibrios ligante−protón para el sistema H_3PO_4 bajo condiciones ideales. A continuación se presenta el cálculo[1] de la conducta x_i-pH^+ para el H_3PO_4, con base en el empleo de los valores estándar de pK_a ($=pK_{a,i}^0$) (la tabla y la figura son originales de la salida del programa).

[1]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.

Distribución de especies predominantes
A.Fosfórico en función del pH^+
K1 = 1E-2.12 K2 = 1E-7.21 K3 = 1E-12.32

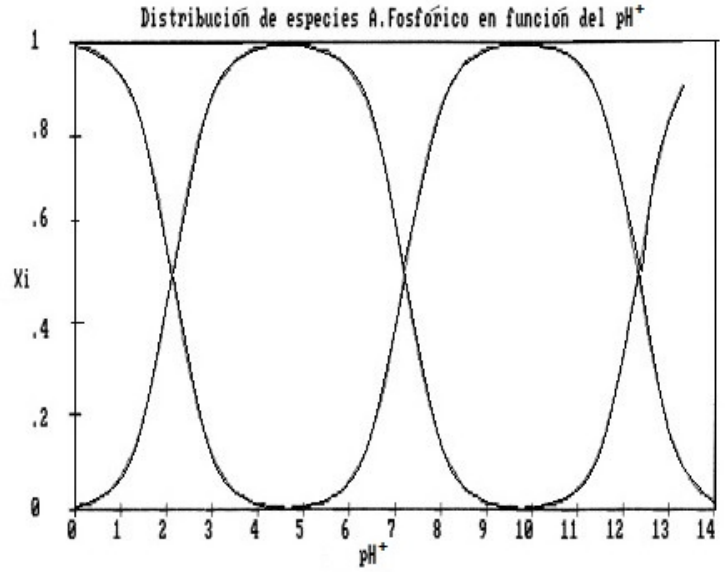
pH^+	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
0	.9924713	7.528668E-03	4.64214E-10	2.221872E-22	1
.1	.9905404	9.459589E-03	7.342981E-10	4.424592E-22	1
.2	.9881201	1.187982E-02	1.160941E-09	8.806653E-22	.999
.3	.9850901	1.490995E-02	1.834325E-09	1.75177E-21	1
.4	.9813018	1.869833E-02	2.896028E-09	3.481798E-21	1
.5	.9765736	2.342638E-02	4.567781E-09	6.913629E-21	1
.6	.9706858	2.931425E-02	7.195797E-09	1.371133E-20	1
.700	.9633736	3.662646E-02	1.131866E-08	2.715163E-20	1
.800	.9543232	.0456768	1.777034E-08	5.366568E-20	.999
.900	.9431684	5.683154E-02	2.78349E-08	1.058255E-19	.999
1	.9294909	7.050914E-02	4.34756E-08	2.080878E-19	1
1.1	.9128256	8.717422E-02	6.766878E-08	4.077456E-19	.999
1.2	.8926766	.1073234	1.048805E-07	7.956016E-19	1
1.3	.8685407	.1314591	1.617301E-07	1.544514E-18	.999
1.4	.8399504	.1600494	2.478873E-07	2.980269E-18	1
1.5	.8065271	.1934726	3.772417E-07	5.709799E-18	1
1.6	.7680515	.2319481	5.693654E-07	1.084906E-17	1
1.7	.7245375	.2754617	8.512588E-07	2.042033E-17	1
1.8	.6763007	.3236981	1.259332E-06	3.803132E-17	1
1.9	.6240005	.3759977	1.841559E-06	7.001427E-17	1
2	.5686396	.4313577	2.659732E-06	1.273031E-16	1
2.1	.5115088	.4884874	3.79187E-06	2.284833E-16	.999
2.2	.4540756	.5459191	5.334926E-06	4.046963E-16	1
2.3	.397839	.6021537	7.408108E-06	7.074701E-16	1
2.4	.344176	.6558139	1.015735E-05	1.221185E-15	1
2.5	.2942147	.7057715	1.376144E-05	2.082881E-15	1
2.6	.2487548	.7512268	1.844042E-05	3.513752E-15	1
2.7	.2082461	.7917293	2.446677E-05	5.869175E-15	.999
2.8	.1728166	.8271513	3.217987E-05	9.718169E-15	1
2.9	.1423308	.8576271	4.200472E-05	1.596976E-14	1
2.99	.1164655	.8834799	5.447487E-05	2.607332E-14	.999
3.09	9.478086E-02	.9051489	7.026181E-05	4.233694E-14	1
3.19	7.678251E-02	.9231273	9.021127E-05	6.843224E-14	1
3.29	6.196768E-02	.9379169	1.153887E-04	1.101953E-13	.999
3.39	4.985663E-02	.9499963	1.471367E-04	1.768971E-13	1
3.49	4.001131E-02	.9598015	1.871458E-04	2.832562E-13	.999
3.59	3.204423E-02	.9677182	2.375461E-04	4.526346E-13	.999
3.69	2.562094E-02	.9740781	3.01018E-04	7.220908E-13	1
3.79	2.045765E-02	.9791614	3.809367E-04	1.150409E-12	1
3.89	1.631713E-02	.9832013	4.815498E-04	1.830799E-12	1
3.99	1.300319E-02	.9863886	6.081998E-04	2.911021E-12	1
4.09	1.035486E-02	.9888776	7.676105E-04	4.625303E-12	1
4.19	8.24107E-03	.9907908	9.682339E-04	7.344789E-12	1
4.29	6.555584E-03	.9922237	1.220697E-03	1.165754E-11	.999
4.39	5.212665E-03	.9932491	1.538355E-03	1.849506E-11	1
4.49	4.143362E-03	.9939187	1.937978E-03	2.93324E-11	1
4.59	3.292344E-03	.9942671	2.440624E-03	4.650499E-11	1
4.69	2.615319E-03	.994312	3.072704E-03	7.370881E-11	1

Distribución de especies predominantes
A.Fosfórico en función del pH^+

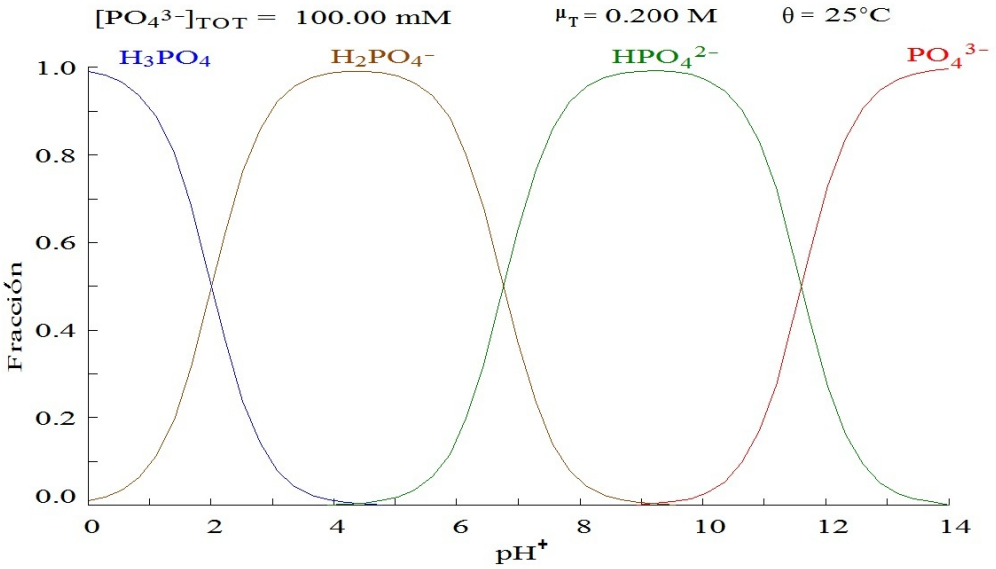
pH^+	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
4.79	2.076887E-03	.9940558	3.867307E-03	1.167904E-10	1
4.89	1.648785E-03	.9934853	4.865853E-03	1.849938E-10	.999
4.99	1.308471E-03	.9925715	6.120113E-03	2.92926E-10	1
5.09	1.037989E-03	.9912674	7.694646E-03	4.636468E-10	1
5.19	8.23041E-04	.9895072	9.669776E-03	7.335245E-10	1
5.29	6.522419E-04	.9872026	1.214518E-02	1.159851E-09	1
5.39	5.165395E-04	.9842394	1.524397E-02	1.832719E-09	.999
5.49	4.087324E-04	.9804736	1.911757E-02	2.893545E-09	.999
5.59	3.230955E-04	.9757258	2.395106E-02	4.563756E-09	1
5.69	2.550788E-04	.9697762	2.996875E-02	7.188969E-09	1
5.79	2.010668E-04	.9623591	3.743984E-02	1.130658E-08	.999
5.89	1.58186E-04	.9531584	4.668335E-02	1.774842E-08	1
5.99	1.241551E-04	.9418051	5.807076E-02	2.779424E-08	1
6.09	9.71614E-05	.9278771	7.202565E-02	4.339948E-08	1
6.19	7.576653E-05	.9109076	8.901663E-02	6.752566E-08	1
6.29	5.882855E-05	.8903989	.1095421	1.046112E-07	.999
6.39	4.544092E-05	.8658512	.1341032	1.612264E-07	1
6.49	3.488405E-05	.8368028	.1631621	2.469542E-07	1
6.59	2.658637E-05	.8028889	.1970842	3.755337E-07	1
6.69	2.009308E-05	.7639106	.2360688	5.662852E-07	1
6.79	1.50412E-05	.7199097	.2800745	8.458043E-07	1
6.89	1.113983E-05	.6712345	.3287532	1.249875E-06	1
6.99	8.154551E-06	.6185802	.3814098	1.825528E-06	1
7.09	5.8952E-06	.5629821	.4370094	2.633222E-06	1
7.19	4.206734E-06	.505755	.4942371	3.749136E-06	1
7.29	2.962419E-06	.4483755	.5516163	5.267846E-06	.999
7.39	2.059039E-06	.3923378	.6076528	7.305531E-06	1
7.49	1.413201E-06	.3389996	.6609891	1.000438E-05	1
7.59	9.584962E-07	.2894581	.7105275	1.35387E-05	1
7.69	6.430508E-07	.2444785	.7555028	1.812309E-05	1
7.79	4.272178E-07	.204477	.7954986	2.402344E-05	.999
7.89	2.813889E-07	.1695514	.8304166	3.157122E-05	.999
7.99	1.839573E-07	.1395444	.8604142	4.118165E-05	1
8.09	1.194981E-07	.1141183	.8858282	5.337583E-05	.999
8.19	7.720882E-08	9.282451E-02	.9071066	6.881051E-05	.999
8.29	4.966269E-08	7.516681E-02	.9247448	8.831174E-05	1
8.39	3.182631E-08	6.064323E-02	.9392438	1.129211E-04	.999
8.49	2.033405E-08	4.877757E-02	.9510785	1.439505E-04	1
8.59	1.295944E-08	3.913656E-02	.9606804	1.830527E-04	1
8.69	8.242785E-09	3.133799E-02	.9684298	2.32309E-04	1
8.79	5.234263E-09	.0250526	.9746531	2.943392E-04	1
8.89	3.319445E-09	2.000152E-02	.9796261	3.724419E-04	1
8.99	2.102875E-09	1.595185E-02	.9835774	4.70768E-04	1
9.09	1.331021E-09	1.271112E-02	.9866943	5.945417E-04	1
9.19	8.418879E-10	.0101217	.989128	7.5033E-04	1
9.29	5.321995E-10	8.055153E-03	.9909984	9.463961E-04	1
9.39	3.362696E-10	6.407477E-03	.9923994	1.193127E-03	1
9.5	2.123853E-10	5.094772E-03	.9934017	1.503578E-03	1
9.60	1.340943E-10	4.049587E-03	.9940564	1.89414E-03	1

Distribución de especies predominantes
A.Fosfórico en función del pH^+

pH^+	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
9.70	8.463646E-11	3.217797E-03	.9943968	2.385402E-03	1
9.80	5.340446E-11	2.556102E-03	.9944407	3.003173E-03	.999
9.90	3.368733E-11	2.029869E-03	.9941902	3.779825E-03	1
10	2.124327E-11	1.611475E-03	.9936327	4.755857E-03	1
10.1	1.33915E-11	1.278887E-03	.9927392	5.981896E-03	1
10.2	8.438632E-12	1.014553E-03	.9914644	7.521083E-03	1
10.3	5.315186E-12	8.044899E-04	.9897435	9.452039E-03	1
10.4	3.345991E-12	6.375713E-04	.9874901	1.187237E-02	1
10.5	2.104987E-12	5.049554E-04	.9845926	1.490256E-02	1
10.6	1.323184E-12	3.995992E-04	.9809094	1.869106E-02	1
10.7	8.309211E-13	3.159103E-04	.9762649	2.341922E-02	1
10.8	5.211477E-13	2.494397E-04	.9704432	2.930728E-02	1
10.9	3.263609E-13	1.966544E-04	.9631836	3.661974E-02	.999
11.0	2.039932E-13	1.547469E-04	.9541748	4.567041E-02	.999
11.1	1.27211E-13	1.214872E-04	.9430531	5.682542E-02	.999
11.2	7.910252E-14	9.510358E-05	.9294014	7.050348E-02	1
11.3	4.901629E-14	7.419041E-05	.9127566	8.716919E-02	.999
11.4	3.024507E-14	5.763171E-05	.8926236	.1073188	1
11.5	1.856755E-14	4.454124E-05	.8685002	.1314553	1
11.6	1.132976E-14	3.421599E-05	.8399191	.1600467	1
11.7	6.864206E-15	2.609746E-05	.8065034	.1934706	1
11.8	4.124416E-15	1.974109E-05	.768033	.2319473	1
11.9	2.454896E-15	1.479254E-05	.7245229	.2754624	1
12.0	1.445821E-15	1.09679E-05	.6762894	.3236998	1
12.1	8.417029E-16	8.038382E-06	.6239911	.3760009	1
12.2	4.839607E-16	5.818628E-06	.5686317	.4313625	1
12.3	2.746804E-16	4.157552E-06	.5115026	.4884933	1
12.4	1.538513E-16	2.93165E-06	.4540701	.545927	1
12.5	8.505092E-17	2.040284E-06	.3978343	.6021637	1
12.6	4.642492E-17	1.40205E-06	.3441722	.6558263	.999
12.7	2.504016E-17	9.520264E-07	.2942123	.7057868	1
12.8	1.335806E-17	6.393758E-07	.2487533	.7512461	1
12.9	0	4.251701E-07	.2082457	.7917539	1
13.0	0	2.802686E-07	.1728174	.8271823	1
13.1	0	1.833541E-07	.1423326	.8576672	1
13.2	0	1.191776E-07	.1164684	.8835314	.999
13.3	0	7.704083E-08	9.478423E-02	.9052158	1
13.4	0	4.957601E-08	7.678677E-02	.9232132	1
13.5	0	3.178218E-08	6.197252E-02	.9380274	1
13.6	0	2.031214E-08	4.986212E-02	.9501379	1
13.7	0	1.294884E-08	4.001721E-02	.9599828	1
13.8	0	8.23794E-09	3.205054E-02	.9679495	1
13.9	0	5.23229E-09	2.562761E-02	.9743724	1
14.0	0	3.31885E-09	2.046461E-02	.9795354	1



Ahora, y en un segundo punto a exponer, se presenta el diagrama[2] $x_i - \mathrm{pH}^+$ para el H_3PO_4, bajo las condiciones de $[\mathrm{L}]_T = 0.1$ M, $\mu_T = 0.2$ M y $\theta = 25.0°\mathrm{C}$, que son las condiciones experimentales establecidas en el protocolo presente; los valores de pK_a ($\mu_T > 0$) para los tres equilibrios sucesivos, son: $\mathrm{pK}_{a(1)} = 2.014$, $\mathrm{pK}_{a(2)} = 6.765$ y $\mathrm{pK}_{a(3)} = 11.610$. Como se observa, los valores de pK_a sufren un descenso por efecto del incremento de $\mu_T (= 0.2$ M).

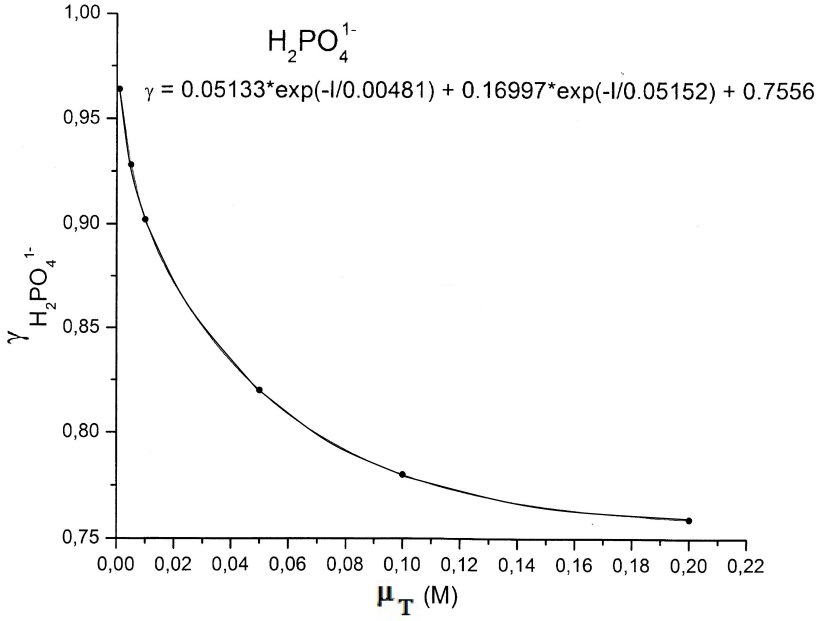


[2]I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

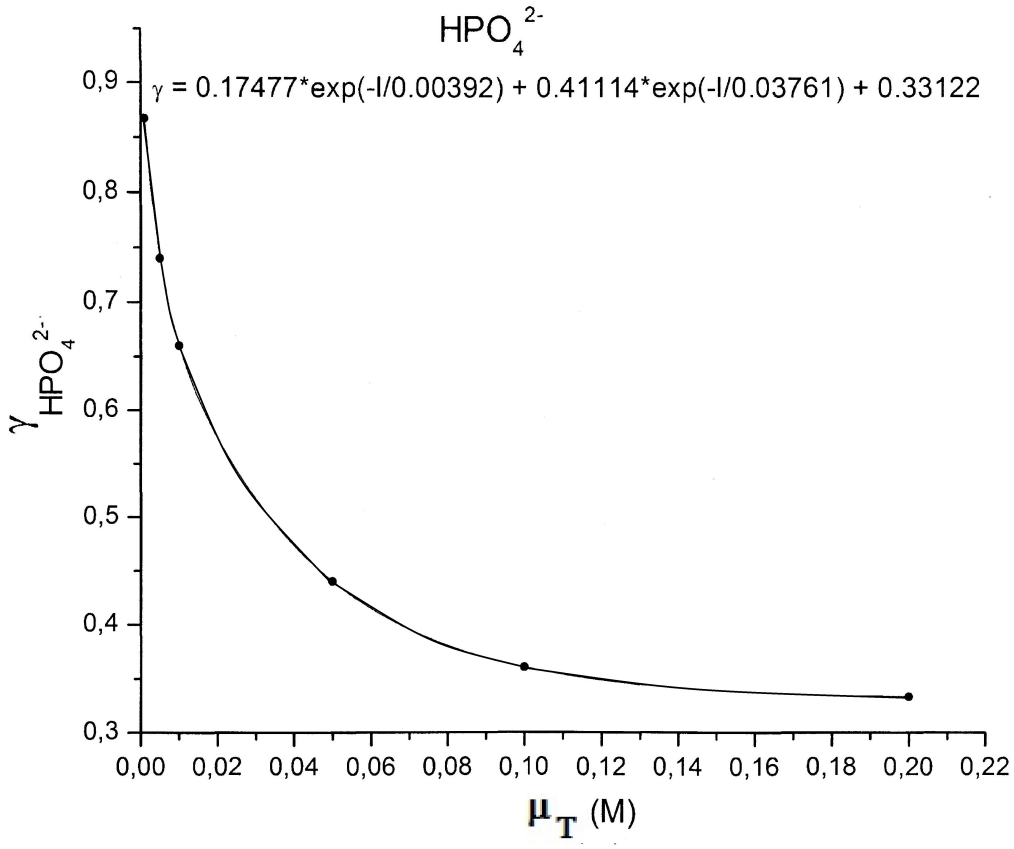
El cambio en los valores del pK_a está asociado íntimamente al descenso de los valores de γ_i por efecto del incremento de μ_T. Esto conduce al tercer punto a tratar aquí: el efecto de μ_T sobre los valores de γ_i (para $H_2PO_4^{1-}$ y HPO_4^{2-}). La tabla[3] siguiente presenta los valores correspondientes:

ion	0.001 M	0.005 M	0.01 M	0.05 M	0.1 M
$H_2PO_4^{1-}$	0.964	0.928	0.902	0.82	0.78
HPO_4^{2-}	0.867	0.740	0.660	0.44	0.36

Las dos figuras siguientes muestran respectivamente la conducta γ *vs.* μ_T para $H_2PO_4^{1-}$ y HPO_4^{2-}, así como la ecuación de ajuste correspondiente, que incluye la condición $\mu_T = 0.2$ M.



[3]Recuperado de Sapling Learning, McMillan Learning, Source: Source: J. Kielland, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1675, https://sites.google.com/site/chempendix/activity-coefficients-for-aqueous-solutions-at-25-c



De las dos ecuaciones se ha obtenido el valor extrapolado para γ_i ($\mu_T = 0.2$ M; $\theta = 25.0$°C). Dichos valores se presentan en la tabla siguiente, así como el valor del cociente $\gamma_{HPO_4^{2-}}/\gamma_{H_2PO_4^{1-}}$:

ion	γ
$H_2PO_4^{1-}$	0.7591
HPO_4^{2-}	0.3332

$$\left(\frac{\gamma_{HPO_4^{2-}}}{\gamma_{H_2PO_4^{1-}}}\right) \simeq 0.44$$

Ahora y en un punto siguiente, se abordarán los objetivos del protocolo. En una primera parte, está la determinación experimental del cociente $(\gamma_{HPO_4^{2-}}/\gamma_{H_2PO_4^{1-}})_{\mu_T=0.2M}$. Para ello, considérese la ecuación (8)

$$\therefore \mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pH}^+ - \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}\right) - \log\left(\frac{\gamma_{\text{base}}}{\gamma_{\text{ácido}}}\right)$$

Para dicha ecuación, se tiene que

(a) $\mathrm{pK}_a^0 = 7.21$ (Constante termodinámica)
(b) $\mathrm{pH}^+ = 7.07$
(c) [base]/[ácido]=1.5; log 1.5=−0.31609

Por tanto, de la ecuación (8) y los datos anteriores, se tiene que

$$\left(\frac{\gamma_{\mathrm{HPO}_4^{2-}}}{\gamma_{\mathrm{H_2PO}_4^{1-}}}\right)_{\mu=0.2\mathrm{M}} \simeq 0.48$$

¿Qué proximidad guarda este valor respecto al obtenido del tratamiento $\gamma_i - \mu_T$ presentado anteriormente y que arrojó el valor 0.44? Si bien el aquí obtenido no es igual al esperado, si es muy próximo (difiere en 4/100, lo cual es muy aceptable aquí). Esto, no obstante que el de 0.44 es producto de extrapolaciones, y aquí se considera como el valor exacto (o referencia). Este primer resultado es ya un logro en el protocolo; obtener un cociente de coeficientes de actividad es una experiencia pedagógica importante para todo interesado en la Fisicoquímica del Equilibrio Químico.
En una segunda parte, está la determinación experimental del $\mathrm{pK}_{a(2)}$ del sistema a $\mu_T = 0.2$ M ($\theta = 25.0°\mathrm{C}$). Para ello, considérese de nuevo al ecuación (8):

$$\mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pH}^+ - \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}\right) - \log\left(\frac{\gamma_{\text{base}}}{\gamma_{\text{ácido}}}\right)$$

$$\therefore \mathrm{pK}_{a,\mu_T=0}^0 = \mathrm{pK}_{a,\mu_T\neq 0} - \log\left(\frac{\gamma_{\text{base}}}{\gamma_{\text{ácido}}}\right)$$

$$\therefore \mathrm{pK}_{a,\mu_T=0.2\mathrm{M}}^0 = 7.207 + \log\,(0.48) \simeq 6.9 (= 6.89)$$

lo cual también, equivale a considerar que:

$$\mathrm{pK}_{a,\mu_T=0.2\mathrm{M}}^0 = \mathrm{pH}^+ + -\log\left(\frac{\gamma_{\text{base}}}{\gamma_{\text{ácido}}}\right)$$

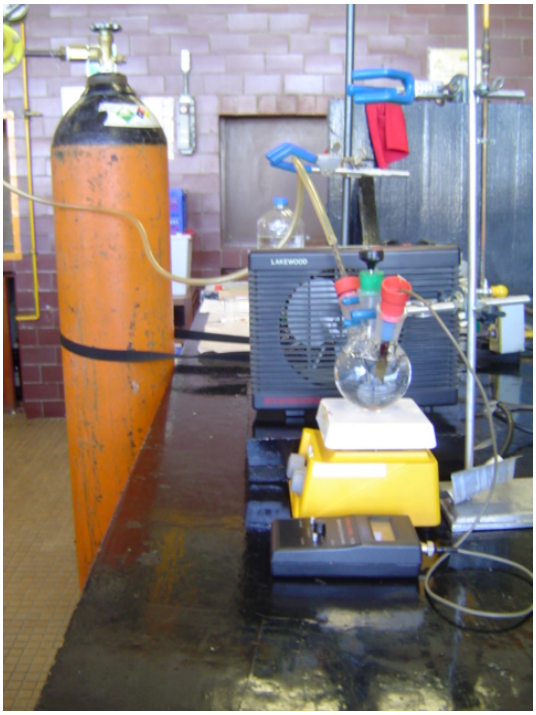
$$\therefore \mathrm{pK}_{a,\mu_T=0.2\mathrm{M}}^0 = 7.07 + -\log\,(1.5) = 6.89 \simeq 6.9$$

Por otra parte, y como ya se expuso, el cálculo[4] del sistema $\mathrm{H_3PO_4}$ para $\mu_T = 0.2$ M, arroja un $\mathrm{pK}_a \simeq 6.8$. Por tanto, el valor aquí obtenido guarda una concordancia muy aceptable con el esperado. Esta es otra experiencia importante en el protocolo.

[4]I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

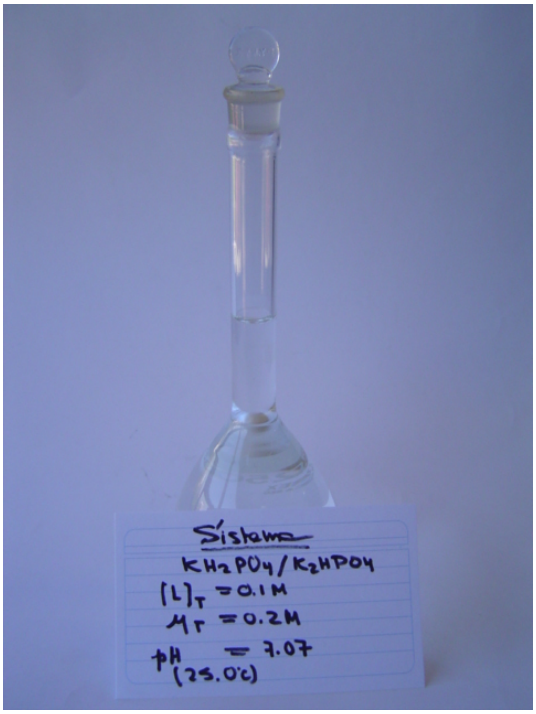
Del desarrollo del protocolo y los resultados obtenidos, se puede plantear que con base en una infraestructura computacional adecuada, es factible revisar ciertos aspectos sobre la Fisicoquímica de los equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. De interés particular para este protocolo ha sido determinar el cociente de actividades $(\gamma_{\text{base}}/\gamma_{\text{ácido}})$ y el pK_a, ambos para el par $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}-\text{HPO}_4^{2-}$ a $\theta = 25.0°\text{C}$ y $\mu_T = 0.2$ M.
Como colofón , en las fotografías anexas se muestran aspectos diversos del experimento realizado en este protocolo.

Bolsa de guantes para atmósferas inertes a ser utilizada



Arreglo experimental para la medición del pH^+

Valor experimental de pH^+ (25.0°C)



La disolución bajo estudio con un reporte de caracterización

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización experimental respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 14. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema C_6H_5COOH: determinación del pK_a y $(\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0})$ a $\mu_T > 0.0M$

Antecedentes

Uno de los temas obligados a tocar en cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es el que atañe a las interacciones ligante-protón. De interés particular aquí, son los equilibrios que se efectúan en disolución acuosa. Uno de los varios aspectos en torno a dicho problema, es el que concierne a la determinación de constantes de equilibrio de disociación protónica y el análisis de los factores que inciden en sus valores.
En un primer contacto, elijamos a un sistema monoprótico en disolución acuosa. A continuación se expondrán las bases necesarias para el desarrollo ulterior del protocolo presente.
Considérese el esquema siguiente de equilibrio químico de disociación protónica en disolución acuosa:

$$HL^0_{(ac)} = H^+_{(ac)} + L^-_{(ac)} \tag{1}$$

Para dicho equilibrio, se tiene que:

$$K^0_a = \frac{a_{H^+} a_{L^-}}{a_{HL^0}} \tag{2}$$

En (2), donde a_i denota actividad (concentración efectiva) de la especie i.
A su vez, se tiene que:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{[i]} \tag{3}$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad de i, y $[i]$ es la concentración molar de i. Ahora, al sustituir (3) en (2), se obtiene:

$$K^0_a = \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \tag{4}$$

Realizando el álgebra pertinente, se llega a:

$$pK^0_a = pH^+ - \log\left(\frac{[L^-]}{[HL^0]}\right) - \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) \tag{5}$$

Considérese ahora la condición $[L_-]=[HL^0]$, de (5) se tiene entonces:

$$\therefore pK^0_{a,\mu_T=0} = pK_{a,\mu_T\neq 0} - \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) \tag{6}$$

Esta ecuación permite, por ejemplo:

I. conocer el cociente ($\gamma_{\mathrm{L}^-}/\gamma_{\mathrm{HL}^0}$) si es que se conocen los valores de pK_a^0 (literatura) y de pK_a (experimento).
II. conocer el valor del pK_a^0, una vez conocidos el valor del pK_a (experimento) y el cociente ($\gamma_{\mathrm{L}^-}/\gamma_{\mathrm{HL}^0}$) (literatura).

En razón de lo expuesto arriba, como objetivos del protocolo presente se encuentran los siguientes:

a) la construcción de una disolución acuosa con el par $\mathrm{C_6H_5COOH}-\mathrm{C_6H_5COO^-}$ bajo una relación equimolar ($\theta = 25.0°\mathrm{C}$, $\mu_T > 0.0$ M).
b) la determinación experimental del pK_a del sistema monoprótico bajo ciertas condiciones experimentales ($\mu_T > 0.0$ M).
c) la estimación del cociente ($\gamma_{\mathrm{L}^-}/\gamma_{\mathrm{HL}^0}$), y su contrastación con datos en la literatura especializada.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas en balanza analítica
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 juego de vasos graduados ($25 - 500$ mL)
- 1 juego de pipetas graduadas ($1.0 - 10.0$ mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 2 soportes con base
- 3 pinzas (3 dedos)
- 1 ventilador-radiador
- 1 matraz aforado (250 mL)
- 1 frasco lavador (Nalgene, ~ 0.5 L) para $\mathrm{H_2O(l)}$ desmineralizada[1].
- 1 garrafa (Nalgene, ~ 2 L) con $\mathrm{H_2O(l)}$ desmineralizada[1]
- 1 matraz Erlenmeyer (~ 0.5 L) con tapón Tygon/Neopreno
- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado a 4.00, $\theta = 25.0°\mathrm{C}$)

[1] $\Omega^{-1}(\theta_{\mathrm{amb}}) \leq 0.6\mu$S, desgasificada posteriormente por ebullición a P atmosférica, y preservada en recipiente cerrado

- 1 matraz esférico (250 mL) con 3 bocas (24/40)
- 1 juego de tapones−capucha 24/40
- 1 juego de horadadores
- 1 cilindro con N_2(g), presurizado (% (m)= 99.99) y sistemas de regulación de presión de P manométrica y gasto volumétrico
- 1 inyector de N_2(g) en matraz de 3 bocas
- 1 tramo de manguera (Tygon) para inyección de N_2(g) en matraz
- 1 frasco con C_6H_5COOH (pureza elevada)
- 1 frasco con $Na(C_6H_5COO^-)$ (pureza elevada)

B. Técnica

13. Cuantificar la masa necesaria de C_6H_5-COOH, para que en un $V_T = 250.0$ mL, $[HL^0]$ sea igual a 0.02 M.
14. Cuantificar la masa necesaria de $Na(C_6H_5-COO^-)$, para que en un $V_T = 250.0$ mL, $[L^-]$ sea igual a 0.02 M.
15. Bajo una atmósfera permanente de N_2(g) dentro del matraz de tres bocas, agregar 240.0 mL de $H_2O(l)$[1]. Bajo agitación magnética, llevar el disolvente a $\simeq 40.0°C$.
16. Bajo dichas condiciones, incorporar las masas de C_6H_5-COOH y $Na(C_6H_5-COO)$ al seno del disolvente. Utilizar 10.0 ml de $H_2O(l)$[1] para el lavado del embudo de polvos empleado en dicha incorporación.
17. Llevar el contenido del matraz a agitación y a $\simeq \theta = 40.0°C$, a efectos de lograr la solubilización plena de ambos solutos. Lo anterior conlleva $30 - 60$ minutos.
18. Llevar ahora la disolución a agitación y $\theta = 25.0°C$. Bajo dicha θ (estable en el tiempo), tomar registros del valor de pH^+.
19. Bajo la estabilidad del pH^+, tomar registro de su valor.
20. Retirar la disolución y preservarla en un recipiente cerrado, para usos eventuales futuros.
21. Suspender el suministro de N_2(g). Apagar los instrumentos y desmontar el arreglo.
22. Restituir el estado original de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7

- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH$^+$
- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a pH$^+$= 4.00 (25.0°C)

II. Termómetro-termistor

- Termómetro-termistor
- marca: COMARK
- modelo: 300 CL
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos, disolvente y N_2(g)

1. C_6H_5COOH
   %m = 99.9
   Merck
2. C_6H_5COONa
   %m = 99.9
   Mallinckrodt
3. H_2O(l)
   Ω^{-1}(23°C)= 0.6μS
   fuente: laboratorio de los autores
4. N_2(g)
   %m = 99.996
   Infra

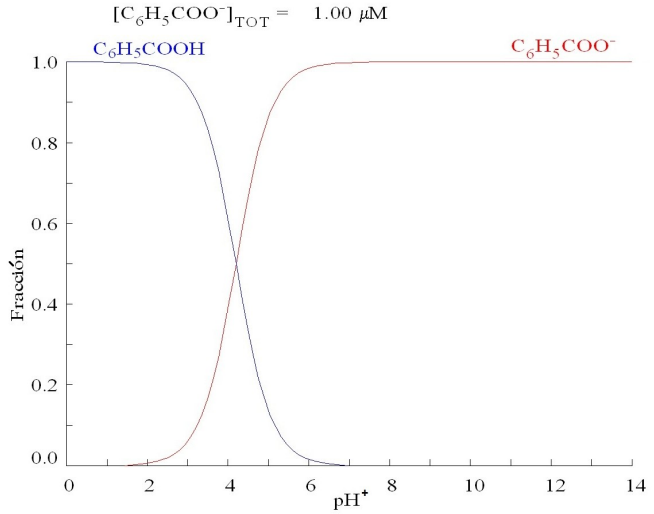
C. Datos experimentales

Características de la disolución bajo estudio

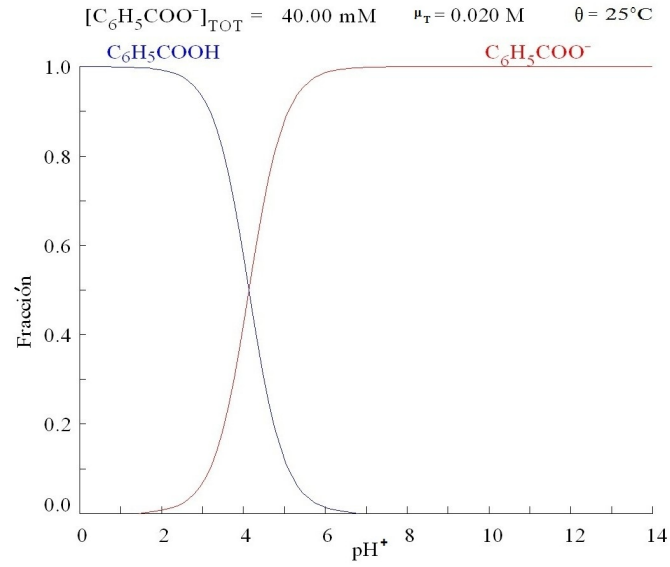
(a) $\theta = 25.0°C$
(b) $V_T = 250.0$ mL
(c) $[C_6H_5COOH] = 0.02$ M
(d) $[C_6H_5COONa] = 0.02$ M
(e) $\mu_T \sim 0.02$ M
(f) pH$^+ = 4.16$

Comentarios

De la realización del experimento mostrado, se desprende la elaboración (construcción) de una disolución acuosa con concentraciones equimolares del ácido conjugado y la base conjugada. Como información referente a la conducta ácido−base del sistema aquí estudiado, en la figura siguiente se presenta el diagrama[2] tipo $x_i-\mathrm{pH}^+$ correspondiente a condiciones estándar ($\theta = 25.0°\mathrm{C}$, $[\mathrm{L}]_T \to 0.0$ M, $\mu_T = 0.0$ M, $\mathrm{pK}_a^0 = 4.20$):



Ahora y como complemento necesario para el protocolo, a continuación se presenta el diagrama homólogo[2] correspondiente a las condiciones experimentales aquí establecidas ($\theta = 25.0°\mathrm{C}$, $[\mathrm{L}]_T = 0.04$ M, $\mu_T = 0.02$ M):



[2]I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

Para estas últimas condiciones, el valor del pK_a (=log K_a) es igual a 4.14 . A este respecto, del experimento realizado se registró un valor de pH^+ de 4.16 . Bajo las condiciones de equimolaridad establecidas, dicho valor de pH^+ es a su vez el valor del pK_a del sistema. Este valor experimental es ligeramente menor (2/100) al obtenido de cálculos analíticos computacionales[2] que consideran el efecto de la fuerza iónica sobre los coeficientes de actividad de las especies participantes al equilibrio químico, y como consecuencia, sobre el valor del pK_a del sistema.
De los cálculos computacionales, también se tiene que:

$$pK_a^0 = pK_a - \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right)$$

$$\therefore \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) = pK_a - pK_a^0 = 4.14 - 4.20 = -0.06$$

$$\therefore \left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) = 10^{-0.06} = 0.87$$

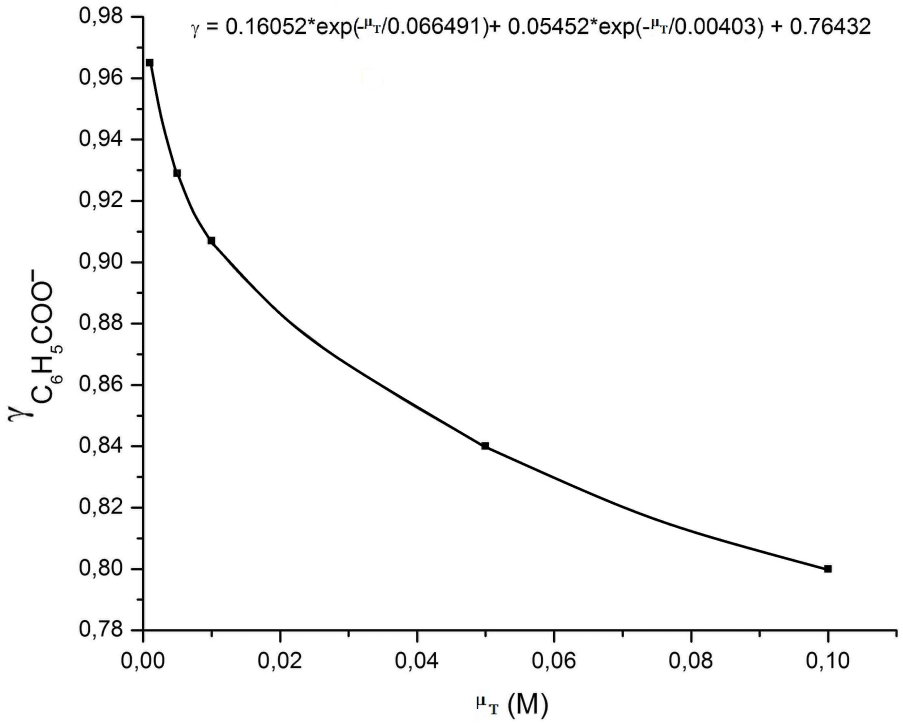
Sobre este punto y del experimento realizado, se tiene que

$$\log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) = 4.16 - 4.20 = -0.04$$

$$\therefore \left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) = 10^{-0.04} = 0.91$$

La confrontación de ambos cocientes arroja que el obtenido del experimento es ligeramente mayor (4/100) respecto al obtenido de los cálculos referidos.
Como complemento a lo anterior, tomemos primero al cociente ($\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0} = 0.87$). Si se conoce γ_{L^-}, es factible conocer γ_{HL^0}. Sobre este aspecto, la figura siguiente muestra los valores[3] de γ_{L^-} en función de μ_T para ($C_6H_5{-}COO^-$). La gráfica muestra también la ecuación de ajuste obtenido. De ella se tiene que para $\mu_T = 0.02$ M, $\gamma_{L^-} \simeq 0.88$. Por tanto, se tiene que si $\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0} = 0.87$, $\gamma_{HL^0} \simeq 1.01$.

[3]Recuperado de Sapling Learning, McMillan Learning, Source: Source: J. Kielland, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1675, https://sites.google.com/site/chempendix/activity-coefficients-for-aqueous-solutions-at-25-c

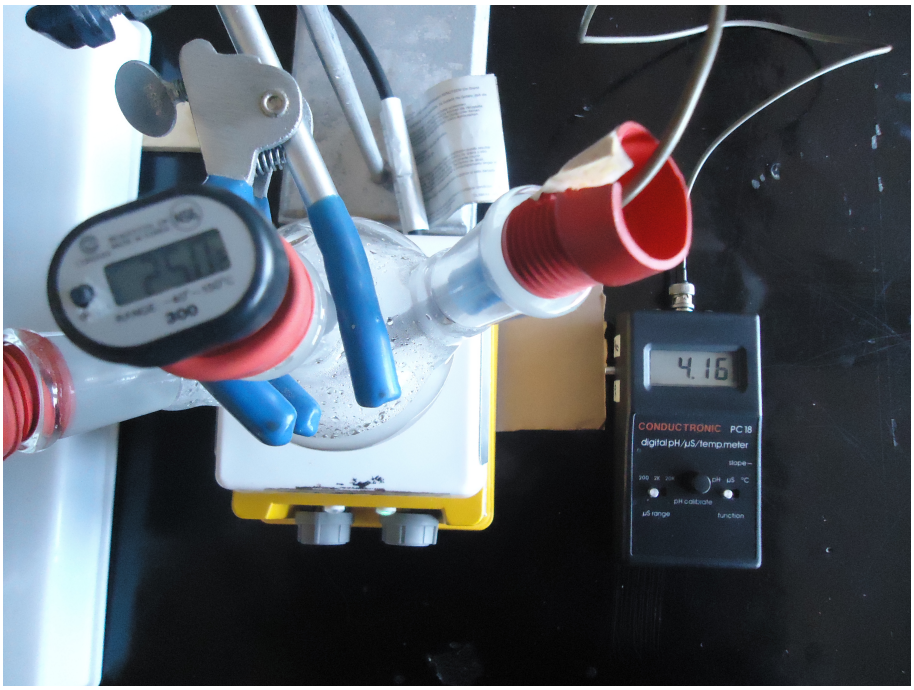


Sobre este mismo punto, del experimento se obtuvo que $(\gamma_{\mathrm{L}^-}/\gamma_{\mathrm{HL}^0}) = 0.91$. Asumiendo $\gamma_{\mathrm{L}^-} \simeq 0.88$, se tiene que $\gamma_{\mathrm{HL}^0} \simeq 0.97$. La comparación de los valores para $\gamma_{\mathrm{C_6H_5-COOH}}$ muestra que ambos difieren en 4/100; el primero difiere en 0.01 respecto a la unidad, y el segundo en 0.03 respecto a la misma referencia.

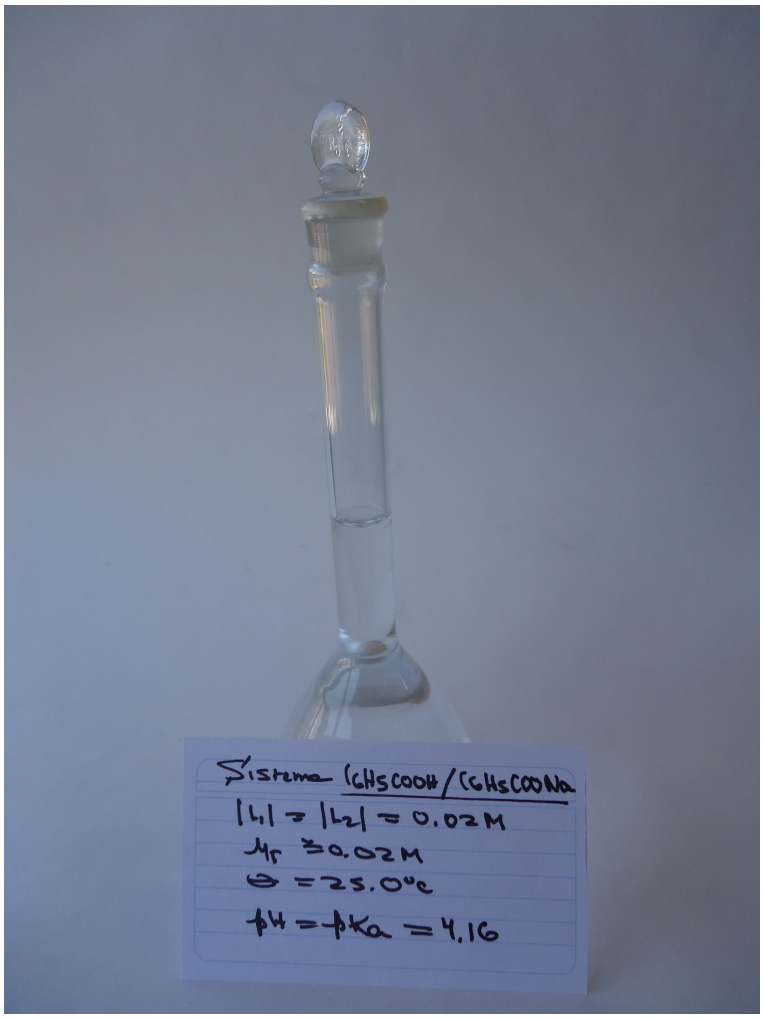
De esta forma y con base en lo expuesto arriba, se puede afirmar que empleando una infraestructura computacional y experimental accesible hoy día, es factible revisar ciertos conceptos de la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, en particular aquella asociada a los equilibrios ligante−protón en disolución acuosa. De interés particular para este protocolo ha sido revisar el concepto de pK_a y el efecto que tienen las condiciones experimentales impuestas al sistema sobre el valor de dicho parámetro termodinámico. Un punto relevante aquí ha sido la exploración de los valores de γ_i para las especies ácido−base del sistema aquí abordado.

Como colofón, en las tres fotografías siguientes se presentan algunos aspectos del experimento realizado en el protocolo presente.

El arreglo experimental



La disolución acuosa bajo $\theta = 25.0°\mathrm{C}$ ($\mathrm{pH}^{+}{}_{\mathrm{exp}} = \mathrm{p}K_a = 4.16$)



La disolución al término del experimento

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización experimental respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 15. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema HCOOH: determinación del pK_a y del cociente ($\gamma_{HCOO^-}/\gamma_{HCOOH}$) a $\mu_T > 0.0$ M

Antecedentes

Uno de los temas obligados a tocar en cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es el que atañe a las interacciones ligante-protón. De interés particular aquí, son los equilibrios que se efectúan en disolución acuosa. Uno de los varios aspectos en torno a dicho problema, es el que concierne a la determinación de constantes de equilibrio de disociación protónica y el análisis de los factores que inciden en sus valores.

En un primer contacto, elijamos a un sistema monoprótico en disolución acuosa. A continuación se expondrán las bases necesarias para el desarrollo ulterior del protocolo presente.

Considérese el esquema siguiente de equilibrio químico de disociación protónica en disolución acuosa:

$$HL^0_{(ac)} = H^+_{(ac)} + L^-_{(ac)} \tag{1}$$

Para dicho equilibrio, se tiene que:

$$K^0_a = \frac{a_{H^+} a_{L^-}}{a_{HL^0}} \tag{2}$$

En (2), a_i denota actividad (concentración efectiva) de la especie i.

A su vez, se tiene que:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{[i]} \tag{3}$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad de i, y $[i]$ es la concentración molar de i. Ahora, al sustituir (3) en (2), se obtiene:

$$K^0_a = \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \tag{4}$$

Realizando el álgebra pertinente, se llega a:

$$pK^0_a = pH^+ - \log\left(\frac{[L^-]}{[HL^0]}\right) - \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) \tag{5}$$

Considérese ahora la condición $[L_-]=[HL^0]$, de (5) se tiene entonces:

$$\therefore pK^0_{a,\mu_T=0.0M} = pK_{a,\mu_T\neq 0.0M} - \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) \tag{6}$$

Esta ecuación permite, por ejemplo:

I. conocer el cociente ($\gamma_{\mathrm{L}^-}/\gamma_{\mathrm{HL}^0}$) si es que se conocen los valores de pK_a^0 (literatura) y de pK_a (experimento).
II. conocer el valor del pK_a^0, una vez conocidos el valor del pK_a (experimento) y del cociente ($\gamma_{\mathrm{L}^-}/\gamma_{\mathrm{HL}^0}$) (literatura).

En razón de lo expresado anteriormente como objetivos del protocolo presente, se tienen los siguientes puntos:

a) la construcción de una disolución acuosa con el par $\mathrm{HCOOH}-\mathrm{HCOO}^-$ bajo una relación equimolar ($\theta = 25.0°\mathrm{C}$, $\mu_T > 0.0$ M).
b) la determinación experimental del pK_a del sistema monoprótico bajo ciertas condiciones experimentales ($\mu_T > 0.0$ M).
c) la determinación del cociente de coeficientes de actividad ($\gamma_{\mathrm{HCOO}^-}/\gamma_{\mathrm{HCOOH}}$), y su contrastación con datos en la literatura especializada.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas en balanza analítica
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 juego de vasos graduados ($25 - 500$ mL)
- 1 juego de pipetas graduadas ($1.0 - 10.0$ mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 2 soportes con base
- 3 pinzas (3 dedos)
- 1 bureta graduada (10.0 mL)
- 1 embudo para bureta
- 1 ventilador-radiador
- 1 matraz aforado (250.0 mL)
- 1 frasco lavador (Nalgene, ~ 0.5 L) para $\mathrm{H_2O(l)}$[1].
- 1 garrafa (Nalgene, ~ 2 L) con $\mathrm{H_2O(l)}$[1]
- 1 matraz Erlenmeyer (~ 500 mL) con tapón Tygon/Neopreno

[1] $\Omega^{-1}(\theta_{\mathrm{amb}}) \leq 0.6\mu$S, desgasificada posteriormente por ebullición a P atmosférica, y preservada en recipiente cerrado

- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado a 4.00, $\theta = 25.0°C$)
- 1 juego de guantes (laboratorio)
- 1 mascarilla de vapores (laboratorio)
- 1 lentes protectores (laboratorio)
- 1 campana para extracción de humos/vapores
- 1 frasco con HCOOH (% (m) y $d_{\theta_2}^{\theta_1}$ conocidos)
- 1 frasco con NaOH(s) (pureza elevada)

B. Técnica

1. A partir de los datos de % (m) y de densidad del HCOOH (concentrado), determinar la molaridad del HCOOH en el lote original.
2. Calcular el volumen necesario de HCOOH (concentrado), para que en un V_T = 250.0 mL, la molaridad de formiato total ($[L]_T$ =$[HL^0]$+$[L^-]$) sea de 0.1 mol L^{-1}.
3. Medir dicho volumen calculado con ayuda de una bureta graduada de escala expandida.
4. En un vaso graduado (capacidad $\sim$ 0.5 L), incorporar 240.0 mL de $H_2O(l)$[2]. Llevar el disolvente a agitación magnética. Incorporar el volumen de HCOOH (concentrado) obtenido en el paso 3.
5. Cuantificar la masa necesaria de NaOH(s), para que en un V_T = 250.0 mL, $[NaOH]_T$ sea 0.05 mol L^{-1}. Aquí se asume que las mol incorporadas de OH^-, formarán L^- a una concentración igual a 0.05 M.
6. Incorporar dicha masa de NaOH(s) a la disolución del paso 4[2]. Bajo agitación (ininterrumpida), disolver al NaOH(s).
7. Llevar la disolución a agitación y θ = 25.0°C. Bajo dichas condiciones, tomar registro del pH^+ (estable en el tiempo).

   Se ha construido una disolución acuosa con: [formiato total]= 0.1 M, $[HL^0]$=$[L^-]$= 0.05 M, $\mu_T \simeq$ 0.05 M, θ = 25.0°C. El pH^+ medido se asume como el pK_a(= $-\log K_a$) del sistema bajo las condiciones experimentales impuestas.
8. Retirar la disolución y preservarla en un recipiente cerrado, para usos posteriores eventuales.
9. Apagar los instrumentos, desmontar el arreglo, y restituir las condiciones iniciales de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado se obtuvieron los datos siguientes.

[2]Emplear 10.0 mL de $H_2O(l)$[1] para incorporación total del NaOH(s) a la disolución.

A. Instrumentación y equipo

I. Termómetro-termistor

- Termómetro-termistor
- marca: COMARK
- modelo: 300 LC
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$
- resolución: $0.1°C$
- calibrado de fábrica

II. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH$^+$
- con compensación automática de θ ($0°C - 100°C$)
- calibración a pH$^+ = 4.00$ ($25.0°C$)

B. Reactivos y disolvente

1. HCOOH (l)
   %m $= 38.0$
   $d^{15°C}_{4°C} = 1.22$
   $M = 22.9$ mol L^{-1}
   Merck (Alemania)
2. NaOH(s)
   %m $= 99.95$
   J.T. Baker
3. H_2O(l)[1]
   $\Omega^{-1}(\theta_{amb.}) = 0.6\mu$S
   fuente: laboratorio de los autores

C. Datos experimentales

Propiedades de la disolución bajo estudio

(a) $\theta = 25.0°C$
(b) $V_T = 250.0$ mL

(c) $[L_T]$= 0.1 M =$[HL^0]$+$[L^-]$

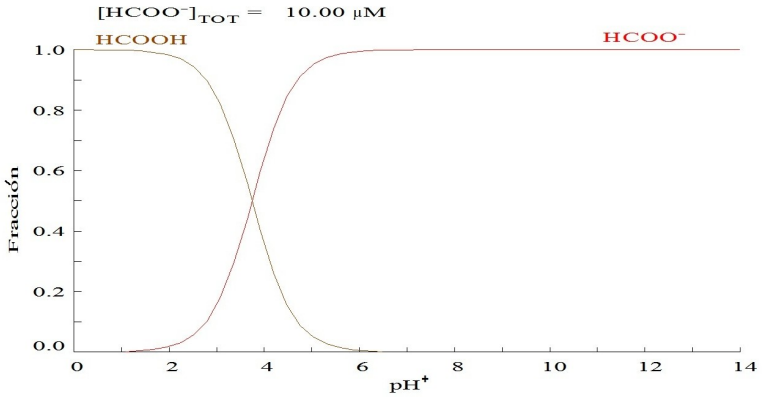
(d) $[HL^0]$=$[L^-]$= 0.05 M

(e) $\mu_T \simeq 0.05$ M

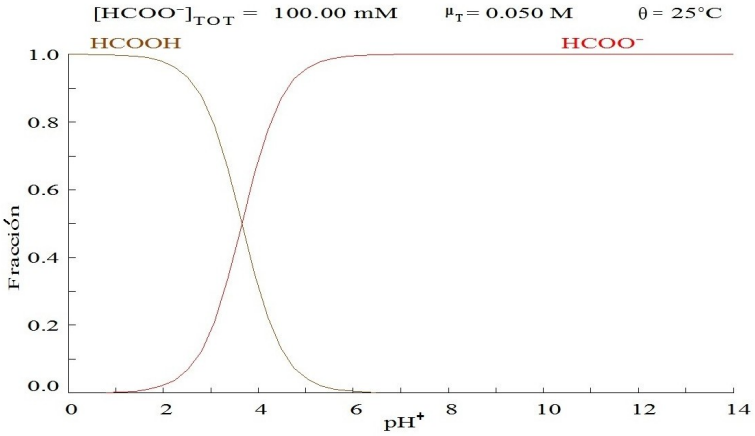
(f) $pH^+ = 3.65$

Comentarios

Del desarrollo experimental anterior, se desprende la existencia de una disolución acuosa con el par ácido−base: HCOOH−$HCOO^-$ bajo una relación equimolar, $\theta = 25.0°C$ y $\mu_T = 0.05$ M. Como información referente al sistema, en la figura siguiente se presenta la gráfica[3] tipo x_i-pH^+ para el sistema HCOOH bajo condiciones estándar ($\theta = 25.0°C$, $[L]_T \to 0.0$ M, $\mu_T = 0.0$ M, $pK_a^0 = 3.745$):



Ahora y en relación a las condiciones experimentales aplicadas en el experimento, en la figura siguiente se presenta el diagrama homólogo[3] (x_i-pH^+) para HCOOH, a $\theta = 25.0°C$, $[L]_T = 0.1$ M, $\mu_T = 0.05$ M, $pK_a = 3.659$:



[3]I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

En relación a este valor de pK_a (= 3.659), el aquí obtenido experimentalmente (= 3.65) es muy similar al obtenido del los cálculos computacionales.
En un siguiente punto, está el determinar el cociente ($\gamma_{HCOO^-}/\gamma_{HCOOH}$) a $\mu_T > 0.0$ M a partir de la ecuación (6):

$$pK_a^0 = pK_a - \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right)$$

Por tanto

$$\therefore \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) = pK_a - pK_a^0 = 3.65\ (\text{exp.}) - 3.745 = -0.095$$

$$\therefore \left(\frac{\gamma_{HCOO^-}}{\gamma_{HCOOH}}\right) = 10^{-0.095} = 0.80$$

Utilizando (6), ahora para los datos computacionales, se tiene que:

$$\log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) = 3.659 - 3.745 = -0.086$$

$$\therefore \left(\frac{\gamma_{HCOO^-}}{\gamma_{HCOOH}}\right) = 10^{-0.086} = 0.82$$

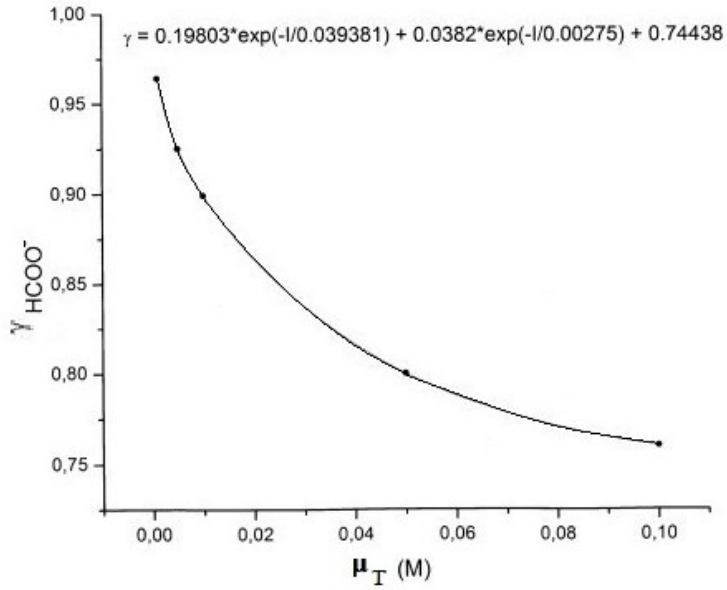
Como se observa, el cociente inferido del experimento (0.80) es similar al obtenido de bases de datos bajo procesos computacionales.
Como un punto complementario tan solo, es utilizar datos γ_{HCOO^-} en función de μ_T, para y ahora, obtener el valor de γ_{HCOOH}. De datos en la literatura especializada[4], se tiene que:

γ_{HCOO^-} ($\theta = 25.0°C$)

μ_T (M)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
γ	0.964	0.925	0.899	0.800	0.760

No obstante que en la tabla se presenta el dato de γ_{HCOO^-} para $\mu_T = 0.05$ M, en la figura siguiente, se muestra la gráfica γ_{HCOO^-} en función de μ_T ($\theta = 25.0°C$), así como la ecuación de ajuste obtenida:

[4]Recuperado de Sapling Learning, McMillan Learning, Source: Source: J. Kielland, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1675, https://sites.google.com/site/chempendix/activity-coefficients-for-aqueous-solutions-at-25-c



Ahora, tomando como referencia $\gamma_{\mathrm{HCOO^-}} = 0.80$, se tiene respectivamente que:
a) del cociente de cómputo

$$\left(\frac{\gamma_{\mathrm{HCOO^-}}}{\gamma_{\mathrm{HCOOH^0}}}\right) = 0.82$$

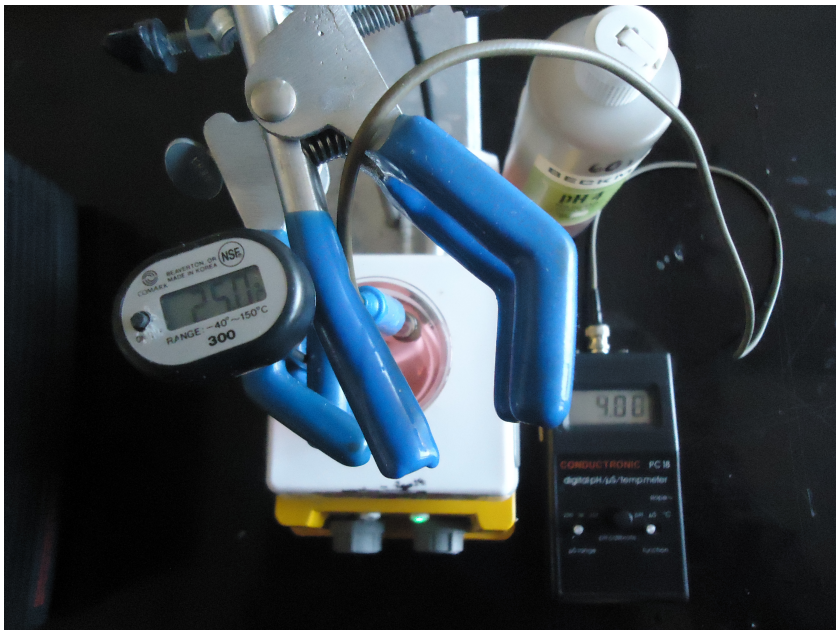
$$\therefore \gamma_{\mathrm{HCOOH}} = \frac{0.80}{0.82} = 0.97$$

b) del cociente inferido del experimento

$$\left(\frac{\gamma_{\mathrm{HCOO^-}}}{\gamma_{\mathrm{HCOOH^0}}}\right) = 0.80$$

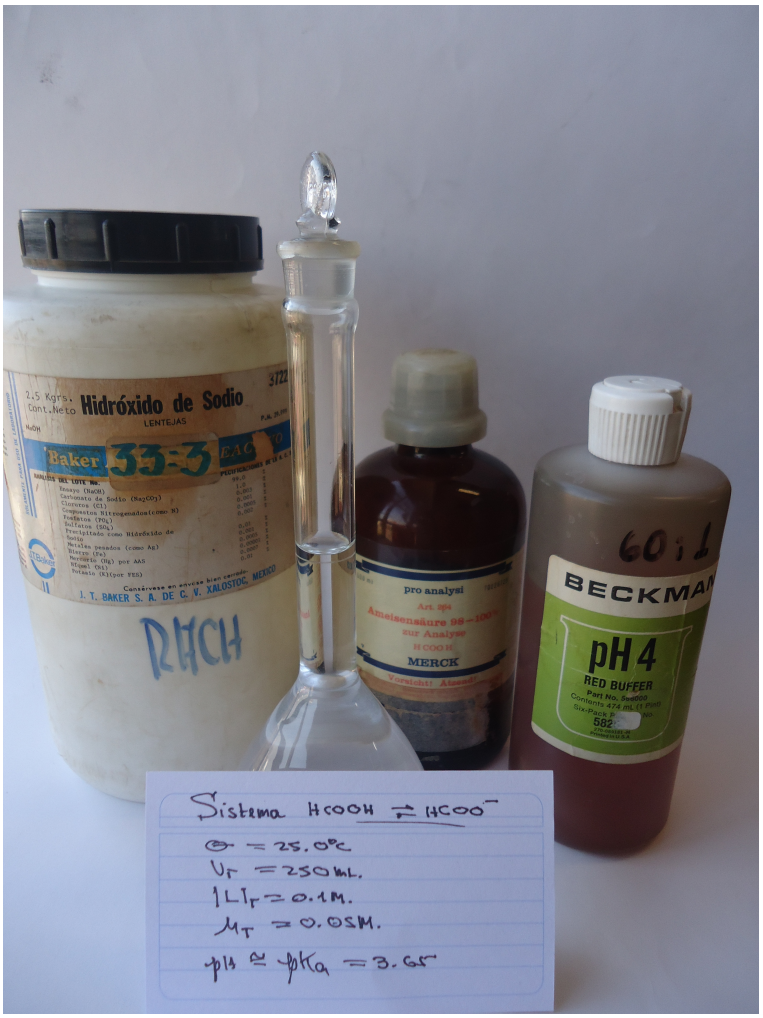
$$\therefore \gamma_{\mathrm{HCOOH}} = \frac{0.80}{0.80} = 1.00$$

Así, del proceso computacional se tiene que la concentración efectiva de HCOOH (para $[\mathrm{L}]_T = 0.1$ M; $[\mathrm{HL^0}]$=$[\mathrm{L^-}]$= 0.05 M) es 0.0485 mol $\mathrm{L^{-1}}$; de la inferencia experimental, es 0.05 mol $\mathrm{L^{-1}}$.
De esta forma, se puede afirmar que con una infraestructura computacional y experimental adecuada y accesible hoy día, es factible revisar conceptos sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, en particular aquella asociada a los equilibrios ligante-protón en disolución acuosa. De interés particular para el protocolo presente ha sido constatar la influencia que tienen los niveles de concentración molar sobre parámetros como γ_i y K_a. Un punto relevante aquí ha sido determinar experimentalmente estos parámetros para el sistema HCOOH a $\mu_T = 0.05$ M.
Como colofón, en las tres fotografías anexas se muestran algunos aspectos de la realización del experimento contenido en este protocolo.



Calibración del pHmetro

El pH^+ (=pK_a) de la disolución construida a $\theta = 25.0°$.



La disolución almacenada acompañada de parte de la infraestructura empleada

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización experimental respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 16. Equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. El sistema HCOOH: determinación de la concentración molar (comercial) a partir de parámetros termodinámicos y coeficientes de actividad

Antecedentes

Uno de los temas obligados a tocar en cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es el que atañe a las interacciones ligante-protón. De interés particular aquí, son los equilibrios que se efectúan en disolución acuosa. Uno de los varios aspectos en torno a dicho problema, es el que concierne a la determinación de constantes de equilibrio de disociación protónica y el análisis de los factores que inciden en sus valores. En un primer contacto, elijamos a un sistema monoprótico en disolución acuosa. A continuación se expondrán las bases necesarias para el desarrollo ulterior del protocolo presente.
Considérese el esquema siguiente de equilibrio químico de disociación protónica en disolución acuosa:

$$\mathrm{HL}^0_{(\mathrm{ac})} = \mathrm{H}^+_{(\mathrm{ac})} + \mathrm{L}^-_{(\mathrm{ac})} \tag{1}$$

Para dicho equilibrio, se tiene que:

$$K^0_a = \frac{a_{\mathrm{H}^+} a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \tag{2}$$

En (2), a_i denota actividad (concentración efectiva) de la especie i.
A su vez, se tiene que:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{[i]} \tag{3}$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad de i, e $[i]$ es la concentración molar de i. Ahora, al sustituir (3) en (2), se obtiene:

$$K^0_a = \frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \tag{4}$$

Realizando el álgebra pertinente, se llega a:

$$\mathrm{pK}^0_a = \mathrm{pH}^+ - \log\left(\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]}\right) - \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) \tag{5}$$

Considérese ahora la condición $[\mathrm{L}_-]=[\mathrm{HL}^0]$, de (5) se tiene entonces:

$$\therefore \mathrm{pK}^0_{a,\mu_T=0.0\mathrm{M}} = \mathrm{pK}_{a,\mu_T\neq 0.0\mathrm{M}} - \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) \tag{6}$$

Esta ecuación permite, por ejemplo:

I. conocer el cociente ($\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0}$) si es que se conocen los valores de pK_a^0 (literatura) y de pK_a (experimento).
II. conocer el valor del pK_a^0, una vez conocidos el valor del pK_a (experimento) y del cociente ($\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0}$) (literatura).

La ecuación (5) también permite conocer $[L]_T$, si es que se conocen los valores de pK_a^0 (literatura), pH^+ (experimento) y ($\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0}$) (literatura). Así, al conocer $[L]_T$ (experimento) y ($\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0}$) (ecuación (5)), por medio de un balance de masa se puede conocer el valor de $[L]_T$. Este valor, y otros datos experimentales permiten conocer la concentración molar de HL^0 comercial. Así, los objetivos del protocolo presente, son:

a) la construcción de una disolución acuosa con el par $HCOOH-HCOO^-$ bajo una concentración molar premeditada de 0.05 M para $HCOO^-$.
b) la determinación experimental del pH^+ de la disolución ($\theta = 25.0°C$, $[L]^0 = 0.05$ M, $\mu_T = 0.05$ M).
c) la determinación del cociente ($\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0}$), y por último, el valor de concentración molar del HCOOH comercial empleado en la construcción de la disolución acuosa bajo estudio.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 rollo de papel absorbente
- 1 matraz aforado (50.0 mL)
- 1 matraz aforado (100.0 mL)
- 1 embudo para matraces aforados
- 1 juego de vasos graduados ($25 - 500$ mL)
- 1 juego de pipetas graduadas ($1.0 - 10.0$ mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 2 soportes con base
- 3 pinzas (3 dedos)
- 1 ventilador-radiador
- 1 bureta graduada (10.0 mL)
- 1 embudo para bureta
- 1 jeringa (0.5 mL)

- 1 frasco lavador (Nalgene, ~ 0.5 L) para $H_2O(l)$[1].
- 1 garrafa (Nalgene, ~ 3 L) con $H_2O(l)$[1]
- 1 matraz Erlenmeyer (~ 500 mL) con tapón Tygon
- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado a 4.00, $\theta = 25.0°C$)
- 1 juego de guantes (laboratorio)
- 1 mascarilla de vapores (laboratorio)
- 1 par de lentes protectores (laboratorio)
- 1 campana para extracción de humos/vapores
- 1 frasco con HCOOH(l) comercial (datos nominales de % (m) y $d^{\theta_1}_{\theta_2}$)
- 1 frasco con NaOH (0.1 M, valorada) estándar comercial

B. Técnica

1. Preparar 100.0 mL de disolución acuosa 0.05 M de NaOH.
2. Transferir íntegramente la disolución a un vaso (~ 150 mL). Llevar la disolución a agitación.
3. Incorporar a la disolución bajo agitación, $0.4 - 0.5$ mL del ácido fórmico comercial (%(m)≥ 88; $d^{15°C}_{4°C} \simeq 1.20$).
4. Bajo agitación ininterrumpida, llevar la disolución a $\theta = 25.0°C$.
5. Bajo dichas condiciones, tomar registro del pH^+ de la disolución (pH^+ estable en el tiempo).
6. Transferir la disolución bajo estudio a un recipiente cerrado, para usos futuros eventuales.
7. Apagar los instrumentos y restituir las condiciones iniciales de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. Termómetro

- termistor
- marca: COMARK
- modelo: 300 LC
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$

[1] $\Omega^{-1}(\theta_{amb}) \leq 0.6\mu S$, desgasificada posteriormente por ebullición a P atmosférica, y preservada finalmente en recipiente hermético Nalgene

- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

II. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH$^+$
- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a pH$^+$= 4.00 (25.0°C)

B. Reactivos y disolvente

1. NaOH (ac)
   M= 0.1 mol L^{-1} (estándar)
   J.T. Baker
2. HCOOH (ac)
   $M_{15°C} \geq 22.9$
   %m ≥ 88
   $d^{15°C}_{4°C} = 1.20$
   Merck (Alemania)
3. $H_2O(l)$[1]
   $\Omega^{-1}(\theta_{amb.}) = 0.6\mu$S
   fuente: laboratorio de los autores

C. Datos experimentales

Propiedades de la disolución bajo estudio

(a) $\theta = 25.0$°C
(b) $V_T \simeq 100$ mL
(c) [L$_T$]$\simeq 0.1$ M (estimada de inicio[2])
(d) [L$^-$] $\simeq 0.05$ M
(e) $\mu_T \simeq 0.05$ M
(f) pH$^+ = 3.44$
(g) V_0 (HCOOH incorporado) $\simeq 0.55$ mL

[2]Tomando como base la molaridad estimada en la etiqueta del lote comercial.

Comentarios

En el experimento mostrado anteriormente, se construyó una disolución acuosa con el sistema HCOOH, y particularmente con el par $HCOOH^0 - HCOO^-$. En la construcción del par se incorporó HCOOH, y en la disolución resultante $[L]_T$ fue[2] de ~ 0.1 M. De dicha concentración, ~ 0.05 M correspondieron a L^- (por la reacción estequiométrica 1:1 de NaOH, 0.05 M). La disolución acuosa presenta una fuerza iónica total de ~ 0.05 M. Bajo dichas condiciones ($\theta = 25.0°C$, $[L]_T \sim 0.1$ M, $\mu_T = 0.05$ M), el pK_a del HCOOH[3] es 3.659 .
De esta forma, y utilizando la ecuación (5), se tiene que

$$pK_a^0 = pH^+ - \log\left(\frac{[L^-]}{[HL^0]}\right) - \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right)$$

para las condiciones de $\theta = 25.0°C$ y $\mu_T = 0.05$ M, se tiene que[3] $(\gamma_{HCOO^-}/\gamma_{HCOOH}) = 0.82$. Por último, y para las condiciones estándar ($\theta = 25.0°C$, $[L]_T \to 0.0$ M, $\mu_T = 0.0$ M), se tiene que el pK_a^0 de HCOOH es igual a 3.745; así, sustituyendo dichos valores en la ecuación anterior, se tiene que

$$3.745 = 3.44(\text{exp}) - \log\left(\frac{[L^-]}{[HL^0]}\right) - \log\,(0.82)$$

$$\therefore \log\left(\frac{[L^-]}{[HL^0]}\right) = 3.44 - 3.745 + 0.086 = -0.219$$

$$\therdot\left(\frac{[L^-]}{[HL^0]}\right) = 10^{-0.219} = 0.60$$

A este respecto, también se tiene que $[L^-] \simeq 0.05$ M. Por tanto, y del cociente $[L^-]/[HL^0]$, se tiene que $[HL^0] \simeq 0.083$ M. Esta es la concentración molar de HCOOH en el equilibrio químico de la disolución bajo estudio. Ahora, y dado que $[L]_T = [HL^0] + [L^-]$, se tiene que $[L]_T = 0.083$ M $+0.05$ M $\simeq 0.133$ M. Este valor último se asume como la concentración molar "inicial"de HCOOH en la disolución ($V \simeq 100$ mL).
Para conocer la concentración molar de partida (lote comercial), se tiene que:

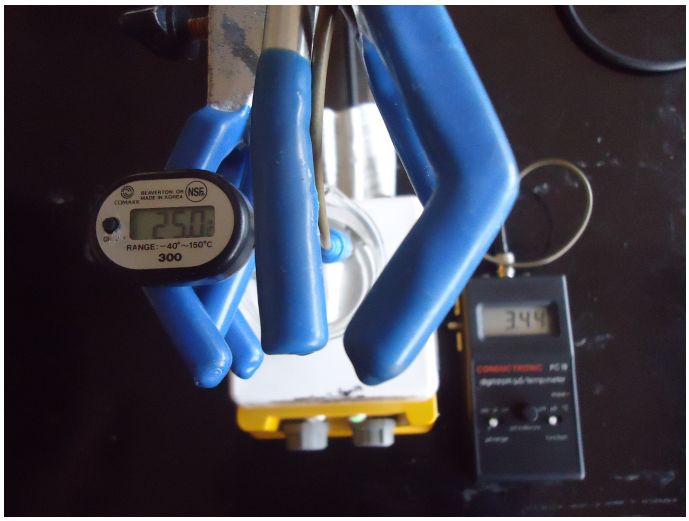
$$M_0 V_0 = M_f V_f$$

$$\therefore M_0 \simeq \frac{(0.133\text{M})(100\text{mL})}{0.55\text{mL}} \simeq 24.2\text{M}$$

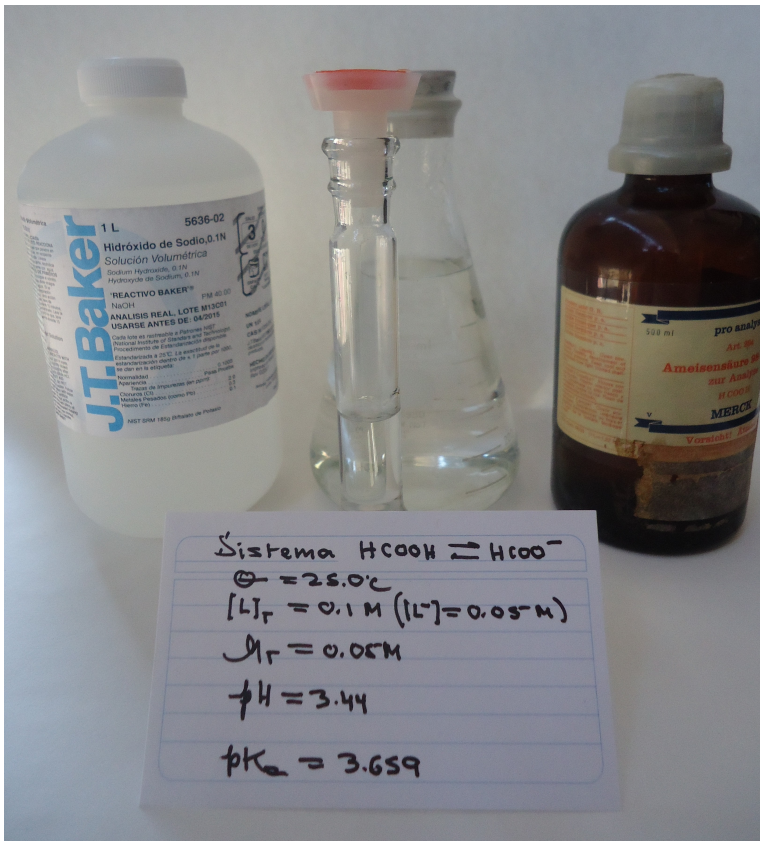
[3] I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

Esta es la molaridad del HCOOH empleado en el experimento. Al comparar este valor con el estimado del lote comercial ($\geq$ 22.9 mol L^{-1}), se tiene que el aquí obtenido es concordante, dado que el fabricante indica que el %(m) mínimo es igual a 88.
En razón de todo lo anterior, se puede concluir que con base en el empleo de una infraestructura computacional y experimental pertinente, es factible revisar conceptos de la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, en particular aquella asociada a los equilibrios químicos en disolución acuosa, y que considera a las interacciones ligante-protón. De interés particular ha sido utilizar dichas bases, para aplicarlos en la determinación de la concentración molar de un ácido débil acuoso comercial.
Como colofón, en las tres fotografías anexas se ilustran algunos aspectos del experimento presentado en este protocolo.

Calibración del pHmetro ($\theta = 25.0$°C, $pH^+ = 04.00$)



El pH^+ de la disolución en estudio ($\theta = 25.0°$, pH^+=3.44).



La disolución acompañada de los reactivos y disolvente empleados en el experimento

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización experimental respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 17. Computacional. Efecto de la fuerza iónica sobre la constante de equilibrio químico de disociación protónica de un ácido monoprótico en medio acuoso

Antecedentes

En los cursos introductorios convencionales sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es dado el seleccionar algunos modelos simples de equilibrios químicos para así establecer ciertas definiciones básicas, hacer ciertas caracterizaciones elementales, y así también desarrollar el álgebra que permita abordar el equilibrio químico y sus manifestaciones en funciones termodinámicas y en la composición química. En estos tratamientos es dado también abordar tópicos como son la relación entre $\Delta\overline{G}^0$ y la constante de equilibrio, o los efectos de T y P sobre la misma constante. Huelga decir que tópicos como lo son los de equilibrios ácido-base y el efecto de la fuerza iónica sobre las constantes de disociación protónica, simplemente no se consideran en los temarios convencionales. Los autores consideran pertinente incluir estos tópicos en los cursos aludidos. En consecuencia, este protocolo tiene que ver con el efecto de la fuerza iónica del medio acuoso sobre la conducta de la constante de equilibrio de disociación de un sistema accesible, como lo es un ácido monoprótico (débil) en H_2O. A continuación se exponen las bases correspondientes.

Cuando un ácido monoprótico se disuelve en H_2O, se produce una reacción de disociación protónica en el estado de equilibrio químico, que se puede representar así:

$$HL^0 \rightleftharpoons H^+ + L^- \tag{1}$$

La constante (Termodinámica) de equilibrio químico para (1) es:

$$K_a^0 = \frac{a_{H^+} a_{L^-}}{a_{HL^0}} = \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \tag{2}$$

En (2), a_i es la actividad de la especie i, γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i e $[i]$ es la concentración (molar) de la especie i. La ecuación (2) puede reescribirse así:

$$-\log K_a^0 = -\log \left\{ \left(\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \right) \left(\frac{[H^+][L^-]}{[HL^0]} \right) \right\} \tag{3}$$

$$\therefore pK_a^0 = pH^+ - \log \left(\frac{[L^-]}{[HL^0]} \right) - \log \left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \right) \tag{4}$$

$$\therefore pK_a^0 = pK_a - \log \left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \right) \tag{5}$$

En (5) pK_a^0 corresponde a condiciones estándar (disolución acuosa bajo dilución infinita, e ideal), y pK_a corresponde a condiciones no estándar (disolución acuosa bajo ciertas

condiciones de concentraciones analíticas y de fuerza iónica total). Otra forma común de representar (5) es:

$$\mathrm{pK}_a = \mathrm{pK}_a^0 + \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) \tag{6}$$

Así, (6) muestra claramente la corrección del pK_a^0 por efecto de concentraciones analíticas de L^- y HL^0, y de la fuerza iónica total μ_T (γ_i es dependiente de $[i]$ y de μ_T).
Respecto a la conducta de γ_i, la primera aproximación es la asociada a Debye-Hückel[1]:

$$\log\,\gamma_i = \frac{-0.509 z_i^2 \sqrt{\mu_T}}{1+\sqrt{\mu_T}} \tag{7}$$

En (3), z_i es la carga eléctrica neta del ion i, μ_T es la fuerza iónica total definida como

$$\mu_T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} M_i z_i^2 \tag{8}$$

donde M_i es la concentración analítica de i (molar).
En este mismo esquema y para el caso de disoluciones acuosas muy diluidas y con $\mu_T \to 0$, los coeficientes de actividad de las especies neutras en $\mathrm{H_2O}$, pueden aproximarse a la unidad. La aproximación Debye-Hückel es acorde con resultados experimentales en el límite $[i]\to 0$ e $\mu_T \to 0$.
Estudios posteriores han derivado en modelos y expresiones más refinadas. Como ejemplo, se tiene una mejora a la ecuación de Debye-Hückel[1],

$$\log\,\gamma_i = \frac{-z_i^2 A\sqrt{\mu_T}}{(1+B\sqrt{\mu_T})} - \log\,(1+0.018\mu_T) + b\mu_T \tag{9}$$

o la aproximación de Davies[2]:

$$\log\,\gamma_i = -z_i^2 A\left(\frac{\sqrt{\mu_T}}{(1+\sqrt{\mu_T})} - 0.3\mu_T\right) \tag{10}$$

En (5), los parámetros A, B y b son dependientes de la temperatura. Para $\theta = 25.0°\mathrm{C}$, toman los valores siguientes: $A = 0.509$, $B = 1.22$ y $b = 0.064$. Esta aproximación proporciona una concordancia satisfactoria con datos experimentales de $\gamma^{\pm}$ para el rango $0.0 - 0.6$ M de μ_T, en diferentes tipos de electrolitos.
Con base en lo anterior, en este protocolo se abordará el estudio referente al efecto que tiene la fuerza iónica total (μ_T) sobre el pK_a ($= -\log\,\mathrm{K}_a$) de un ácido monoprótico

[1]Atkins, P.W. y de Paula, J., Physical Chemistry, 8th Ed., W.H. Freeman and Company, New York, USA (2006)

[2]Ohtake, H., Ionic solvation in aqueous and nonaqueous solutions, in *Highlights in Solute-Solvent Interactions*, Wolfgang Linert Editor, Springer-Verlag Ed. (2002)

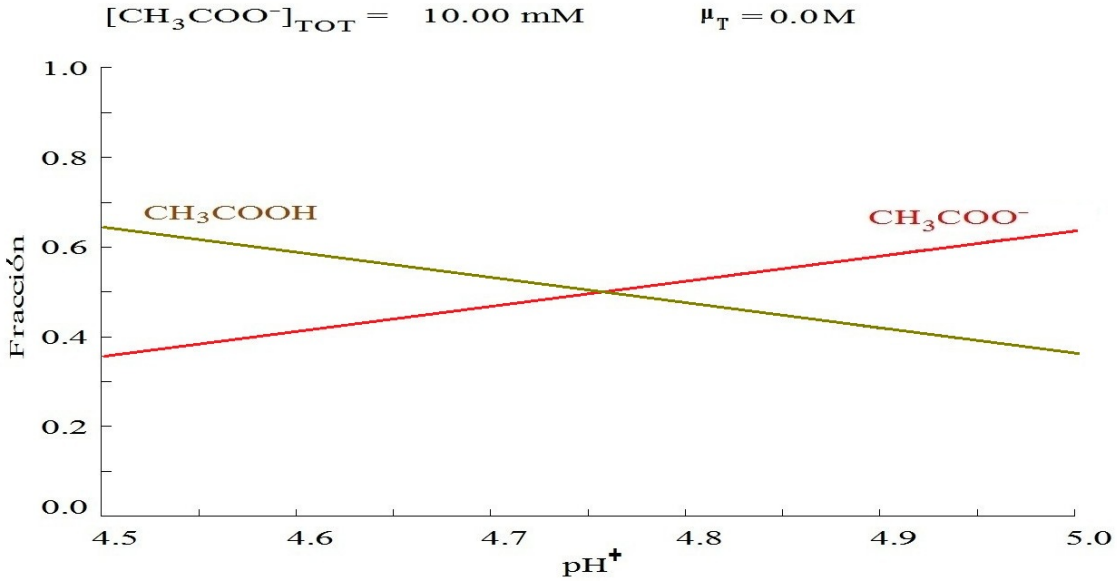
débil en agua. En el estudio (computacional) se empleará la aproximación referida en la ecuación (9).

Metodología

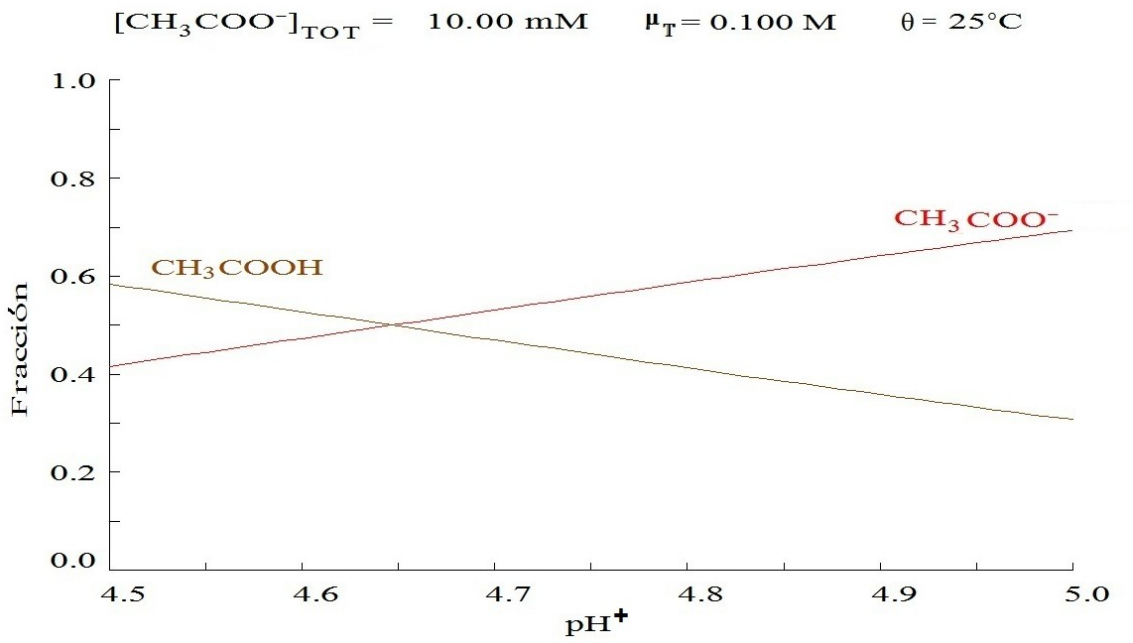
1. Sistema: CH_3COOH (=HL^0)
2. Medio: H_2O(l)
3. Condiciones: $\theta = 25.0°C$, $P = 1$ bar
4. Concentraciones analíticas: $[L]_T = 0.01$ M (=constante)
5. Rango de μ_T: $0.0 - 0.6$ M
6. Infraestructura computacional: laboratorio de cómputo de los autores[3]

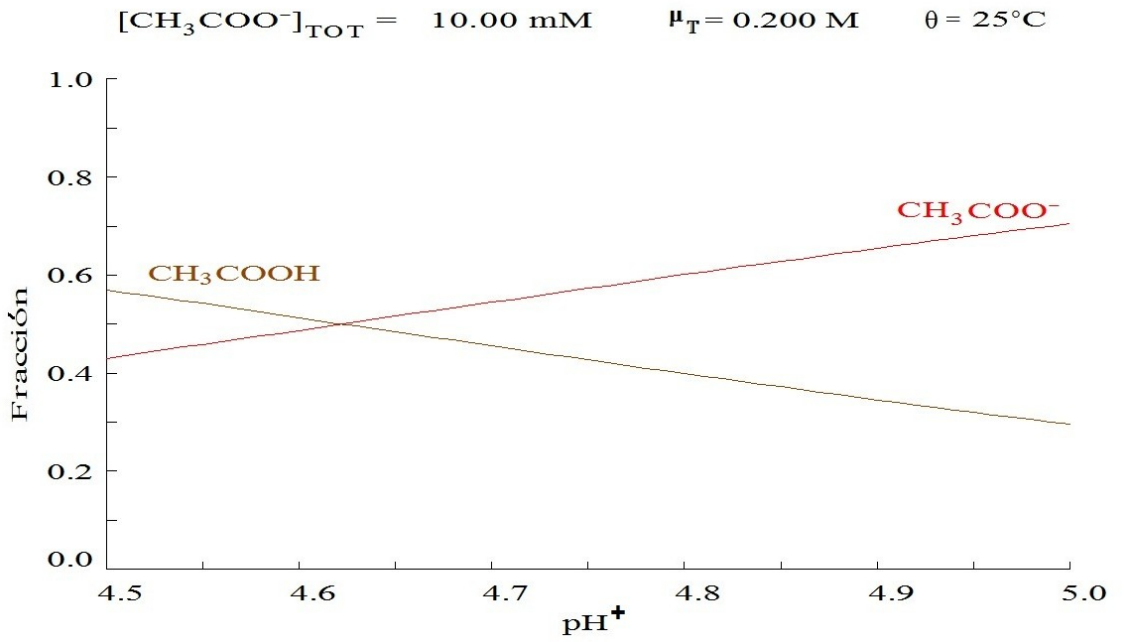
Resultados

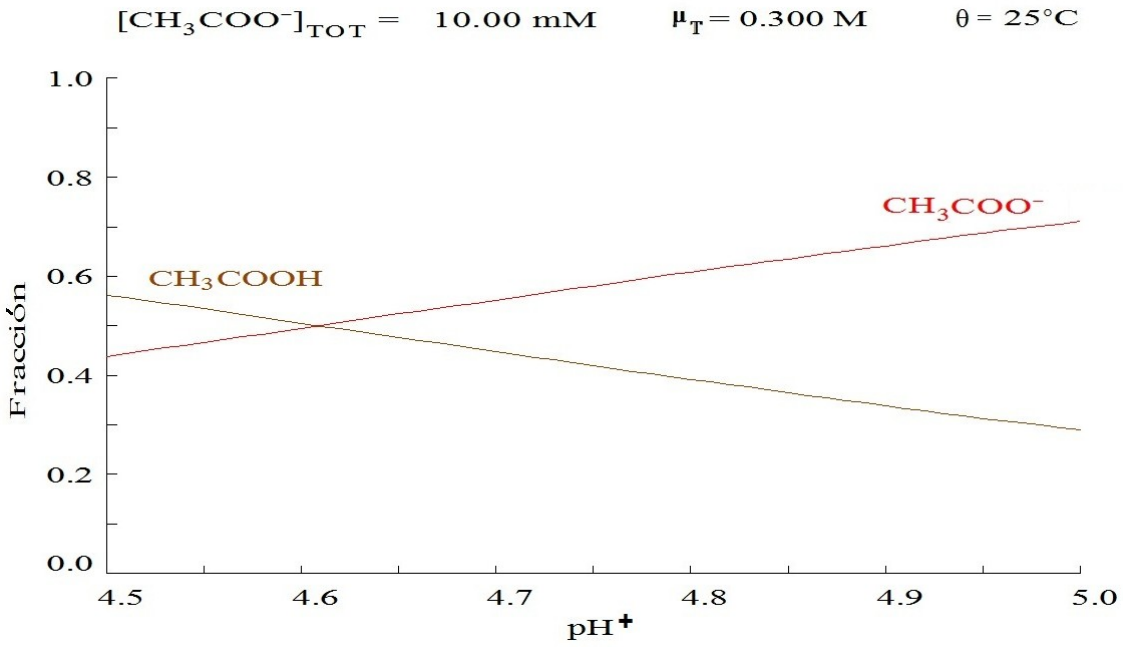
En este protocolo computacional se determinó (para cada nivel de μ_T; $[L]_T$ =constante) el diagrama de distribución de especies x_i *vs.* pH^+ para el sistema en estudio. De cada uno, se extrajo el valor de pK_a correspondiente con base en la condición $x_{HL^0} = x_{L^-} = 0.5000$. En las figuras que siguen, se presentan los diagramas $x_i - pH^+$ referidos arriba:

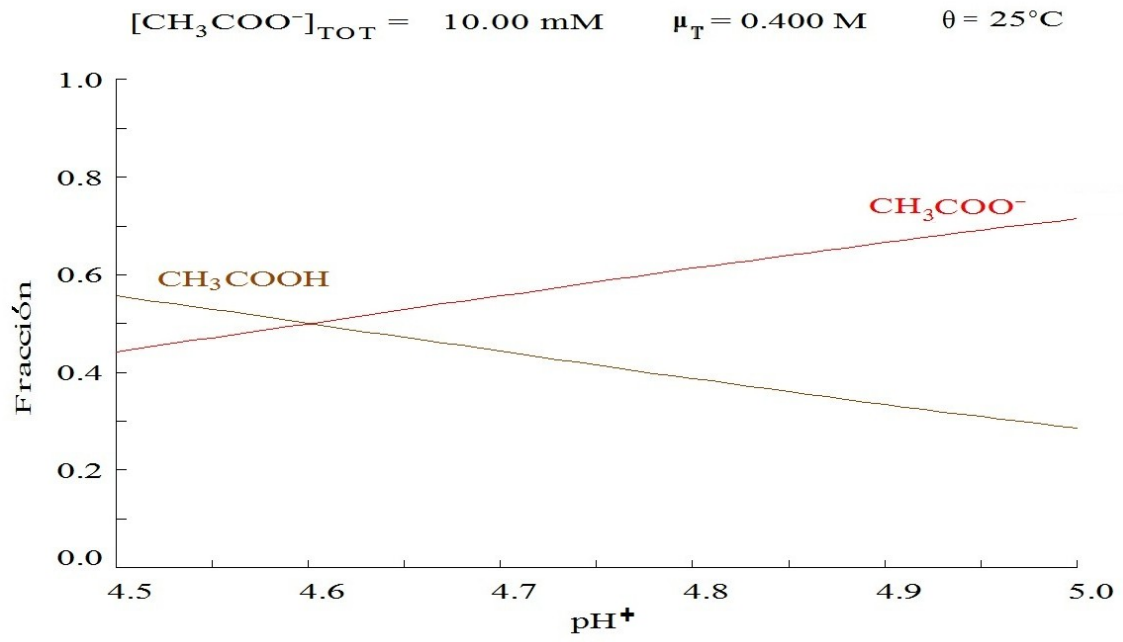


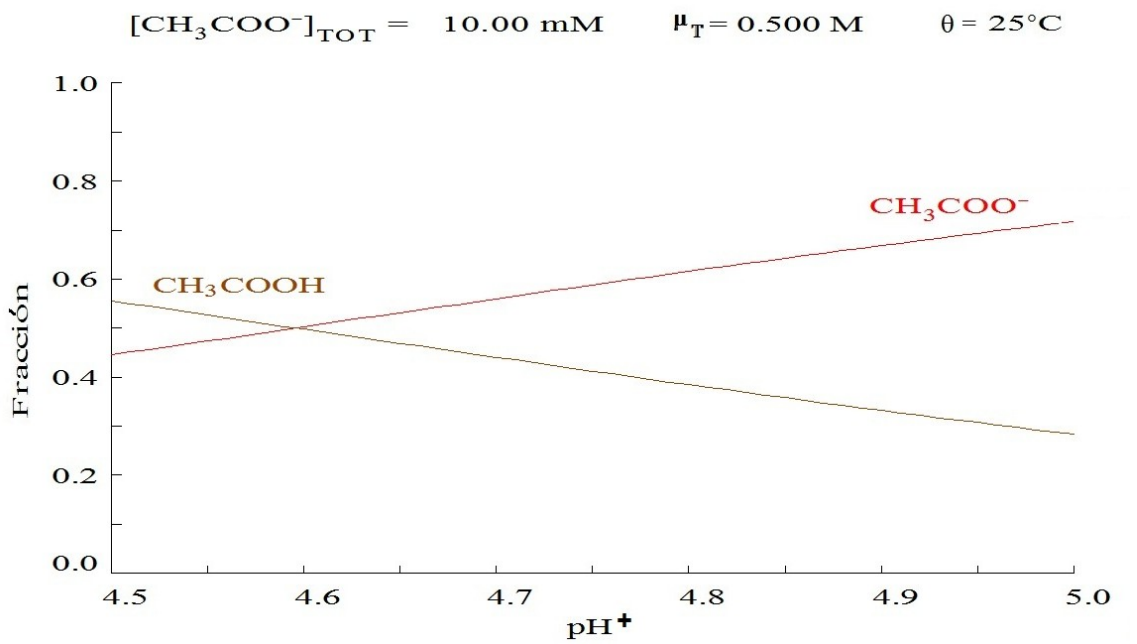
[3]I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

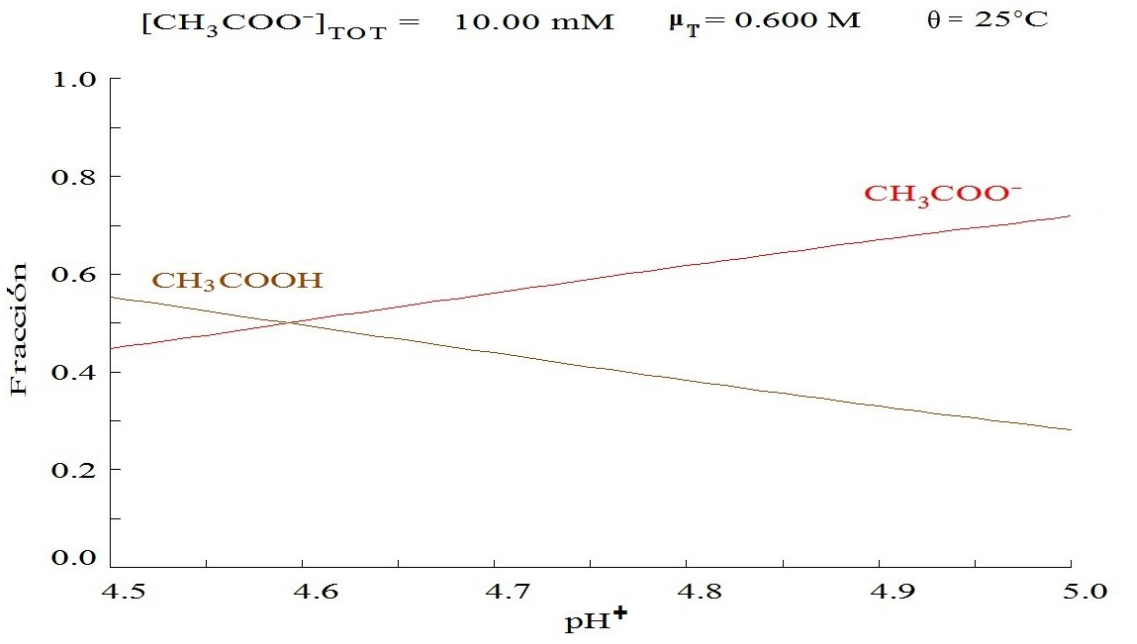

[CH3COO-]TOT = 10.00 mM μT = 0.100 M θ = 25°C
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Fracción
CH3COO-
CH3COOH
4.5
4.6
4.7
4.8
4.9
5.0
pH+


[CH3COO-]TOT = 10.00 mM μT = 0.200 M θ = 25°C
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Fracción
CH3COO-
CH3COOH
4.5
4.6
4.7
4.8
4.9
5.0
pH+


[CH3COO-]TOT = 10.00 mM
μT = 0.300 M
θ = 25°C
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Fracción
CH3COO-
CH3COOH
4.5
4.6
4.7
4.8
4.9
5.0
pH+


[CH3COO-]TOT = 10.00 mM
μT = 0.400 M
θ = 25°C
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Fracción
CH3COO-
CH3COOH
4.5
4.6
4.7
4.8
4.9
5.0
pH+

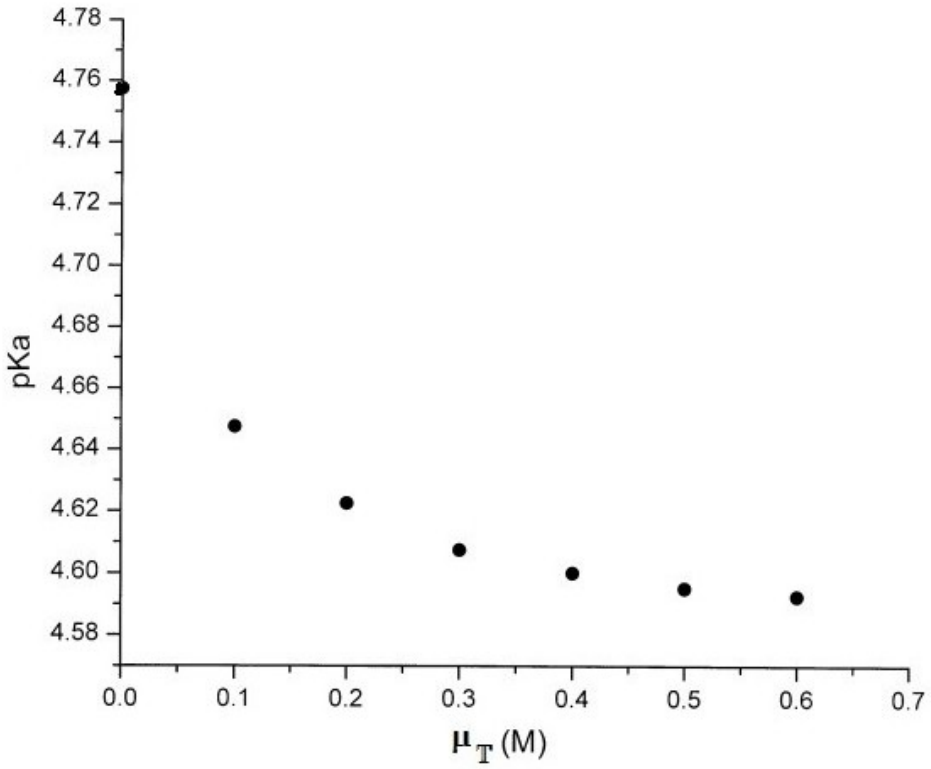




En las gráficas $x_i - \mathrm{pH}^+$ anteriores, sólo se muestra la región próxima al pK_a. El valor exacto de cada pK_a fue obtenido de la tabla de valores que da origen a las gráficas. Estos valores se muestran en la tabla siguiente:

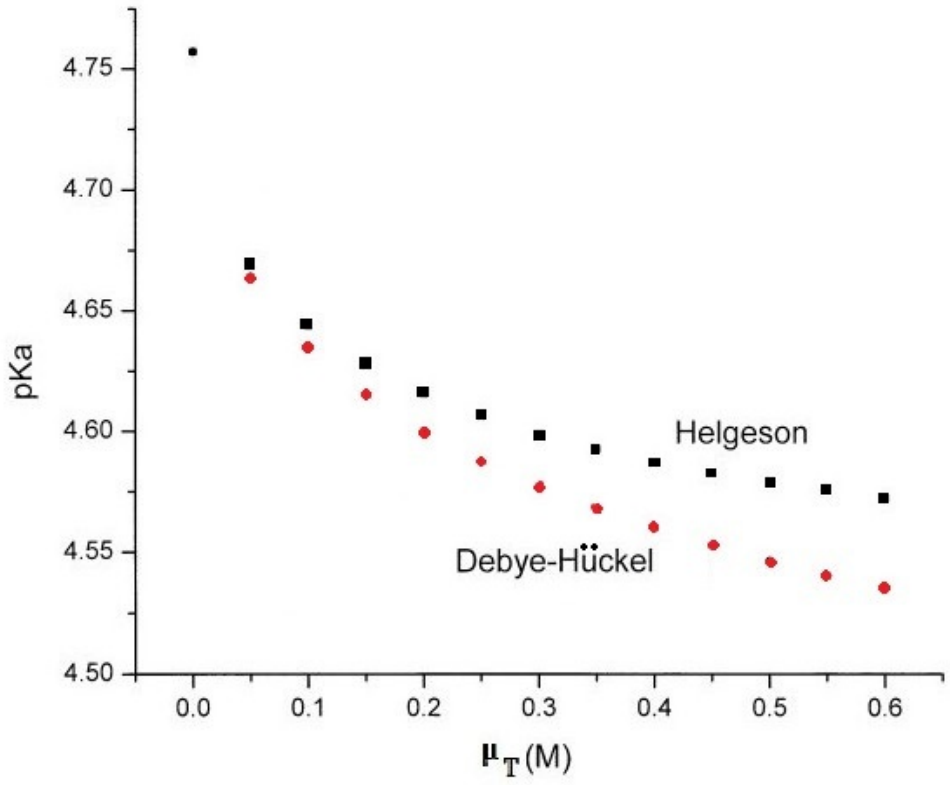
μ_T (M)	pK_a
0.0	4.7575 (=pK_a^0)
0.1	4.6475
0.2	4.6225
0.3	4.6075
0.4	4.6000
0.5	4.5950
0.6	4.5925

Para el rango explorado de μ_T, el pk_a disminuye ante el incremento de la fuerza iónica total. La figura siguiente muestra la gráfica pK_a en función de μ_T:



Para efectos comparativos, la figura siguiente muestra gráficamente los valores de pk_a en función de μ_T con base en las aproximaciones de Debye-Hückel y la correspondiente al modelo de Helgeson[4] y colaboradores:

[4]H.C. Helgeson, D.H. Kirkham & G.C. Flowers, *Amer. Jour. Sci.*, **281**, 1249 (1981)



De la gráfica se observa que la aproximación de Debye-Hückel proporciona valores de pK_a progresivamente subvaluados respecto a la aproximación tipo Helgeson, ante el incremento de μ_T. Una experiencia pedagógica aquí es que no obstante su importancia histórica, la aproximación de Debye-Hückel es válida solamente en el límite $[i] \rightarrow 0$ e $\mu_T \rightarrow 0$.

Respecto a los resultados derivados del objetivo central, ellos muestran el efecto que tiene la fuerza iónica sobre los valores de γ_i, y por tanto, sobre los valores de constantes de equilibrio químico, como es el caso de las asociadas a equilibrios de disociación protónica en medio acuoso.

En resumen, se puede concluir que con una infraestructura accesible hoy día es factible abordar ciertos tópicos básicos del equilibrio químico, con base en la selección de una categoría, como lo es la de los equilibrios ácido-base en disolución acuosa.

Con base en los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 18. Equilibrios químicos ácido-base en disolución acuosa. El sistema HCOOH: conducta de K_a ante $[\mathrm{L}]_T$ y $\mu_{T,\mathbf{soporte}}$

Antecedentes

En los cursos introductorios convencionales sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es dado establecer esquemas de equilibrios químicos sencillos, para así hacer ciertas definiciones, realizar algunas caracterizaciones y desarrollar el álgebra necesaria para establecer ciertas relaciones cuantitativas entre magnitudes termodinámicas y composición química. En ocasiones, también es dado revisar la influencia de ciertos factores, como la T y/o P, sobre el equilibrio químico. Menos común es el abordar otros tópicos, como por ejemplo la influencia de los niveles de las concentraciones molares sobre los coeficientes de actividad de las especies participantes en un equilibrio químico, o la influencia de un electrolito soporte (inerte) sobre dichos coeficientes. Los autores consideran que este conjunto de tópicos (y otros más) son pertinentes a abordar en dichos cursos. En consecuencia, se realizará en este protocolo, el tratamiento introductorio pertinente sobre la conducta de la constante de disociación protónica de un ácido monoprótico en H_2O, ante los niveles de $[\mathrm{L}]_T$, a una fuerza iónica inerte dada.
Consideremos el esquema siguiente, asociado al equilibrio químico de disociación protónica de un ácido monoprótico débil en medio acuoso:

$$\mathrm{HL}^0_{(\mathrm{ac})} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+_{(\mathrm{ac})} + \mathrm{L}^-_{(\mathrm{ac})}$$

Para dicho equilibrio, se tiene que:

$$K_a^0 = \frac{a_{\mathrm{H}^+} a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \tag{1}$$

donde K_a^0 es la constante Termodinámica de equilibrio químico. A su vez, se tiene que

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{[i]} \tag{2}$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad, a_i es la actividad (concentración efectiva), y $[i]$ es la concentración (molar), de la especie i. Por tanto, sustituyendo (2) en (1):

$$K_a^0 = \frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \tag{3}$$

y así también:

$$-\log K_a^0 = -\log\left(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+]\right) - \log \frac{(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \tag{4}$$

$$\therefore \mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pH}^+ - \log\left(\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]}\right) - \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) \tag{5}$$

Ahora, y cuando $[L^-]/[HL^0]= 1.0$, se tiene que

$$pK_a^0 = pH^+ - \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) \tag{6}$$

En (6), pK_a representa el $-\log K_a$, donde K_a es la constante de equilibrio a condiciones no ideales. De hecho, la ecuación (6) muestra la dependencia de K_a con $(\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0})$. Estos coeficientes son dependientes a su vez, de los niveles de $[L^-]$ y $[HL^0]$, y de la fuerza iónica de un electrolito soporte inerte. Es decir:

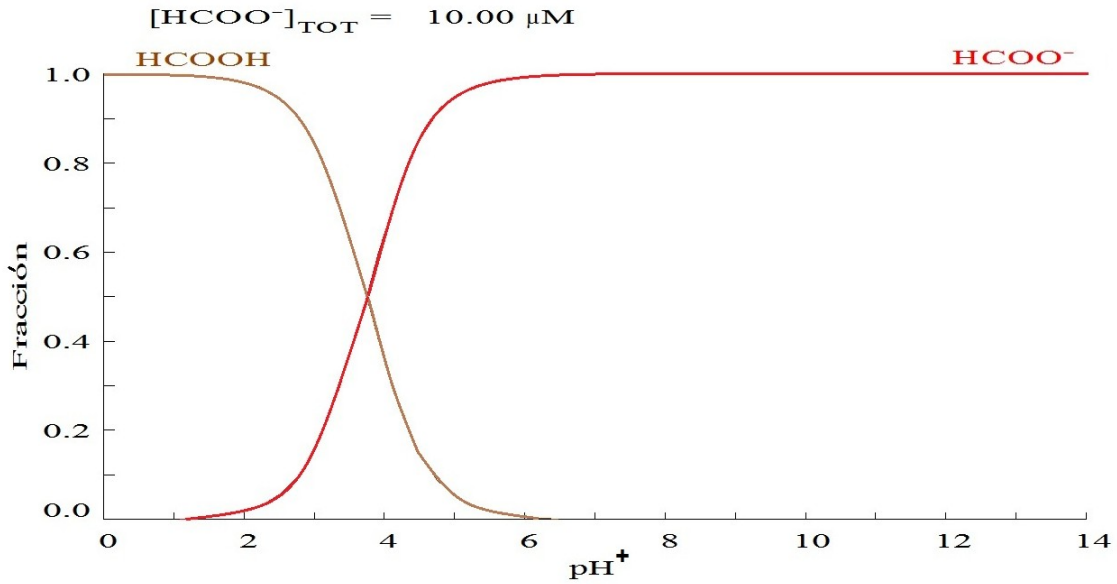
$$\gamma_i = \gamma_i([i], \mu_{T,\text{inerte}}) \tag{7}$$

Por tanto, en el protocolo computacional presente se analizará la conducta de K_a del ácido fórmico (HCOOH) em medio acuoso, ante cambios de su concentración molar, a una fuerza iónica (μ_T) constante de un electrolito soporte. En el proceso computacional, se utilizará el software implementado en el laboratorio de cómputo de los autores[1].

Resultados

I. K_a^0 y diagrama de distribución de especies $x_i - pH^+$ para el sistema HCOOH en medio acuoso.

La figura siguiente muestra el diagrama $x_i - pH^+$ para HCOOH en medio acuoso, bajo dilución notable y ausencia de electrolito soporte; bajo dichas condiciones, $K_a^0 = 3.745$. A este valor de pH^+, $x_{HL^0} = x_{L^-} = 0.50000$.



[1]I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

II. Conducta de K_a ante $[L]_T$ variable y $\mu_{T,\text{soporte}}$ constante.

En esta segunda parte, se eligió un valor constante de fuerza iónica asociada a un electrolito soporte, y se varió la molaridad de HCOOH. Para cada valor de $\mu_T - [L]_T$, se calculó el pK_a del sistema en estudio. La Tabla siguiente presenta los resultados obtenidos:

$\mu_{T,\text{soporte}}$ (M)	$[L]_T$ (M)	$\mu_{L^-Na^+}$ (M)	μ_T (M)	pK_a
0.1	1×10^{-4}	0.00005	0.10005	3.635
0.1	1×10^{-3}	0.00050	0.10050	3.635
0.1	1×10^{-2}	0.00500	0.10500	3.635
0.1	1×10^{-1}	0.05000	0.15000	3.620
0.1	5×10^{-1}	0.25000	0.35000	3.593

Comentarios

Los resultados anteriores merecen ser comentados en dos partes. La primera, tiene que ver con el efecto que en sí mismo tiene el electrolito soporte (inerte) sobre el valor del K_a. Así, a $\mu_{T,\text{soporte}} = 0.0$ M, $pK_a = pK_a^0 = 3.745$; para cuando $\mu_{T,\text{soporte}} = 0.1$ M, $pK_a = 3.635$. Lo anterior refleja un primer efecto sobre los valores de γ_{L^-} y γ_{HL^0}, y de éstos sobre K_a. De hecho, si se emplea la ecuación (6) en este punto, se tiene que

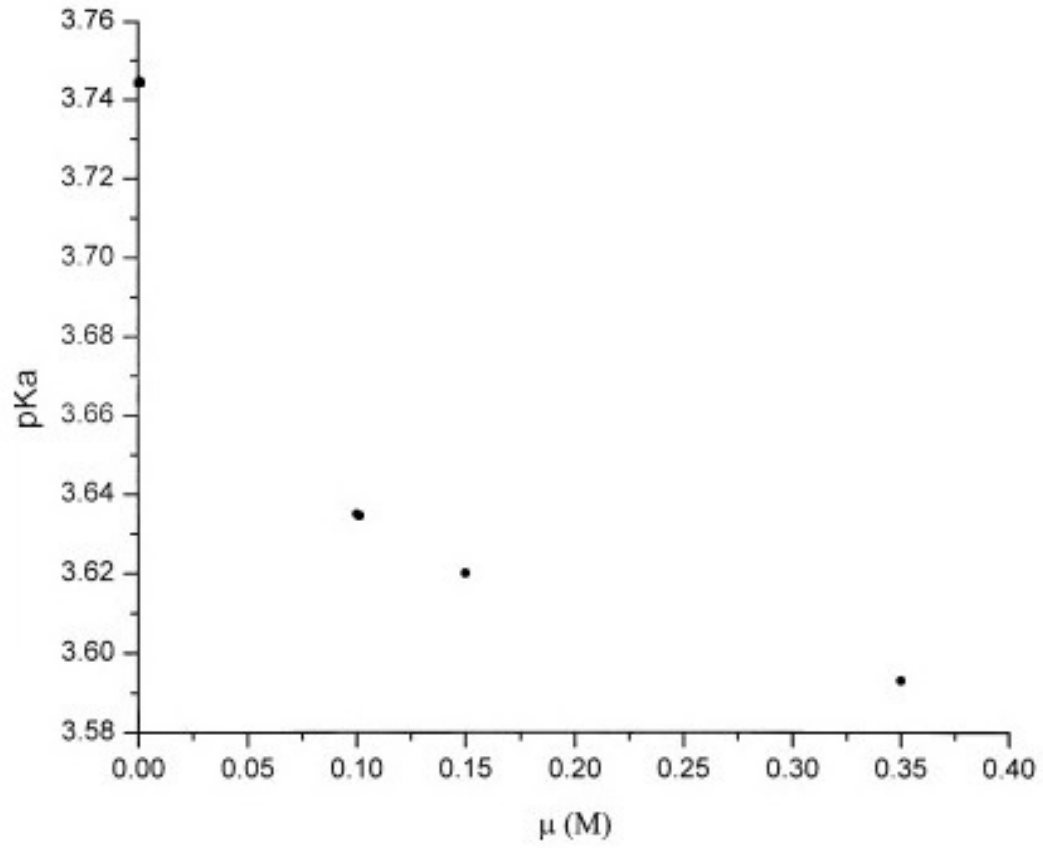
$$3.745 = 3.635 - \log\left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) \tag{8}$$

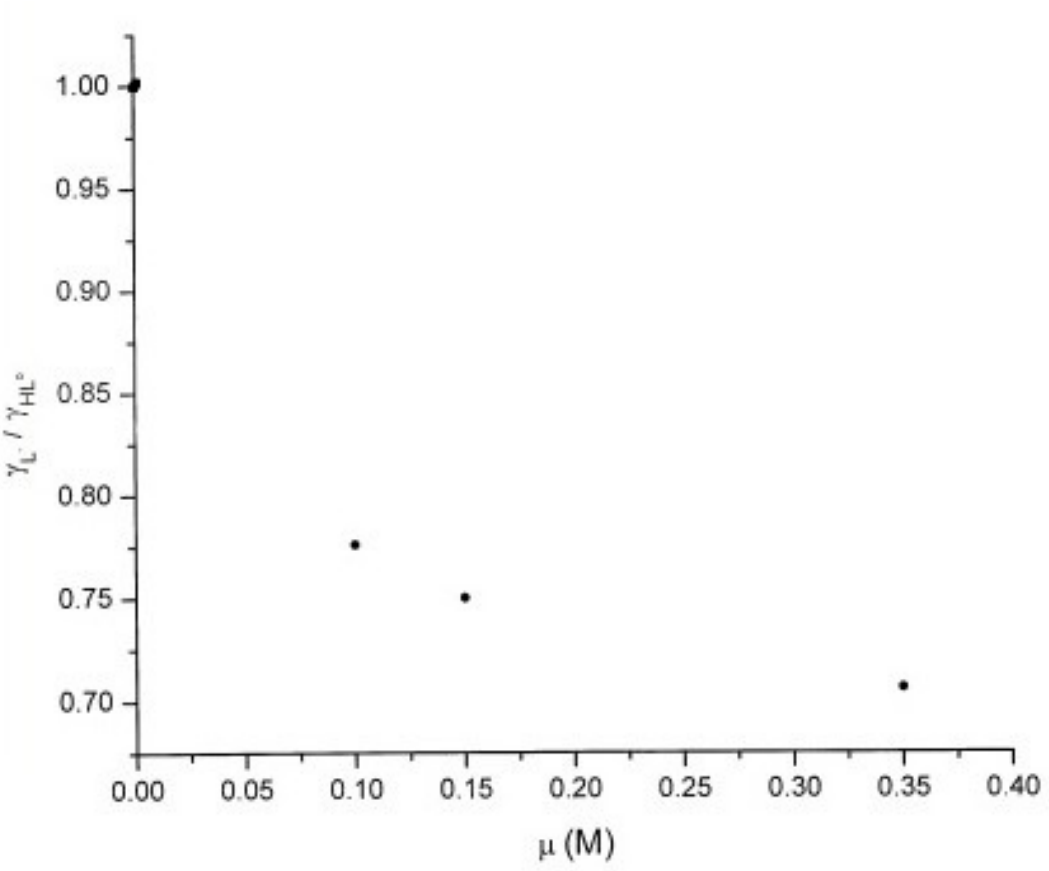
$$\therefore \left(\frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}}\right) = 0.776 \tag{9}$$

La segunda parte tiene que ver con el efecto adicional de $[L]_T$ sobre le valor de μ_{total}, y por tanto, sobre γ_i y en consecuencia, sobre K_a. La tabla muestra que para el rango: 10^{-4} M -10^{-2} M, de L_T, μ_T no cambia sensiblemente, y por tanto el pK_a no sufre cambios. Conforme μ_T se hace mayor a 0.1, muestra un descenso ulterior.
Así, si se emplea ahora la ecuación (6) para ciertos renglones significativos de la tabla anterior, y se incluye también el cálculo de $\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0}$, se tiene que

μ_T (M)	pK_a (M)	$\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0}$
0.00	3.745 (=pK_a)	1.000
0.10	3.635	0.776
0.15	3.620	0.750
0.35	3.593	0.705

La tabla muestra un descenso monotónico tanto de los valores de pK_a como de $\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0}$ ante el incremento de μ_T. Las dos gráficas siguientes muestran las conductas respectivas $pK_a - \mu_T$ y $\gamma_{L^-}/\gamma_{HL^0} - \mu_T$:





De los resultados obtenidos aquí, se puede afirmar que con base en una infraestructura accesible hoy día, es factible explorar ciertos aspectos de la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, en particular aquella relacionada a equilibrios de disociación protónica en medio acuoso, bajo condiciones no ideales.
En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 19. Constante de equilibrio de disociación protónica (medio acuoso) de un ácido orgánico

Antecedentes

En los cursos introductorios al tema Equilibrio Químico es dado establecer ciertas definiciones, caracterizaciones, conceptos y desarrollos algebraicos en torno a estados de equilibrios químicos en modelos de reacciones relativamente simples. Para otros modelos, se toca el tema de efectos de temperatura y presión sobre los equilibrios químicos. Tal vez y finalmente, se tocan tópicos como el efecto de concentraciones sobre coeficientes de actividad, o el efecto de la fuerza iónica sobre constantes de equilibrio. Así, multitud de temas no incluidos, son delegados tradicionalmente a los cursos de Química Analítica. La Fisicoquímica pierde así su carácter fundamental en la formación intelectual de un estudiante. En oposición a dicha óptica, en este protocolo se abordará el estudio del equilibrio químico de un ácido orgánico, consistente en su disociación protónica en medio acuoso. A continuación se abordará el tratamiento correspondiente. Sea el equilibrio químico siguiente:

$$\mathrm{HL}^0_{(\mathrm{ac})} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+_{(\mathrm{ac})} + \mathrm{L}^-_{(\mathrm{ac})}$$

Para él se tiene la expresión siguiente:

$$K_a = \frac{a_{\mathrm{H}^+} a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \tag{1}$$

donde a_i denota la actividad de i, A su vez, se tiene que:

$$K_a = \frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \tag{2}$$

donde $\gamma_i = a_i/[i]$. Aplicando el logaritmo en base 10 a (2), se tiene también que

$$\log\, K_a = \log\left(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+]\right) + \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-]}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0]}\right) \tag{3}$$

Ahora, y para disoluciones suficientemente diluidas, $\gamma_i \to 1.0$; la ecuación (3) se reduce a la ecuación límite:

$$-\log K_{a(\lim\gamma_i \to 1.0)} = -\log\,[\mathrm{H}^+] - \log\,\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{4}$$

$$\mathrm{pK}_a = \mathrm{pH}^+ - \log\,\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{5}$$

$$\therefore \mathrm{pH}^+ = \mathrm{pK}_a + \log\,\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{6}$$

La ecuación (6) es rica en información. Entre otros puntos, establece que a igualdad de concentraciones de HL^0 y de L^-, el valor del pH^+ de dicha disolución se identifica con el del pK_a ($\equiv -\log K_a$) del ácido conjugado. La identidad plena se cumple cuando $\gamma_i = 1.0$. Una aproximación muy satisfactoria, es emplear concentraciones suficientemente bajas de HL^0 y de L^-.
En este protocolo, se construirá una disolución acuosa conteniendo concentraciones equimolares de un ácido monocarboxílico y su base conjugada, y a la misma temperatura, se medirá el pH^+ bajo dos niveles de concentración (por dilución). El valor de pH^+ obtenido bajo condiciones de dilución mayor, será confrontado (como valor del pK_a del ácido conjugado) con valores reportados en la literatura.
Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica (calibrada previamente con masas patrón)
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 juego de vasos graduados (100, 125, 250, 500 mL)
- 1 frasco lavador para H_2O(l) monodestilada (~ 0.5 L)
- 1 garrafa con H_2O(l) monodestilada (~ 3 L)
- 1 frasco lavador para H_2O(l) bidestilada (~ 0.5 L)
- 1 garrafa con H_2O(l) bidestilada (~ 2 L)
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 juego de matraces aforados (100, 250 mL)
- 1 juego de pipetas graduadas (1, 5, 10 mL)
- 1 propipeta
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 lupa de mano
- 1 agitador magnético
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 2 soportes con base
- 3 pinzas (3 dedos)
- 1 bureta graduada (10.0 mL)
- 1 embudo para bureta
- 1 ventilador-radiador
- 1 termómetro (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado a 4.00)
- 1 frasco con CH_3COOH(l) glacial (% (m)$\geq$ 99.0; y densidad absoluta conocida)
- 1 frasco con $Na(CH_3COOH)$ (alta pureza)
- 1 frasco con C_2H_5OH(l) (RA)
- 1 frasco con $(CH_3)_2CO$(l) (RA)

B. Técnica

Primera parte

1. Cuantificar la masa necesaria de Na(CH_3COOH), para que [CH_3COO^-]= 0.1 M en $V_T = 0.25$ L.
2. En un vaso ($\sim$ 500 mL) conteniendo $\sim$ 150 mL de H_2O(l) bidestilada, incorporar la masa de (1), y llevar el líquido a agitación hasta lograr la solubilización total del NA(Ac^-).
3. Calcular el volumen necesario de CH_3COOH(l) glacial, para que [CH_3COOH]= 0.1 M en $V_T = 0.25$ L. Cuantificar dicho volumen calculado con ayuda de una bureta.
4. Incorporar el volumen referido en (3) a la disolución acuosa de Na(CH_3COO^-). Mantener la agitación por algunos minutos.
5. Trasladar la totalidad de la disolución resultante en (4) a un matraz aforado ($V = 0.25$ L). Ajustar el volumen total ($V_T = 0.25$ L, $\theta \sim 20$°C), con ayuda de H_2O(l) bidestilada.
6. Trasladar la disolución construida en (5) a un vaso ($\sim$ 500 mL), y llevarla a $\theta = 25.0$°C bajo agitación ininterrumpida.
7. Bajo dichas condiciones, medir el valor del pH^+ hasta su estabilización plena. Tomar registro de dicho valor. Este valor de pH^+ es un estimado del pK_a del ácido carboxílico en estudio, a $\theta = 25.0$°C, y con [CH_3COOH]$\simeq$ [CH_3COO^-]$\simeq$ 0.1 M.

Segunda parte

8. Calcular el volumen necesario de la disolución resultante en (7), para construir otra, con [CH_3COOH]$\simeq$ [CH_3COO^-]$\simeq$ 0.01 M, en $V_T = 100.0$ mL.
9. Construir dicha disolución ($V_T = 100.0$ mL, $\theta \simeq 20$°C), empleando H_2O(l) bidestilada como disolvente.
10. Repetir el paso (6) de la Primera Parte.
11. Tomar registro del nuevo valor del pH^+ de la disolución acuosa bajo dilución. Este nuevo valor del pH^+ es ya una muy buena aproximación al pK_a del ácido conjugado, a $\theta = 25.0$°C y con [CH_3COOH]$\simeq$ [CH_3COO^-]$\simeq$ 0.01 M.
12. Preservar una alícuota de la disolución acuosa final así construida.
13. Restituir las condiciones iniciales de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado se obtuvieron los datos y resultados siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH$^+$
- con compensación automática de θ ($0°$C$-100°$C)
- calibración a pH$^+$= 4.00 (25.0°C)

II. Termómetro

- marca: Fisher-ERTCO
- modelo: 1003-3-BF
- número de serie: 15000A/L96-850
- rango: $(-10.0°\text{C}) - (+50.0°\text{C})$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolventes

1. CH_3COOH(l) glacial
   %m =99.97
   $\rho_{20°\text{C}} = 1.05$ g$_m$/cm^3
   $M \simeq 17.48$ mol/L
   J.T. Baker
2. $Na(CH_3COO^-)\cdot 3H_2O$
   %m =99.6
   J.T. Baker
3. H_2O(l) bidestilada
   fuente: Droguería Mercurio
4. C_2H_5OH(l)
   Aldrich
5. $(CH_3)_2CO$(l)
   Merck

C. Datos experimentales

Primera parte

I. Propiedades de la disolución acuosa CH_3COOH/CH_3COO^- inicial

(a) $[CH_3COOH] \simeq [CH_3COO^-] \simeq 0.1$ M
(b) $\theta = 24.0°C$
(c) $V_T = 0.25$ L
(d) $pH^+ = 4.65$

Segunda parte

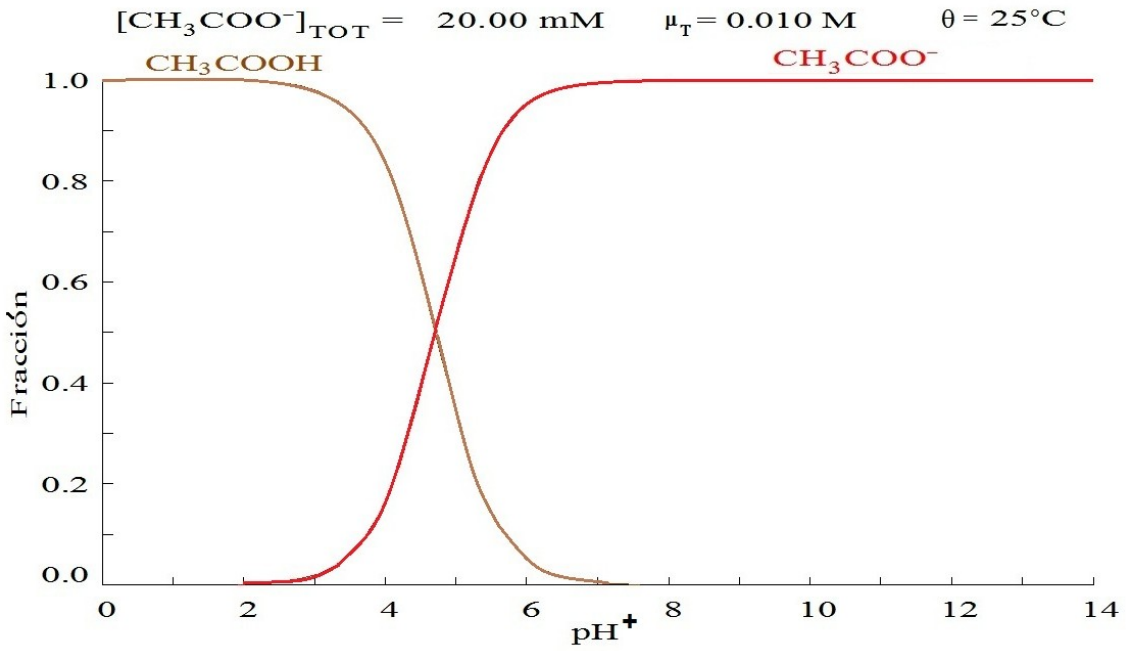
II. Propiedades de la disolución acuosa CH_3COOH/CH_3COO^- final

(a) $[CH_3COOH] \simeq [CH_3COO^-] \simeq 0.01$ M
(b) $\theta = 25.0°C$
(c) $V_T = 0.1$ L
(d) $pH^+ = 4.71$

Comentarios

I. Respecto al valor de pH^+ obtenidos para la primera disolución ($[HAc^0] \simeq [Ac^-] \simeq 0.1$ M), corresponde a una fuerza iónica igual a 0.1 M. Por otra parte, el valor del pK_a del CH_3COOH en medio acuoso, a $\theta = 25.0°C$ y $\mu_T = 0.1$ M, es igual a 4.56. De esta forma, el valor estimado del pK_a aquí obtenido (4.65) es una aproximación razonable al valor de la constante de equilibrio de la disociación protónica del HAc^0 en medio acuoso a $\theta = 25.0°C$ y $\mu_T = 0.1$ M ($10^{-4.65}$ comparado con $10^{-4.56}$).
II. Respecto al valor del pH^+ medido para la segunda disolución ($[HAc^0] \simeq [Ac^-] \simeq 0.01$ M), dicho valor corresponde a una fuerza iónica de ~ 0.01 M. Por otra parte, el valor calculado del pK_a del ácido acético (en nuestro equipo) en medio acuoso, a $\theta = 25.0°C$ y $\mu_T = 0.01$ M, es 4.704. Así, el valor aquí obtenido experimentalmente (4.71) se aproxima notablemente al valor calculado de programas de cómputo[1] sobre constantes de estabilidad termodinámica que considera la fuerza iónica ($10^{-4.71}$ comparado con $10^{-4.704}$, muy buen resultado en este protocolo). Como simple información complementaria, el valor de K_a para $\theta = 25.0°C$ y $\mu_T = 0.0$ M, es $10^{-4.757}$.
Respecto a la representación gráfica de la distribución de especies en función del pH^+, la figura siguiente muestra el diagrama x_i(fracción molar)$-pH^+$ para el ácido acético a $\theta = 25.0°C$, $\mu = 0.01$ M, con $[CH_3COOH]_T = 0.02\ M = 2 \times 10^{-2}$ M, y con $K_a = 10^{-4.704}$:

[1] I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden



Por último, y como colofón a lo aquí abordado, en la figura anexa se presenta una fotografía de la disolución acuosa al equilibrio químico a $\theta = 25.0$°C, $[HAc^0] \simeq [Ac^-] \simeq 0.01$ M y $\mu_T \simeq 0.01$ M, y para la cual se obtuvo $pH^+ = -\log K_a = 4.71$.

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización correspondiente, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 20. Determinación experimental de un estado de composición ácido conjugado/base conjugada para el sistema $CH_3COOH-CH_3COONa$ en medio acuoso. Parte I

Antecedentes

En los cursos introductorios tradicionales al tema Equilibrio Químico, es dado elegir modelos básicos de reacciones para establecer ciertas definiciones, caracterizaciones, y desarrollos algebraicos en aras de ejemplificar cuantitativamente ciertos aspectos de la composición química, en función de constantes de estabilidad termodinámica, y a su vez por ejemplo, los efectos de la temperatura y/o presión sobre los mismos equilibrios químicos. Dado el carácter breve de los cursos referidos, es omitida una serie impresionante de tópicos, que son esenciales en la presentación inicial del tema, ya que corresponde a asignaturas comunes a las licenciaturas diversas sobre las ciencias químicas y sus terminaciones tecnológicas. En oposición a dicho enfoque autocomplaciente, los autores consideran necesario abordar tópicos diversos en los cursos introductorios. Uno de tantos, tiene que ver con el estudio del equilibrio químico en reacciones de disociación protónica, en medio acuoso. En este apartado se abordará el esquema del equilibrio químico para un ácido monoprótico en medio acuoso, y se obtendrá una expresión algebraica de utilidad amplia en el estudio y manejo de dicho tipo de equilibrios. A continuación se desarrolla este punto.
Sea el esquema de equilibrio químico siguiente:

$$\mathrm{HL}^0_{(ac)} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+_{(ac)} + \mathrm{L}^-_{(ac)}$$

Para éste, se tiene la ecuación siguiente:

$$K_a = \frac{a_{\mathrm{H}^+} a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \tag{1}$$

donde a_i denota la actividad de i. A su vez, se tiene que:

$$K_a = \frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \tag{2}$$

donde $\gamma_i = a_i/[i]$; $[i]$ es la molaridad de i. De (2) se tiene también que

$$\log K_a = \log \left(\frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \right) \tag{3}$$

$$\therefore \log K_a = \log \left(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+] \right) + \log \left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-]}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0]} \right) \tag{4}$$

Ahora, y para disoluciones acuosas suficientemente diluidas, $\gamma_i \to 1.0$; la ecuación (4) se convierte en la ecuación límite:

$$-\log K_{a(\lim\gamma_i\to 1.0)} = -\log\,[\mathrm{H}^+] - \log\,\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{5}$$

$$\mathrm{pK}_a = \mathrm{pH}^+ - \log\,\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{6}$$

$$\therefore \mathrm{pH}^+ = \mathrm{pK}_a + \log\,\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{7}$$

La ecuación (7) es rica en información. Entre muchos otros aspectos, permite cuantificar la relación $[\mathrm{L}^-]/[\mathrm{HL}^0]$ a partir de la simple medición del $\mathrm{pH}^+(\theta)$ de una disolución acuosa conteniendo HL^0 y L^- y del conocimiento del $\mathrm{pK}_a(\theta)$ para dicho sistema. Esta faceta de la ecuación (7) es la base del protocolo presente. En este, se construirá una disolución acuosa con cierta relación molar $[\mathrm{L}^-]/[\mathrm{HL}^0]$, y se determinará experimentalmente su $\mathrm{pH}^+(\theta)$. La ecuación (7) permitirá obtener el cociente $[\mathrm{L}^-]/[\mathrm{HL}^0]$, y confrontarlo con el empleado en la construcción de la disolución en estudio. Por ultimo, la relación $[\mathrm{L}^-]/[\mathrm{HL}^0]$ obtenida de la ecuación (7), permitirá conocer la posición de dicha composición en el diagrama de predominio de especies $x_i-\mathrm{pH}^+$ correspondiente al sistema del estudio experimental.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) calibrada previamente con masas patrón
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 juego de matraces aforados (50, 100, 250 mL)
- 1 frasco lavador para $\mathrm{H_2O(l)}$ monodestilada (~ 0.5 L)
- 1 garrafa con $\mathrm{H_2O(l)}$ monodestilada (~ 3 L)
- 1 frasco lavador para $\mathrm{H_2O(l)}$ bidestilada (~ 0.5 L)
- 1 garrafa con $\mathrm{H_2O(l)}$ bidestilada (~ 2 L)
- 1 juego de vasos (10, 25, 50, 100, 250 mL)
- 1 juego de pipetas Pasteur (con perilla)
- 1 juego de micropipetas (10-500 μL) calibradas
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 lupa de mano
- 1 bureta graduada (10 mL)
- 1 agitador magnético
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 ventilador-radiador

- 1 termómetro (calibrado)
- 2 soportes con base
- 3 pinzas (3 dedos)
- 1 pHmetro (calibrado a 4.00, $\theta = 25.0°C$)
- 1 vaso ($\sim$ 500 mL)
- 1 frasco con $Na(CH_3COOH)$ (alta pureza)
- 1 frasco con $CH_3COOH(l)$ (glacial, alta pureza, con % (m) y $\rho(\theta)$ conocidos)

B. Técnica

1. Cuantificar la masa necesaria de $Na(CH_3COOH)$, para construir una disolución acuosa ($\theta = 20°C$), con $M[CH_3COO^-] \simeq 1.0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, en $V_T = 0.25$ L.
2. Con las precauciones debidas incorporar dicha masa al interior de un matraz aforado ($V = 0.25$ L; 20°C) limpio y seco. Incorporar $\sim$ 200 mL de $H_2O(l)$ bidestilada, y con suavidad, solubilizar totalmente la sal incorporada.
3. Calcular el volumen necesario de $CH_3COOH(l)$, para construir una disolución acuosa ($\theta \sim 20°C$) con $M[CH_3COOH] \simeq 2.5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, en $V_T = 0.25$ L.
4. Con la instrumentación apropiada, medir y agregar dicho volumen a la disolución preparada en (2). Con suavidad, mezclar la disolución.
5. Empleando $H_2O(l)$ bidestilada, ajustar el volumen ($V_T = 0.25$ L).
6. Trasladar la disolución acuosa construida, al interior de un vaso ($\sim$ 500 mL). Bajo agitación suave e ininterrumpida, llevarla a $\theta = 25.0°C$ y medir el pH^+.
7. Bajo la estabilidad de θ y pH^+, tomar registro de ambas.
8. Restituir las condiciones iniciales de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento desarrollado, se obtuvieron los datos y resultados siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH^+
- con compensación automática de θ ($0°C - 100°C$)
- calibración a $pH^+ = 4.00$ (25.0°C)

II. Termómetro

- marca: Fisher-ERTCO

- modelo: 1003-3-BF
- número de serie: 15000A/L96-850
- rango: $(-10.0°C) - (+50.0°C)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolventes

1. CH_3COOH glacial
   %m =99.97
   $\rho_{20°C} = 1.05$ g_m/cm^3
   $M \simeq 17.5$ mol/L
   J.T. Baker
2. $CH_3COONa{\cdot}3H_2O$
   %m =99.6
   J.T. Baker
3. H_2O(l) desmineralizada
   fuente: laboratorio de los autores
4. C_2H_5OH(l)
   Merck
5. $(CH_3)_2CO$(l)
   Merck

C. Datos experimentales

I. Propiedades de la disolución acuosa construida (preparada):

(a) $\theta = 25.0°C$
(b) $V_T = 0.25$ L ($\theta_0 \simeq 20°C$)
(c) $[CH_3COO^-]_{\text{inicial}} \simeq 1.0 \times 10^{-3}$ M
(d) $[CH_3COOH]_{\text{inicial}} \simeq 2.5 \times 10^{-4}$ M
(e) $pH^+_{\text{exp}} = 5.35$

Comentarios

Por una parte, se construyó una disolución acuosa con $[L^-] \simeq 1.0$ mM y $[HL^0] \simeq 0.25$ mM. El cociente inicial es $[L^-]/[HL^0] \simeq 4.0$. Para este par de valores preliminares, las fracciones molares (x) correspondientes, son:

I) $[\mathrm{L}]_T = [\mathrm{L}^-] + [\mathrm{HL}^0] \simeq 1.25$ mM

II) $x_0(\mathrm{L}^-) = \frac{n_{\mathrm{L}^-}}{n_T} = \frac{n_{\mathrm{L}^-}/V}{n_T/V} = \frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{L}]_T}$

$\therefore x_0(\mathrm{L}^-) = \frac{1.0\mathrm{mM}}{1.25\mathrm{mM}} \simeq 0.8$

III) $x_0(\mathrm{HL}^0) = \frac{n_{\mathrm{HL}^0}}{n_T} = \frac{n_{\mathrm{HL}^0}/V}{n_T/V} = \frac{[\mathrm{HL}^0]}{[\mathrm{L}]_T}$

$\therefore x_0(\mathrm{HL}^0) = \frac{0.25\mathrm{mM}}{1.25\mathrm{mM}} \simeq 0.2$

Dado que $x_0(\mathrm{L}^-) \neq x_0(\mathrm{HL}^0)$, la composición de inicio no corresponde al estado de equilibrio químico de la disociación protónica de HL^0. De hecho, y dado que $x_0(\mathrm{L}^-) > x_0(\mathrm{HL}^0)$, el estado corresponde a una etapa posterior al equilibrio referido. Esto se reiterará adelante.

Por otra parte, el pH^+ experimental resultó igual a 5.35. Considerando este valor, y el del pK_a de CH_3COOH ($= 4.741$; $\theta = 25.0°\mathrm{C}$; $\mu_T = 1$ mM), de la ecuación de trabajo general, se tiene que:

$$\mathrm{pH}^+ = \mathrm{pK}_a + \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{Ac}^-}}{\gamma_{\mathrm{HAc}^0}}\right)\left(\frac{[\mathrm{Ac}^-]}{[\mathrm{HAc}^0]}\right) \tag{8}$$

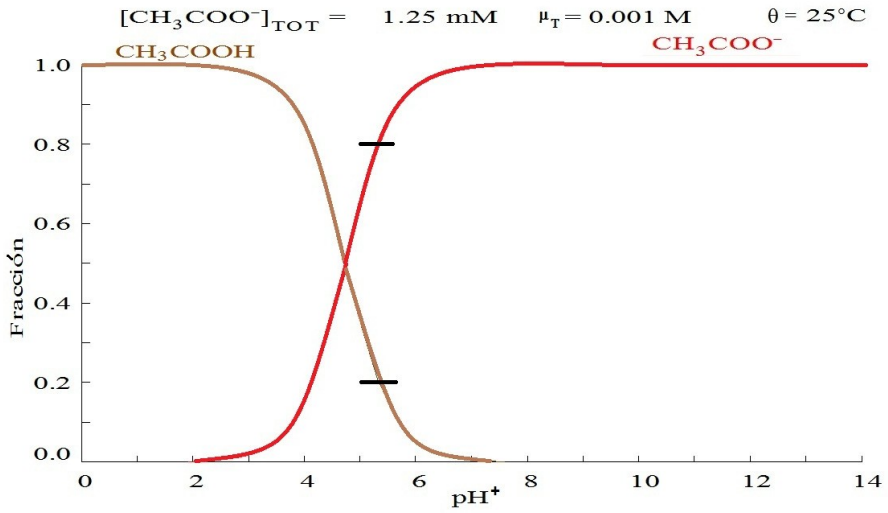
$$\mathrm{pH}^+ \simeq 4.741 + \log\left(\frac{0.964}{1}\right)\left(\frac{1.0 \times 10^{-3}}{0.25 \times 10^{-3}}\right) \simeq 5.33 \tag{9}$$

En esta ecuación, se asumió que: $\gamma_{\mathrm{Ac}^-} = 0.964$ ($\theta = 25.0°\mathrm{C}$ y $\mu_T = 0.001$ M), y que $\gamma_{\mathrm{HAc}^0} \simeq 1.0$ ($\theta = 25.0°\mathrm{C}$ y $x = 0.2$).

De esta forma, considerando coeficientes de actividad para el ácido conjugado y la base conjugada, la ecuación permite predecir un valor de pH^+ ($\simeq 5.33$), muy próximo al experimental. De hecho, y si se adopta pH^+=5.35 como referencia, de la misma ecuación se obtiene que $[\mathrm{Ac}^-]/[\mathrm{HAc}^0] \simeq 4.2$. Para este nuevo cociente, las fracciones molares (x) son $x_{\mathrm{Ac}^-} \simeq 0.808$ y $x_{\mathrm{HAc}^0} \simeq 0.192$.

A este respecto, la figura siguiente muestra el diagrama[1] $x_i - \mathrm{pH}^+$ para el sistema estudiado $CH_3COOH - CH_3COO^-$ ($\theta = 25.0°\mathrm{C}$, $\mu_T = 1.0$ mM, $[\mathrm{Ac}^-]_T$=1.25 mM), con $\mathrm{pK}_a = 4.741$. En la misma gráfica se señalan las fracciones molares refinadas. Las posiciones indicadas en el diagrama ratifican que el estado de la disolución acuosa bajo estudio es posterior al del equilibrio químico de la disociación protónica del CH_3COOH.

[1] I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden



De la realización del experimento, se puede resaltar que:

- Es necesario incluir (bajo ciertas condiciones de concentración) las contribuciones de coeficientes de actividad, en este caso del ácido y de la base conjugadas.
- La ecuación de trabajo deducida en este protocolo, es de gran valor, conceptual y experimental. Ha permitido refinar la composición de la disolución preparada, con base en la consideración de los valores de pH^+ experimental, pK_a y γ's.
- Con una infraestructura experimental y computacional accesible hoy día, es factible explorar ciertos puntos asociados al equilibrio químico de un ácido monoprótico en medio acuoso.

Como colofón a lo aquí expuesto, en la figura siguiente se muestra una fotografía de la disolución acuosa aquí construida y objeto de estudio en el protocolo presente.

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización correspondiente, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 21. Determinación experimental de un estado de composición ácido conjugado/base conjugada para el sistema $CH_3COOH - CH_3COONa$ en medio acuoso. Parte II

Antecedentes

En los cursos introductorios tradicionales al tema Equilibrio Químico, es dado elegir modelos básicos de reacciones para establecer ciertas definiciones, caracterizaciones, y desarrollos algebraicos en aras de ejemplificar cuantitativamente ciertos aspectos de la composición química, en función de constantes de estabilidad termodinámica, y a su vez por ejemplo, los efectos de la temperatura y/o presión sobre los mismos equilibrios químicos. Dado el carácter breve de los cursos referidos, es omitida una serie impresionante de tópicos, que son esenciales en la presentación inicial del tema, ya que corresponde a asignaturas comunes a las licenciaturas diversas sobre las ciencias químicas y sus terminaciones tecnológicas. En oposición a dicho enfoque autocomplaciente, los autores consideran necesario abordar tópicos diversos en los cursos introductorios. Uno de tantos, tiene que ver con el estudio del equilibrio químico en reacciones de disociación protónica, en medio acuoso. En este apartado se abordará el esquema del equilibrio químico para un ácido monoprótico en medio acuoso, y se obtendrá una expresión algebraica de utilidad amplia en el estudio y manejo de dicho tipo de equilibrios. A continuación se desarrolla este punto.
Sea el esquema de equilibrio químico siguiente:

$$\mathrm{HL}^0_{(ac)} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+_{(ac)} + \mathrm{L}^-_{(ac)}$$

Para éste, se tiene la ecuación siguiente:

$$K_a = \frac{a_{\mathrm{H}^+} a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \tag{1}$$

donde a_i denota la actividad de i. A su vez, se tiene que:

$$K_a = \frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \tag{2}$$

donde $\gamma_i = a_i/[i]$; $[i]$ es la molaridad de i. De (2) se tiene también que

$$\log K_a = \log \left(\frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \right) \tag{3}$$

$$\therefore \log K_a = \log \left(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+] \right) + \log \left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-]}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0]} \right) \tag{4}$$

Ahora, y para disoluciones acuosas suficientemente diluidas, $\gamma_i \to 1.0$; la ecuación (4) se convierte en la ecuación límite:

$$-\log K_{a(\lim\gamma_i \to 1.0)} = -\log\,[\mathrm{H}^+] - \log\,\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{5}$$

$$\mathrm{pK}_a = \mathrm{pH}^+ - \log\,\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{6}$$

$$\therefore \mathrm{pH}^+ = \mathrm{pK}_a + \log\,\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{7}$$

La ecuación (7) es muy rica en información. Entre muchos otros aspectos, permite cuantificar la relación $[\mathrm{L}^-]/[\mathrm{HL}^0]$ a partir de la simple medición del $\mathrm{pH}^+(\theta)$ de una disolución acuosa conteniendo HL^0 y L^- y del conocimiento del $\mathrm{pK}_a(\theta)$ para dicho sistema. Esta faceta de la ecuación (7) es la base del protocolo presente. En este, se construirá una disolución acuosa con cierta relación molar $[\mathrm{L}^-]/[\mathrm{HL}^0]$, y se determinará experimentalmente su $\mathrm{pH}^+(\theta)$. La ecuación (7) permitirá obtener el cociente $[\mathrm{L}^-]/[\mathrm{HL}^0]$, y confrontarlo con el empleado en la construcción de la disolución en estudio. Por ultimo, la relación $[\mathrm{L}^-]/[\mathrm{HL}^0]$ obtenida de la ecuación (7), permitirá conocer la posición de dicha composición en el diagrama de predominio de especies $x_i - \mathrm{pH}^+$ correspondiente al sistema del estudio experimental.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) calibrada previamente con masas patrón
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 juego de matraces aforados (50, 100, 250 mL)
- 1 frasco lavador para $\mathrm{H_2O(l)}$ monodestilada (~ 0.5 L)
- 1 garrafa con $\mathrm{H_2O(l)}$ monodestilada (~ 3 L)
- 1 frasco lavador para $\mathrm{H_2O(l)}$ bidestilada (~ 0.5 L)
- 1 garrafa con $\mathrm{H_2O(l)}$ bidestilada (~ 2 L)
- 1 juego de vasos (10, 25, 50, 100, 250 mL)
- 1 juego de pipetas Pasteur (con perilla)
- 1 juego de microjeringas (10-500 μL)
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 lupa de mano
- 1 bureta graduada (25 mL)
- 1 agitador magnético
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 ventilador-radiador

- 1 termómetro (calibrado)
- 2 soportes con base
- 3 pinzas (3 dedos)
- 1 pHmetro (calibrado a 4.00, $\theta = 25.0°C$)
- 1 vaso ($\sim$ 500 mL)
- 1 frasco con $Na(CH_3COOH)$ (alta pureza)
- 1 frasco con $CH_3COOH(l)$ (glacial, alta pureza, con % (m) y $\rho(\theta)$ conocidas)

B. Técnica

1. Cuantificar la masa necesaria de $Na(CH_3COOH)$, para construir una disolución acuosa ($\theta = 20°C$), con $M[CH_3COO^-] \simeq 1.0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, en $V_T = 0.25$ L.
2. Con las precauciones debidas incorporar dicha masa al interior de un matraz aforado ($V = 0.25$ L; 20°C) limpio y seco. Incorporar $\sim$ 200 mL de $H_2O(l)$ bidestilada, y con suavidad, solubilizar totalmente la sal incorporada.
3. Calcular el volumen necesario de $CH_3COOH(l)$, para construir una disolución acuosa ($\theta \sim 20°C$)com $M[CH_3COOH] \simeq 2.5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, en $V_T = 0.25$ L.
4. Con la instrumentación apropiada, medir y agregar dicho volumen a la disolución preparada en (2). Con suavidad, mezclar el líquido.
5. Ajustar el volumen ($V_T = 0.25$ L), empleando $H_2O(l)$ bidestilada.
6. Trasladar la disolución acuosa así construida, al interior de un vaso limpio y seco ($\sim$ 500 mL). Bajo agitación suave e ininterrumpida, llevarla a $\theta = 25.0°C$ y medir el pH^+.
7. Bajo la constancia en la θ y el pH^+, tomar registro de ambas.
8. Restituir las condiciones iniciales de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento desarrollado, se obtuvieron los datos y resultados siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH^+
- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a $pH^+ = 4.00$ (25.0°C)

II. Termómetro

- marca: Fisher-ERTCO
- modelo: 1003-3-BF
- número de serie: 15000A/L96-850
- rango: $(-10.0°C) - (+50.0°C)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolventes

1. CH_3COOH glacial
   %m =99.97
   $\rho_{20°C} = 1.05$ g_m/cm^3
   $M \simeq 17.5$ mol L^{-1}
   J.T. Baker
2. $(CH_3COO)Na{\cdot}3H_2O$
   %m =99.6
   J.T. Baker
3. $H_2O(l)$ desmineralizada
   fuente: laboratorio de los autores
4. $C_2H_5OH(l)$
   Merck
5. $(CH_3)_2CO(l)$
   Merck

C. Datos experimentales

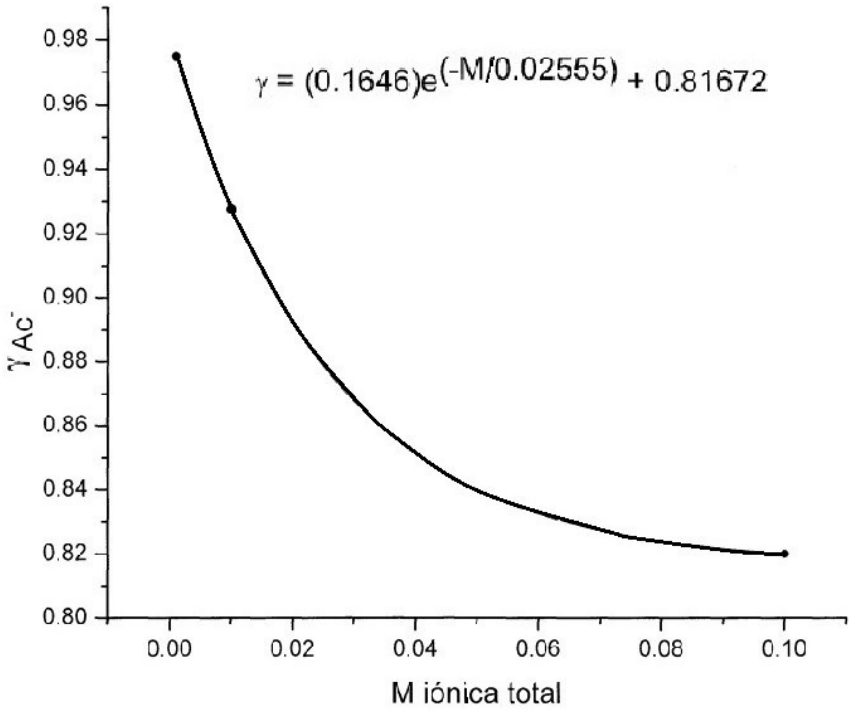
I. Propiedades de la disolución acuosa construida (preparada):

(a) $\theta = 25.0°C$
(b) $V_T = 0.25$ L ($\theta_0 \simeq 20°C$)
(c) $[CH_3COO^-]_{\text{inicial}} \simeq 1.0 \times 10^{-2}$ M
(d) $[CH_3COOH]_{\text{inicial}} \simeq 2.5 \times 10^{-2}$ M
(e) $pH^+_{\text{exp}} = 4.23$

Comentarios

Por una parte se construyó una disolución acuosa con $[L^-] \simeq 1.0 \times 10^{-2}$ M y $[HL^0] \simeq 2.5 \times 10^{-2}$ M. El cociente preliminar es $[L^-]/[HL^0] \simeq 0.4$.

En este nivel predictivo, un punto importante es el valor del pH^+ para dicha disolución, considerando desviaciones al carácter ideal ($\gamma_i = 1.0$). A este respecto, la figura siguiente presenta la gráfica respecto, la figura siguiente presenta la gráfica ($\gamma_{CH_3COO^-}$) − molaridad iónica total, y la ecuación de ajuste correspondiente. Para el caso que se estudia, $M_{CH_3COO^-\ total}$ =$[CH_3COO^-]$+$[CH_3COOH]$≃ 0.0325 M.



Para el valor de M iónica total, $\gamma_{CH_3COO^-} = 0.863$; de esta forma, se tiene que:

$$pH^+ = pK_a + \log\left(\gamma_{CH_3COO^-,total}\right)\left(\frac{[L^-]}{[HL^0]}\right)$$

En esta ecuación, $pK_a = 4.712$ ($\theta = 25.0°C$, $\mu_T = 0.01$ M), y

$$pH^+{}_{predicho} \simeq 4.712 + \log\,(0.863)(0.4) \simeq 4.25$$

De esta forma, y para las condiciones asumidas en la elaboración de la disolución acuosa bajo estudio, se tiene un valor de 4.25 ($\theta = 25.0°C$) para el pH^+ predicho.
Por otra parte, el pH^+ obtenido experimentalmente resultó ser 4.23; de entrada, este valor es muy cercano al predicho. Sustituyendo ahora este valor (4.23), el del pK_a (4.712) y el de $\gamma_{CH_3COO^-,total}$ (0.863) en la ecuación anterior, se tiene que:

$$4.23 \simeq 4.712 + \log\,(0.863) + \log\left(\frac{[L^-]}{[HL^0]}\right)$$

$$\therefore \log\left(\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]}\right) = -0.418$$

$$\therefore \frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} = 10^{-0.418} \simeq 0.38$$

que también es muy cercano al asumido en la preparación de la disolución.
Con la intención de avanzar en el análisis, a continuación se calcularán las fracciones molares efectivas (esto es, basadas en estimados de actividades). Para ello, se tiene que:

$$\left(\frac{0.863}{1}\right)\left(\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]}\right) \simeq \frac{.3296}{1} \simeq \left(\frac{a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}}\right)$$

$$\therefore x_{(\mathrm{L}^-)} = \frac{n_{\mathrm{L}^-}}{n_T} = \frac{n_{\mathrm{L}^-}/V}{n_T/V} = \frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{L}]_T}$$

$$\therefore x_{(\mathrm{L}^-)} = \frac{0.3296}{1.3296} \simeq 0.2479$$

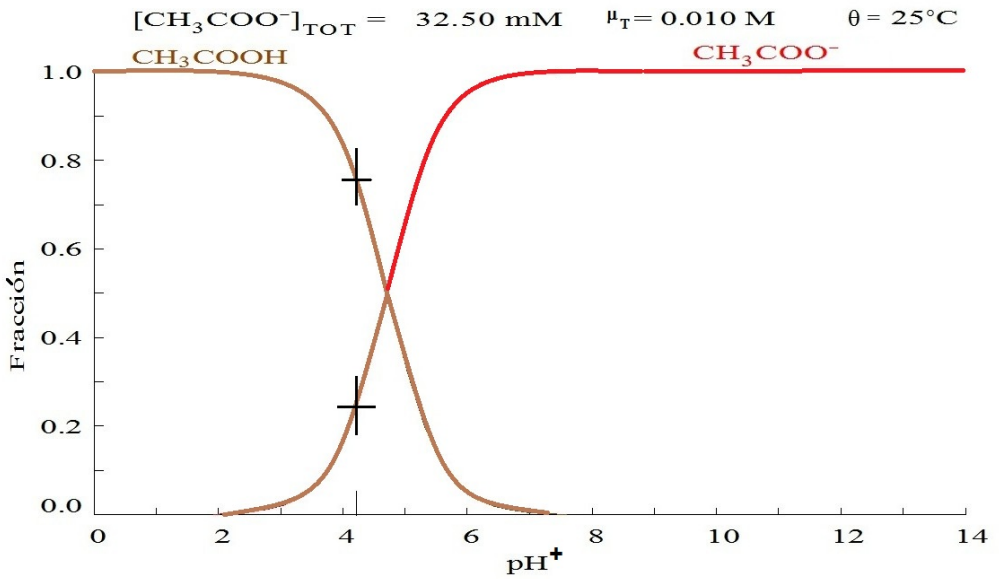
y también

$$\therefore x_{(\mathrm{HL}^0)} = \frac{n_{\mathrm{HL}^0}}{n_T} = \frac{n_{\mathrm{HL}^0}/V}{n_T/V} = \frac{[\mathrm{HL}^0]}{[\mathrm{HL}]_T}$$

$$\therefore x_{(\mathrm{HL}^0)} = \frac{1.0}{1.3296} \simeq 0.7521$$

¿Qué tanto concuerdan estas fracciones molares efectivas con las que presenta el diagrama[1] $x_i-\mathrm{pH}^+$ ($\theta = 25.0°\mathrm{C}$, $\mu_T = 0.01$ M, $\mathrm{pK}_a = 4.712$) al valor de pH^+=4.23? De la tabla de valores $\mathrm{pH}^+ - x_i$ y a pH^+=4.23, se tiene que $x_{(\mathrm{L}^-)} = 0.2478$ y $x_{(\mathrm{HL}^0)} = 0.7522$. De la confrontación, se obtiene una concordancia plena. Las posiciones $x_{(\mathrm{L}^-)} = 0.2478$ y $x_{(\mathrm{HL}^0)} = 0.7522$ se indican en la gráfica comentada arriba. Dichos valores (y pH^+) definen el estado de la disolución acuosa bajo estudio.
Por lo tanto, los valores de x(efectiva) para (L^-) y (HL^0) en el diagrama, ratifican claramente que el estado construido aquí y bajo estudio, es anterior al estado de equilibrio químico ($K_a = 10^{-4.712}$, $\theta = 25.0°\mathrm{C}$, $\mu_T = 0.01$ M) de la disolución protónica del $\mathrm{CH_3COOH}$. En este sentido, la ecuación de trabajo empleada aquí, es de gran valor, conceptual y experimental.

[1] I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden



El experimento aquí mostrado ha representado otra enseñanza: el manejo de concentraciones efectivas, y sus fracciones molares correspondientes, ambas basadas en estimados razonables de coeficientes de actividad. De esta forma y con una infraestructura experimental básica, es factible explorar ciertos puntos asociados al equilibrio químico de disociación (en medio acuoso) de un ácido monoprótico.
Como colofón a lo anterior, en la figura siguiente se presenta una fotografía de la disolución acuosa aquí construida y objeto de estudio.

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización correspondiente, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 22. Equilibrios químicos ácido-base. El sistema ácido cítrico −HCl−NaOH

Antecedentes

En los cursos introductorios tradicionales al tema Equilibrio Químico, es dado seleccionar algunos esquemas sencillos de equilibrio químico y sobre ellos establecer ciertas definiciones, caracterizaciones y desarrollos algebraicos en aras de cuantificar algunas relaciones y magnitudes termodinámicas. En otros esquemas se visualiza el efecto de factores como la temperatura y/o presión sobre el equilibrio químico. Dada la orientación de dichos cursos, es poco dado el tratar tópicos tales como el efecto de las concentraciones sobre los coeficientes de actividad, o de la fuerza iónica sobre las constantes de estabilidad termodinámica. Estos y muchos otros tópicos son delegados a cursos de áreas de la Química, como los de Química Analítica. Se pierde entonces una visión integradora, aún a nivel introductorio, del tema Equilibrio Químico, cuya esencia es Fisicoquímica. En oposición a esta orientación tradicional, los autores consideran pertinente abordar ciertos aspectos del Equilibrio Químico, con base en el estudio de los sistemas adecuados. Una clase de sistemas, rica en utilidad conceptual y experimental, es la de los sistemas ácido-base (entendidos aquí como intercambiadores de la partícula protón). Una de tantas formas de esta clase de equilibrios químicos, es su capacidad amortiguadora del pH^+, asociada a factores tales como la relación molar base conjugada/ácido conjugado, o a los niveles mismos de concentración total del par. A continuación se establecerán las bases mínimas sobre estos puntos, los que contribuirán al desarrollo ulterior del protocolo presente.

Tampones (sistemas amortiguadores de pH^+)

Un tampón es una sustancia que resiste a los cambios. En Química, un tampón es una sustancia, o mezcla de ellas, que constituyendo una disolución, provoca que esta última resista a los cambios de pH^+ por la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de iones H^+ u OH^-. En otras palabras, un tampón puede mantener un pH^+ casi constante, aunque se añada a él cantidades pequeñas de iones H^+ u OH^-. Comúnmente, las disoluciones tampón contienen dos sustancias: un ácido conjugado y una base conjugada. Un tampón ácido contiene un ácido débil y una sal del ácido débil; uno básico contiene una base débil y una sal de la base débil. Las dos especies resisten cambios de pH^+, por la "absorción"parcial de los iones H^+ y/o OH^- que se añaden al sistema (o que se generan *in situ*): si se incorporan iones H^+ a la disolución tampón, se produce una reacción parcial con la base conjugada presente, formando un ácido conjugado; si se trata de la incorporación de iones OH^-, estos reaccionan parcialmente con el ácido conjugado formando H_2O y la base conjugada. El cambio producido en el pH^+ depende de la capacidad (mal traducida como "fuerza") del tampón, y de la relación molar [base]:[ácido].

La capacidad de amortiguamiento (o índice de amortiguamiento) para un sistema ácido monoprótico−base conjugada, está expresada por la ecuación siguiente[1]:

$$\beta = 2.303\left\{\frac{K_a[\mathrm{L}]_T[\mathrm{H}^+]}{(K_a+[\mathrm{H}^+])^2}+[\mathrm{H}^+]+[\mathrm{OH}^-]\right\} \tag{1}$$

donde

a) $[\mathrm{L}]_T$=[HL]+[L]
b) β es igual a los equivalentes gramo (o también, mol) de base o ácido a incorporar a 1 L de disolución tampón, para cambiar su pH^+ en una unidad.
c) K_a es la constante de estabilidad termodinámica del equilibrio químico de disociación protónica del ácido monoprótico HL.

Por otra parte, la relación [L]/[HL] se manifiesta en la ecuación que se obtiene del tratamiento del esquema siguiente. Sea el equilibrio químico siguiente en disolución acuosa:

$$\mathrm{HL}^0_{(\mathrm{ac})} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+_{(\mathrm{ac})} + \mathrm{L}^-_{(\mathrm{ac})}$$

Para éste, se tiene que:

$$K_a = \frac{a_{\mathrm{H}^+}a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \tag{2}$$

donde a_i denota la actividad de i. A su vez, se tiene que:

$$K_a = \frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \tag{3}$$

donde $\gamma_i = a_i/[i]$; $[i]$ es la molaridad de i. De (2) se tiene también que

$$\log K_a = \log\left(\frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])}\right) \tag{4}$$

$$\therefore \log K_a = \log\left(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+]\right) + \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-]}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0]}\right) \tag{5}$$

$$\therefore -\log K_{a(\lim\gamma_i\to 1.0)} = -\log[\mathrm{H}^+] - \log\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{6}$$

$$\therefore \mathrm{pK}_a = \mathrm{pH}^+ - \log\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{7}$$

[1]E.T. Urbansky & M.R. Schock, *Journal of Chemical Education*, **77** (12) 1640 (2000).

que es la ecuación límite (lim $\gamma_i \rightarrow 1.0$), válida para disoluciones acuosas diluidas ideales. La ecuación (7) se expresa comúnmente como:

$$\mathrm{pH^+}_{(\lim\gamma_i \rightarrow 1.0)} = \mathrm{pK}_a + \log \frac{[\mathrm{L^-}]}{[\mathrm{HL^0}]} \tag{8}$$

De (8) se observa que cuando $[\mathrm{L^-}]=[\mathrm{HL^0}]$, el $\mathrm{pH^+}$ de la disolución es justamente igual al valor del pK_a del ácido monoprótico. Otra forma de ver (8), es que para cuando $\mathrm{pH^+}=\mathrm{pK}_a$, el sistema ácido−base se encuentra justo en el estado de equilibrio químico de disociación protónica del ácido conjugado, o de asociación protónica de la base conjugada. En este estado, la disolución presenta su capacidad máxima intrínseca de amortiguamiento de $\mathrm{pH^+}$. Esta capacidad se ve incrementada, si se elevan los niveles de $[\mathrm{L^-}]$ y $[\mathrm{HL^0}]$, puesto que se incrementa $[\mathrm{L}]_T$, y por tanto el valor de β.
El análisis hecho aquí se puede extender a sistemas di-, tri- o politrópicos. De interés particular para el desarrollo del protocolo presente es el caso de un sistema ácido−base triprótico. En aras de la brevedad, el parámetro β tiene la expresión siguiente[1]:

$$\beta_{\mathrm{H_3L}} = (\ln 10)[\mathrm{H^+}][\mathrm{L}]_T \frac{N}{D} \tag{9}$$

donde:

a) $N = \beta_1 + 4\beta_2[\mathrm{H^+}] + (\beta_1\beta_2 + 9\beta_3)[\mathrm{H^+}]^2 + 4\beta_1\beta_3[\mathrm{H^+}]^3 + \beta_2\beta_3[\mathrm{H^+}]^4$

b) $D = (1 + \beta_1[\mathrm{H^+}] + \beta_2[\mathrm{H^+}]^2 + \beta_3[\mathrm{H^+}]^3)^2$

c) β_i = constantes globales de estabilidad termodinámica de formación ligante-protón.

Respecto a los equilibrios químicos de disociación protónica, ellos se pueden esquematizar como:

a) $\mathrm{H_3L^0_{(ac)}} \rightleftharpoons \mathrm{H_2L^{1-}_{(ac)}} + \mathrm{H^+_{(ac)}}$; $\quad K_{a(1)} = \frac{a_{\mathrm{H_2L^{1-}}} a_{\mathrm{H^+}}}{a_{\mathrm{H_3L^0}}}$

b) $\mathrm{H_2L^{1-}_{(ac)}} \rightleftharpoons \mathrm{HL^{2-}_{(ac)}} + \mathrm{H^+_{(ac)}}$; $\quad K_{a(2)} = \frac{a_{\mathrm{HL^{2-}}} a_{\mathrm{H^+}}}{a_{\mathrm{H_2L^{1-}}}}$

c) $\mathrm{HL^{2-}_{(ac)}} \rightleftharpoons \mathrm{L^{3-}_{(ac)}} + \mathrm{H^+_{(ac)}}$; $\quad K_{a(3)} = \frac{a_{\mathrm{L^{3-}}} a_{\mathrm{H^+}}}{a_{\mathrm{HL^{2-}}}}$

Estos equilibrios pueden resolverse (algebraicamente o utilizando un programa de cómputo para resolver ecuaciones acopladas), y expresar la composición del sistema ácido−base, en función del $\mathrm{pH^+}$. Para efectos del protocolo presente, considérese el sistema triprótico ácido cítrico. Los valores de K_a's reportados (25.0°C, $\mu_T = 0.0$ M) y los valores de β obtenidos por medio de la ecuación (9), son:

a) $K_{a(1)} = 10^{-3.09}$; $\beta_3 = 10^{13.25}$

b) $K_{a(2)} = 10^{-4.75}$; $\beta_3 = 10^{10.16}$

c) $K_{a(3)} = 10^{-5.41}$; $\beta_3 = 10^{5.41}$

El programa implementado[2] en el laboratorio de cómputo de los autores, arroja la

Distribución de especies predominantes
A.CITRICO en función del pH
K1 = 1E-3.09 K2 = 1E-4.75 K3 = 1E-5.41

pH	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
0	.9991878	8.121708E-04	1.444266E-08	5.618851E-14	.999
.1	.9989778	1.022248E-03	2.288527E-08	1.120873E-13	1
.2	.9987134	1.286593E-03	3.626111E-08	2.235844E-13	1
.3	.9983808	1.619185E-03	5.745085E-08	4.459608E-13	1
.4	.9979622	2.037579E-03	9.101528E-08	8.894357E-13	.999
.5	.9974361	2.563807E-03	1.441734E-07	1.773722E-12	1
.6	.9967742	.0032255	2.283479E-07	3.536692E-12	1
.700	.9959424	4.057275E-03	3.61605E-07	7.05074E-12	1
.800	.9948969	5.102446E-03	5.725038E-07	1.405331E-11	1
.900	.9935839	6.415122E-03	9.061599E-07	2.800304E-11	.999
1	.9919358	8.062763E-03	1.433785E-06	5.578075E-11	1
1.1	.9898684	1.012926E-02	2.26766E-06	1.110653E-10	.999
1.2	.9872778	1.271861E-02	3.584593E-06	2.210244E-10	1
1.3	.9840351	.0159592	5.662539E-06	4.395534E-10	1
1.4	.9799823	2.000869E-02	8.937558E-06	8.734125E-10	.999
1.5	.9749264	.0250595	1.4092E-05	1.733696E-09	.999
1.6	.9686334	.0313444	2.219015E-05	3.436851E-09	1
1.7	.960823	3.914208E-02	3.488544E-05	6.802128E-09	.999
1.8	.9511636	4.878156E-02	5.473383E-05	1.343557E-08	.999
1.9	.9392699	6.064443E-02	8.566256E-05	2.647229E-08	1
2	.9247036	7.516281E-02	1.336606E-04	5.200005E-08	1
2.1	.9069813	9.281083E-02	2.077776E-04	1.017652E-07	1
2.2	.8855918	.1140864	3.215391E-04	1.982595E-07	.999
2.3	.8600249	.1394798	4.948927E-04	3.841592E-07	.999
2.4	.8298157	.1694267	7.56801E-04	7.395743E-07	.999
2.5	.7946051	.2042449	1.148552E-03	1.413028E-06	1
2.6	.7542116	.244058	1.727796E-03	2.676038E-06	1
2.7	.7087083	.2887137	2.573162E-03	5.017265E-06	1
2.8	.6584885	.337713	3.789195E-03	9.301362E-06	.999
2.9	.604302	.3901698	5.511288E-03	1.70315E-05	1
2.99	.5472435	.4448158	7.910055E-03	3.077366E-05	.999
3.09	.4886839	.5000662	1.119507E-02	5.4831E-05	.999
3.19	.4301484	.5541376	1.561769E-02	9.629774E-05	1
3.29	.3731626	.6051977	2.147317E-02	1.666846E-04	1
3.39	.3190988	.6515148	2.910202E-02	2.843952E-04	1
3.49	.2690552	.6915764	3.889006E-02	4.784508E-04	1
3.59	.2237855	.7241545	5.126608E-02	7.940161E-04	1
3.69	.1836903	.7483158	6.669349E-02	1.300416E-03	.999
3.79	.1488503	.7633933	8.565382E-02	2.102546E-03	1
3.89	.1190942	.7689348	.1086146	3.356502E-03	1
3.99	9.407393E-02	.7646589	.1359771	5.290104E-03	1
4.09	7.333557E-02	.7504353	.1680009	8.228301E-03	1
4.19	5.637909E-02	.7263008	.2046985	1.262157E-02	1
4.29	4.270025E-02	.6925143	.2457123	1.907327E-02	1
4.39	3.181817E-02	.6496413	.2901829	2.835766E-02	1
4.49	2.329029E-02	.5986498	.3366439	4.141607E-02	1
4.59	1.671801E-02	.5409815	.3829836	5.931686E-02	1
4.69	1.174747E-02	.4785669	.4265211	8.316463E-02	.999

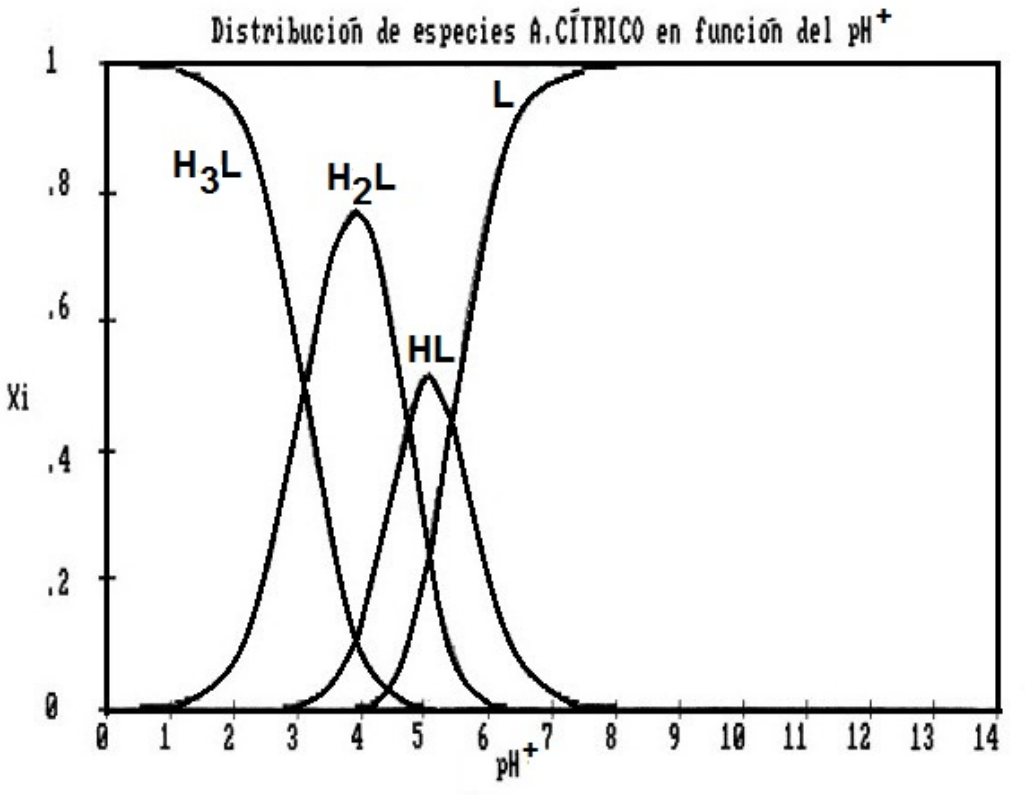
[2]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.

Distribución de especies predominantes
A.CITRICO en función del pH

pH	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
4.79	8.067474E-03	.4137477	.4642302	.1139545	.999
4.89	5.406912E-03	.3490977	.4931106	.1523849	1
4.99	3.532841E-03	.2871587	.5106454	.1986631	1
5.09	2.249145E-03	.2301523	.5152442	.2523545	1
5.19	1.395155E-03	.1797298	.5065442	.3123309	1
5.29	8.436753E-04	.1368274	.4854791	.3768498	1
5.39	4.979074E-04	.101659	.4540911	.4437521	1
5.49	2.872163E-04	7.382542E-02	.4151477	.5107397	1
5.59	1.622458E-04	5.250136E-02	.3716785	.575658	1
5.69	8.994072E-05	3.663985E-02	.3265508	.6367194	1
5.79	4.903587E-05	2.514842E-02	.2821677	.6926348	.999
5.89	2.635055E-05	1.701323E-02	.2403165	.7426439	.999
5.99	1.398586E-05	1.136805E-02	.2021539	.7864641	1
6.09	7.345817E-06	7.516867E-03	.1682803	.8241955	1
6.19	3.82462E-06	4.927031E-03	.1388616	.8562076	.999
6.29	1.976915E-06	3.206156E-03	.1137577	.8830342	1
6.39	1.015776E-06	2.07393E-03	9.263818E-02	.9052869	1
6.49	5.193871E-07	1.335019E-03	7.507296E-02	.9235916	1
6.59	2.645247E-07	8.559781E-04	6.059808E-02	.9385457	1
6.69	1.342929E-07	5.470779E-04	.0487579	.9506949	1
6.79	6.800173E-08	3.487512E-04	3.913012E-02	.9605211	1
6.89	3.436254E-08	2.218611E-04	3.133839E-02	.9684397	1
6.99	1.73352E-08	1.409045E-04	2.505651E-02	.9748026	1
7.09	8.733632E-09	8.936986E-05	2.000723E-02	.9799034	1
7.19	4.395446E-09	5.662369E-05	1.595854E-02	.9839849	1
7.29	2.21024E-09	3.584551E-05	1.271833E-02	.9872459	1
7.39	1.110663E-09	2.267659E-05	1.012915E-02	.9898482	1
7.49	5.578181E-10	1.433797E-05	8.06274E-03	.9919229	1
7.59	2.800369E-10	9.061718E-06	6.415133E-03	.9935758	1
7.69	1.405366E-10	5.725127E-06	5.102468E-03	.9948918	1
7.79	7.05095E-11	3.616119E-06	4.057305E-03	.9959391	1
7.89	3.536813E-11	2.28353E-06	3.225531E-03	.9967722	1
7.99	1.773774E-11	1.441763E-06	2.563829E-03	.9974348	1
8.09	8.894686E-12	9.101754E-07	2.037602E-03	.9979615	1
8.19	4.459732E-12	5.745192E-07	1.619199E-03	.9983802	.999
8.29	2.235904E-12	3.626177E-07	1.286604E-03	.998713	1
8.39	1.120902E-12	2.288568E-07	1.022256E-03	.9989776	1
8.49	5.618992E-13	1.444291E-07	8.121771E-04	.9991877	1
8.59	2.816634E-13	9.114376E-08	6.452428E-04	.9993547	1
8.69	1.411841E-13	5.751527E-08	5.126018E-04	.9994873	1
8.79	7.076706E-14	3.629348E-08	4.072168E-04	.9995928	1
8.89	3.547049E-14	2.290154E-08	3.234908E-04	.9996765	1
8.99	1.777852E-14	1.445084E-08	2.569749E-04	.9997431	1
9.09	8.910754E-15	9.118292E-09	2.041326E-04	.9997959	1
9.19	4.466139E-15	5.75349E-09	1.62155E-04	.9998378	1
9.29	2.238444E-15	3.630326E-09	1.288086E-04	.9998712	1
9.39	1.121907E-15	2.290639E-09	1.023189E-04	.9998977	1
9.5	5.622946E-16	1.445321E-09	8.127638E-05	.9999187	1
9.60	2.818193E-16	9.119504E-10	6.456118E-05	.9999354	.999

Distribución de especies predominantes
A.CITRICO en función del pH

pH	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
9.70	1.412454E-16	5.754075E-10	5.128336E-05	.9999488	1
9.80	7.079135E-17	3.630622E-10	4.073629E-05	.9999593	1
9.90	3.547982E-17	2.290778E-10	3.23582E-05	.9999676	1
10	1.778206E-17	1.445388E-10	2.570316E-05	.9999742	.999
10.1	8.912144E-18	9.119798E-11	2.041682E-05	.9999796	1
10.2	4.466685E-18	5.75424E-11	1.621774E-05	.9999838	1
10.3	2.238659E-18	3.630698E-11	1.288226E-05	.9999871	1
10.4	1.121976E-18	2.290802E-11	1.023273E-05	.9999898	1
10.5	5.623226E-19	1.445404E-11	8.128169E-06	.9999919	1
10.6	2.81828E-19	9.119868E-12	6.456434E-06	.9999936	1
10.7	1.412491E-19	5.754266E-12	5.128539E-06	.9999949	1
10.8	7.0792E-20	3.630688E-12	4.073741E-06	.9999959	.999
10.9	3.547988E-20	2.290803E-12	3.235885E-06	.9999968	.999
11.0	1.778199E-20	1.445395E-12	2.570352E-06	.9999974	1
11.1	8.912134E-21	9.119849E-13	2.041706E-06	.999998	1
11.2	4.466627E-21	5.754218E-13	1.621783E-06	.9999984	1
11.3	2.238606E-21	3.630655E-13	1.288226E-06	.9999988	1
11.4	1.121964E-21	2.290793E-13	1.023275E-06	.999999	1
11.5	5.623112E-22	1.445388E-13	8.128154E-07	.9999992	1
11.6	2.818218E-22	9.119751E-14	6.456412E-07	.9999994	1
11.7	1.412459E-22	5.754186E-14	5.128516E-07	.9999994	1
11.8	7.079028E-23	3.630634E-14	4.073718E-07	.9999996	1
11.9	3.5479E-23	2.290767E-14	3.235864E-07	.9999997	1
12.0	1.778167E-23	1.445379E-14	2.570341E-07	.9999998	1
12.1	8.911904E-24	9.119696E-15	2.041691E-07	.9999998	1
12.2	4.466509E-24	5.75412E-15	1.62177E-07	.9999998	1
12.3	2.238564E-24	3.630612E-15	1.288219E-07	.9999999	1
12.4	1.121934E-24	2.290753E-15	1.023267E-07	.9999999	1
12.5	5.62296E-25	1.445362E-15	8.128085E-08	.9999999	1
12.6	2.818142E-25	9.11959E-16	6.456356E-08	.9999999	1
12.7	1.412421E-25	5.754084E-16	5.128471E-08	.9999999	1
12.8	7.078836E-26	3.630569E-16	4.073682E-08	.9999999	1
12.9	0	2.290726E-16	3.235835E-08	.9999999	1
13.0	0	1.445353E-16	2.570318E-08	1	1
13.1	0	9.119531E-17	2.041672E-08	1	1
13.2	0	5.754046E-17	1.62176E-08	1	1
13.3	0	3.630526E-17	1.288204E-08	1	1
13.4	0	2.290711E-17	1.023258E-08	1	1
13.5	0	1.445336E-17	8.12801E-09	1	1
13.6	0	9.119472E-18	6.456315E-09	1	1
13.7	0	5.753977E-18	5.128424E-09	1	1
13.8	0	3.630502E-18	4.073645E-09	1	1
13.9	0	2.290696E-18	3.235814E-09	1	1
14.0	0	1.445334E-18	2.570301E-09	1	1



De la gráfica resalta lo siguiente:

a) Dada la proximidad de los valores de pK_a's, los tres equilibrios químicos se ubican en una región relativamente estrecha de la escala del pH^+: $(\sim 3) - (\sim 5.5)$.
b) Las especies intermedias H_2L y HL no llegan a representar predominios absolutos (véase la tabla anterior de valores de fracciones molares $x_i - pH^+$).

Los rasgos anteriores, en forma por demás interesante, le proporcionan al sistema ácido cítrico una propiedad valiosa: ¡un rango muy amplio de pH^+, en el cual puede fungir como un sistema amortiguador! Se puede decir que es factible construir sistemas amortiguadores de pH^+, para valores de pH^+=2.0, 3.0, 4.0, 5.0 y hasta 6.0, simplemente variando las proporciones de ácido cítrico, HCl y NaOH.
Por tanto y en razón de lo anterior, como objetivo central del protocolo presente se construirá una disolución acuosa amortiguante de pH^+, para un valor de pH^+ comprendido entre 2.0 y 6.0. Así también y para las condiciones experimentales establecidas, se determinará el valor correspondiente del parámetro β.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) calibrada previamente con masas patrón
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 juego de matraces aforados (100-1000 mL)
- 2 soportes con base
- 2 pinzas (3 dedos)
- 1 termómetro (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado oportunamente a un valor de 4.00, $\theta = 25.0$°C)
- 1 ventilador-radiador
- 1 juego de vasos graduados (25-1000 mL)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 juego de pipetas graduadas (1-10 mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 frasco lavador para H_2O(l) monodestilada (~ 0.5 L)
- 1 garrafa con H_2O(l) monodestilada (~ 3 L)
- 1 frasco lavador para H_2O(l) desmineralizada (~ 0.5 L, Nalgene)
- 1 garrafa con H_2O(l) desmineralizada (~ 2 L, Nalgene)
- 1 campana de extracción de humos y vapores
- 1 mascarilla para vapores
- 1 soporte con pinzas para bureta
- 1 bureta graduada (10.0 mL)
- 1 embudo para bureta
- 1 lentes protectores (de laboratorio)
- 1 juego de guantes (de laboratorio)
- 1 frasco con ácido cítrico (pureza elevada)
- 1 frasco con NaOH(s) (pureza elevada)
- 1 frasco con HCl (% (m) y ρ conocidas)

B. Técnica

En el estudio presente se construirá una disolución acuosa tampón, con el sistema ácido cítrico−NaOH−NaOH, de pH^+=5.00 ($\theta = 25.0$°C), $V_T = 1.0$ L y $[L]_T = 0.1$ M.

1. Cuantificar la masa necesaria de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) para la construcción de una disolución acuosa ($V = 1.0$ L) de $[\text{ácido cítrico}]_T = 0.1$ M.

2. Transferir dicha masa a un vaso ($\sim$ 1 L) conteniendo $\sim$ 800 mL de $H_2O(l)$ desmineralizada.
3. Bajo la agitación magnética, disolver el soluto.
4. A la disolución, agregar cierta masa de NaOH(s), suficiente para llevar el pH^+ a 5.00. Esta masa es de 7.840 g. Disolver totalmente el soluto, y corroborar que ($\theta = 25.0°C$) el pH^+ es 5.00. Dado el caso, realizar el ajuste con $NaOH_{(ac)}$ o $HCl_{(ac)}$.
5. Transferir la disolución a un matraz aforado ($V = 1000$ mL), y ajustar el volumen total con $H_2O(l)$ desmineralizada. Corroborar que el $pH^+ = 5.00$.
6. Se ha construido así una disolución acuosa amortiguadora de pH^+ (ver Comentarios) de $V_T = 1.0$ L, y que a $\theta = 25.0°C$ presenta un $pH^+ = 5.00$, con $[L]_T = 0.1$ M.
7. Preservar la disolución construida, ara usos ulteriores eventuales.
8. Restituir el estado inicial de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH^+
- con compensación automática de θ ($0°C - 100°C$)
- calibración a $pH^+ = 04.00$ (25.0°C)

II. Termómetro

- marca: Fisher-ERTCO
- modelo: 1003-3-BF
- número de serie: 15000A/L96-850
- rango: $(-10.0°C) - (+50.0°C)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolventes

1. Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)
   %m =99.9
   Sigma (Mex)
2. NaOH(s)
   %m =99.9
   J.T. Baker
3. HCl (acuoso concentrado)
   %m =37.0
   Merck
4. H_2O(l) desmineralizada
   $\Omega^{-1}(23°C)= 0.6\mu S$
   fuente: laboratorio de los autores

C. Datos experimentales

I. Propiedades de la disolución acuosa construida:

(a) $\theta = 25.0°C$
(b) $V_T = 1.0$ L ($\theta_0 \simeq 20°C$)
(c) $pH^+_{exp} = 5.00$
(d) $[L]_T = 0.1$ M

Comentarios

El desarrollo experimental mostrado arriba ha resultado en la construcción de una disolución acuosa ($V = 1.0$ L) de ácido cítrico−NaOH, de un $pH^+= 5.00$ ($\theta = 25.0°C$), con $[L]_T = 0.1$ M. A estas condiciones de pH^+, las fracciones molares (x_i) de las especies, son:

a)	H_3L^0	$: 3.5\times10^{-3}$
b)	H_2L^{1-}	$: 0.287$
c)	HL^{2-}	$: 0.511$
d)	L^{3-}	$: 0.199$
	$\sum x_i$	$= 1.000$

De esta forma, las concentraciones respectivas, son:

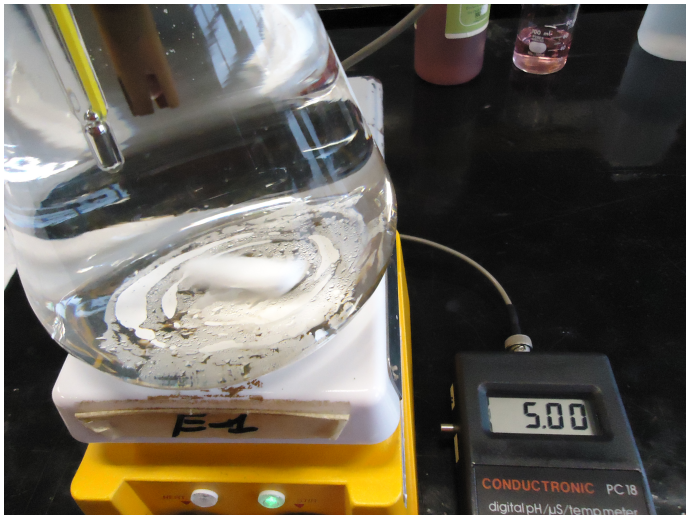
a)	H_3L^0	$\sim 3.5 \times 10^{-4}$ M
b)	H_2L^{1-}	$\sim 2.9 \times 10^{-2}$ M
c)	HL^{2-}	$\sim 5.1 \times 10^{-2}$ M
d)	L^{3-}	$\sim 2.0 \times 10^{-2}$ M
	$\sum[i]$	$\sim 1.0 \times 10^{-1}$ M

Como se puede observar de los valores de x_i y de M_i, el sistema posee una capacidad notable de amortiguamiento del pH^+, puesto que HL^{2-} puede fungir ampliamente como ácido conjugado, o como base conjugada.
En un experimento complementario (no establecido en los objetivos), se estudió la conducta del pH^+ de la disolución tampón (aquí estudiada) ante la θ. La tabla siguiente presenta esta información:

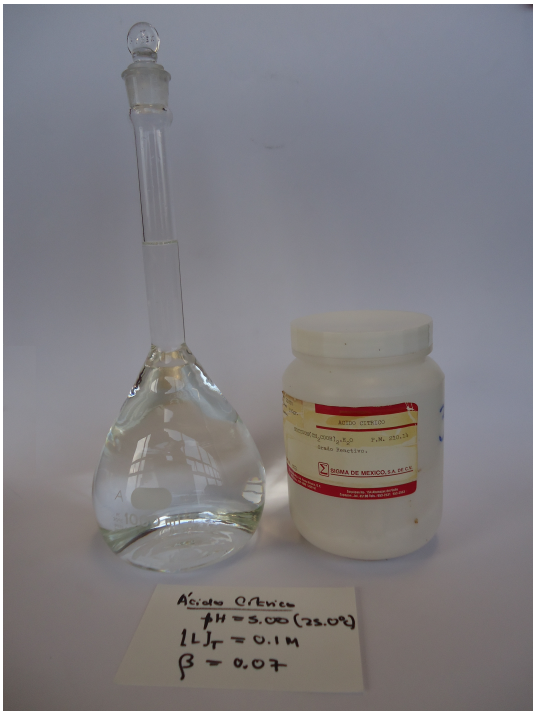
θ(°C)	pH^+
25.0	5.00
30.0	5.00
35.0	5.00
40.0	5.00
50.0	5.01
60.0	5.04
70.0	5.05

Por otra parte y a $\theta = 25.0$°C, la disolución tampón posee un valor de $\beta = 0.07$. Este valor significa que, por ejemplo, se requieren incorporar (o generar *in situ*) 0.07 mol de H^+ (2.55 g de HCl) a 1 L de la disolución amortiguadora, para hacer descender el pH^+, de 5.00 a 4.00. De manera contraria, se requerirán incorporar (o generar *in situ*) 0.07 mol de OH^- (por ejemplo, $\sim$ 2.8 g de NaOH) para incrementar el pH^+ de 5.00 a 6.00 en 1 L de la disolución construida. De la interpretación física de estos valores, resalta la capacidad amortiguadora del sistema, a pH^+=5.00. Este caso ilustra porque el sistema ácido cítrico es un amortiguador excelente de pH^+.
Lo anterior permite hacer una generalización: sistemas politrópicos que en medio acuoso poseen valores de pK_a's ($= -\log K_a$'s) muy cercanos, son amortiguadores excelentes de pH^+, en rangos amplios de dicha escala. ¡El caso aquí estudiado se puede emplear para el rango $2.0 - 6.0$ de pH^+!
El desarrollo mostrado y sus resultados aquí comentados permiten plantear que con una infraestructura computacional y experimental suficiente, es factible revisar conceptos básicos sobre Equilibrio Químico, en este caso sobre la base del empleo de sistemas ácido−base en medio acuoso.

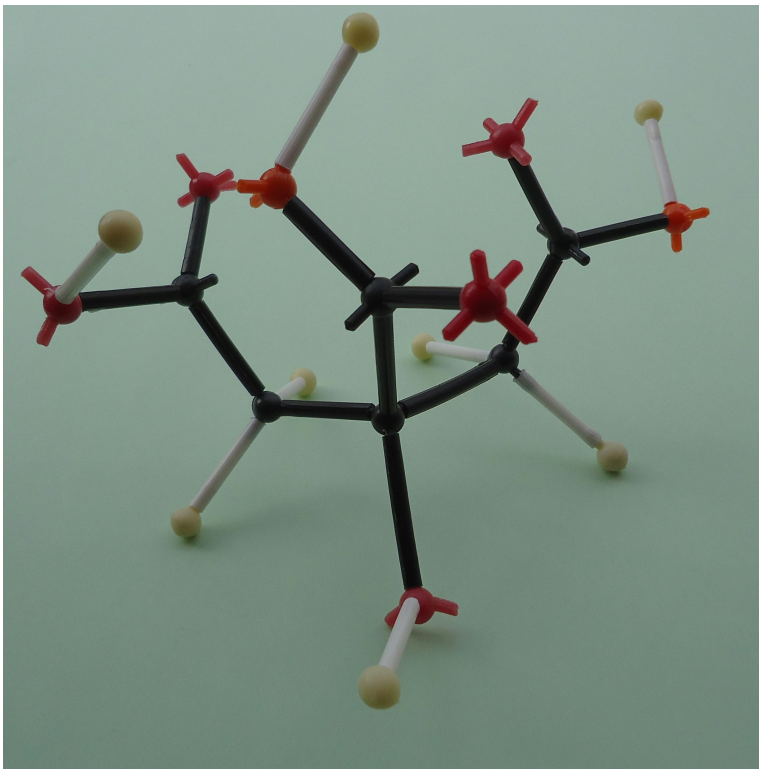
Como colofón a lo anterior, en las fotografías siguientes se muestran facetas del experimento realizado en este protocolo.



Medición de pH^{+}=5.00 de la disolución acuosa al equilibrio químico a $\theta = 25.0°C$



Disolución acuosa construida



Modelo del ácido cítrico (no a escala)

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y en razón de su realización correspondiente, extraer las conclusiones respectivas.

Experimento 23. Equilibrios químicos en disolución acuosa. El sistema ácido cítrico – $NaHCO_3$ – ácido tartárico: distribución de especies en disolución acuosa de un antiácido comercial

Antecedentes

En cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es dado elegir una gama de reacciones químicas en fase gas, y bajo esquemas: (estado inicial) $\rightarrow$ (estado final), realizar la caracterización termodinámica del estado denominado de equilibrio químico. El análisis continúa al estudio de sistemas bajo condiciones de idealidad, y de su desviación. Ello permite la obtención de expresiones variadas para el parámetro denominado constante de equilibrio. Tradicionalmente se estudian después, ejemplos diversos de carácter cuantitativo sobre equilibrios químicos en fase homogénea. Estos equilibrios químicos comúnmente no incluyen equilibrios simultáneos, o equilibrios en competencia.
Por considerar que el incluirlos contribuirá a la adquisición de una perspectiva más amplia acerca de la naturaleza global del equilibrio químico y su esencia, que es Fisicoquímica, es que aquí se presentará un ejemplo.
El ejemplo se refiere a la presencia en disolución acuosa, de varias sustancias que pueden participar en reacciones de intercambio protónico, como lo son las de disociación protónica. Un punto interesante sería el conocer cuál es la distribución de especies en la disolución acuosa, que a ciertas condiciones de concentración presenta un valor dado de pH^+.
De esta forma y como objetivo central del protocolo presente, se realizará el análisis de la distribución de especies de una disolución acuosa de un antiácido (efervescente) comercial.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 matraz aforado (100.0 mL)
- 1 juego de vasos graduados (50-250 mL)
- 1 probeta graduada (100 mL)
- 1 lupa de mano
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 soporte con base
- 2 pinzas (3 dedos)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 ventilador-radiador
- 1 juego de pipetas graduadas (1.0-10.0 mL)
- 1 juego de propipetas

- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado a pH^+=7.00, $\theta = 25.0°C$)
- 1 frasco lavador para $H_2O(l)$ desmineralizada[1] ($\sim$ 0.5 L, Nalgene)
- 1 garrafa con $H_2O(l)$ desmineralizada[1] ($\sim$ 2 L, Nalgene)
- 1 recipiente ($\sim$ 250 mL) para preservación de líquidos
- 1 sobre con antiácido efervescente comercial

B. Técnica

1. Transferir el contenido de un sobre con un antiácido efervescente, al interior de un vaso (capacidad $\sim$ 250 mL)
2. Lentamente y por etapas, agregar $H_2O(l)$ desmineralizada[1] y disolver el sólido bajo agitación.
3. Llevar la disolución resultante a un volumen total de 100 mL.
4. Transferir la disolución a un nuevo vaso, y bajo agitación ininterrumpida, llevar la θ del líquido a 25.0°C.
5. Medir el pH^+ de la disolución.
6. Preservar la disolución en estudio.
7. Restituir el estado inicial de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. Termómetro-termistor

- Termómetro-termistor
- marca: COMARK
- modelo: 300 LC
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

II. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01

[1] $\Omega^{-1}(23°C) = 0.6\mu S$

- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH$^+$
- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a pH$^+$= 7.00 (25.0°C)

B. Reactivos y disolventes

1. Antiácido (marca comercial: Sal de uvas Picot)
   Presentación: polvo efervescente
   Contenido: $NaHCO_3$ (2.4850 g)
   ácido tartárico (0.2165 g)
   ácido cítrico (1.9485 g)
   Firma comercial: Bristol-Myers Squibb de México, S. de R.L. de C.V.
2. H_2O(l) desmineralizada
   Ω^{-1}(23°C)= 0.6μS
   fuente: laboratorio de los autores

C. Datos experimentales

(a) $V_T = 100$ mL
(b) $\theta = 25.0$°C
(c) pH$^+$= 6.01

Comentarios

En el experimento desarrollado se construyó una disolución acuosa con el sistema reactivo $NaHCO_3$−ácido tartárico− ácido cítrico. Bajo las condiciones experimentales establecidas, el sistema evolucionó a un estado de equilibrio químico caracterizado por un valor de pH$^+$=6.01 ($\theta = 25.0$°C).
Un punto central en el estudio es el conocer la distribución de especies al equilibrio químico con dicho valor de pH$^+$. Para ello, es necesario conocer cuál es la conducta ácido−base de los tres integrantes, en términos de equilibrios de disociación protónica. A continuación se presentan los equilibrios, y las constantes respectivas (constantes de equilibrio químico):

A. H_2CO_3 (H_2L^0)

a) $H_2L^0 = H^+ + HL^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-6.35}$
b) $HL^- = H^+ + L^{2-}$; $K^0_{a(2)} = 10^{-10.33}$

B. Ácido tartárico ($C_4H_6O_6$, H_2L^0)

a) $H_2L^0 = H^+ + HL^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-2.96}$

b) $HL^- = H^+ + L^{2-}$; $K^0_{a(2)} = 10^{-4.24}$

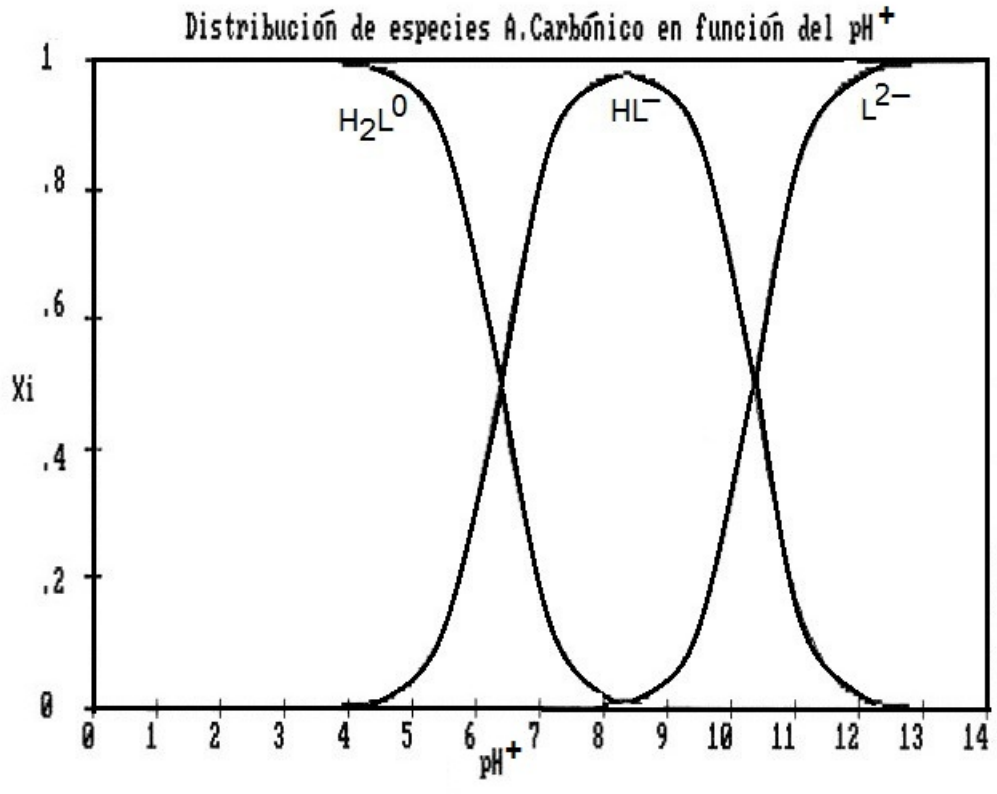
C. Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, H_3L^0)

a) $H_3L^0 = H^+ + H_2L^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-3.13}$

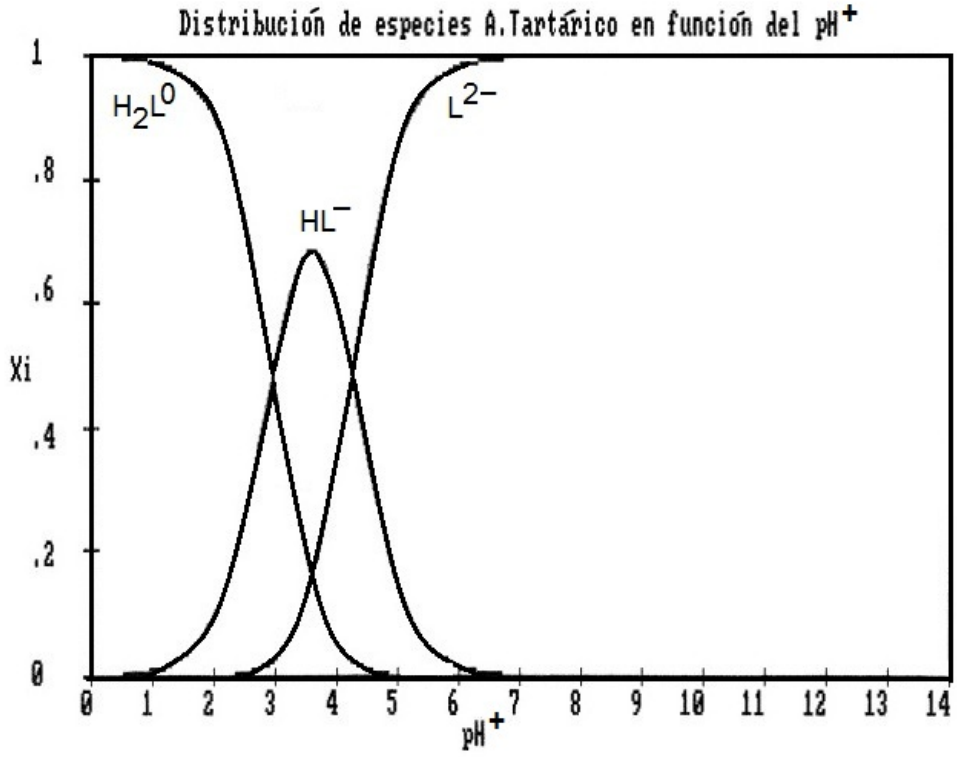
b) $H_2L^- = H^+ + HL^{2-}$; $K^0_{a(2)} = 10^{-4.76}$

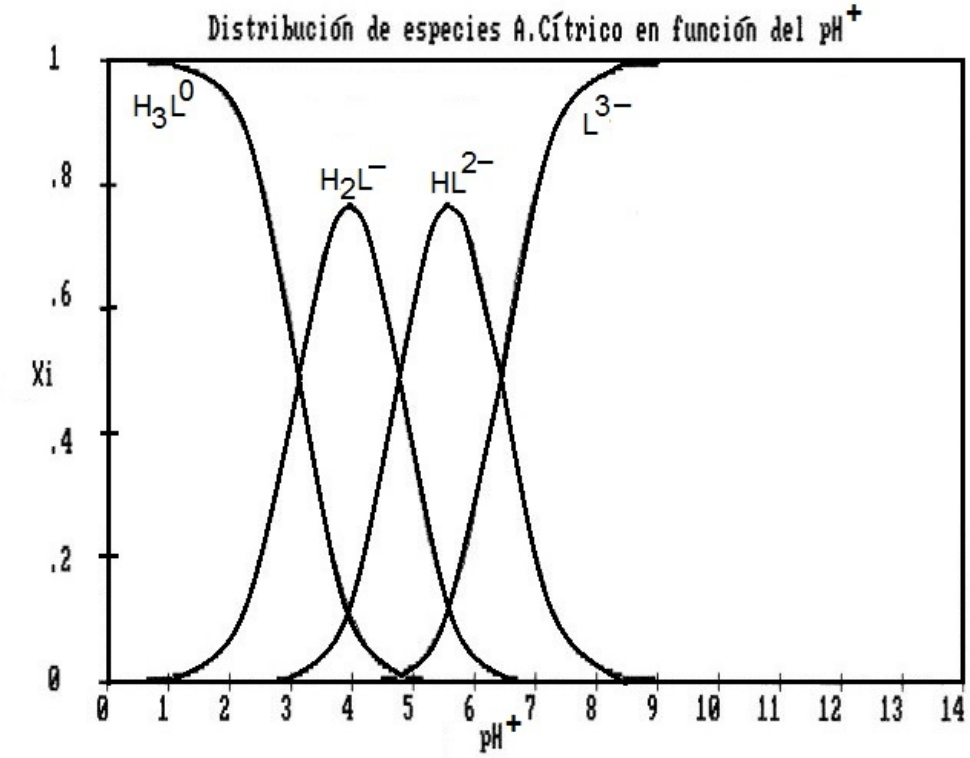
c) $HL^{2-} = H^+ + L^{3-}$; $K^0_{a(3)} = 10^{-6.40}$

Estos equilibrios pueden ser tratados por separado; la solución de las series respectivas de ecuaciones proporcionan información sobre la conducta de las especies ante el pH^+. Las tres gráficas siguientes[2] muestran la conducta respectiva como fracción molar, x_i en función del pH^+ (las figuras son originales de la salida del programa):



[2]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.


Distribución de especies A.Tartárico en función del pH+
1
.8
.6
Xi
.4
.2
0
H2L0
HL−
L2−
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH+


Distribución de especies A.Cítrico en función del pH+
1
.8
.6
Xi
.4
.2
0
H3L0
H2L−
HL2−
L3−
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH+

Con esta información, se puede explorar el punto de interés comentado arriba: la distribución de especies de cada integrante, al pH^+ de 6.01.

A. H_2CO_3

   Al pH^+=6.01, las especies predominantes son H_2CO_3 y HCO_3^-. El pH^+ experimental se encuentra próximo al primer pK_a del H_2CO_3, que es 6.35. Así, este par constituye (a pH^+=6.01) un amortiguador de pH^+.

B. Ácido tartárico

   Al pH^+=6.01, la especie predominante es la base conjugada dianiónica (L^{2-}). Esta especie contribuye en sí misma al antiácido, puesto que es capaz de aceptar protones (provenientes del jugo gástrico) y establecer el equilibrio $L^{2-}+H^+ = HL^{1-}$ al pH^+ de 4.24.

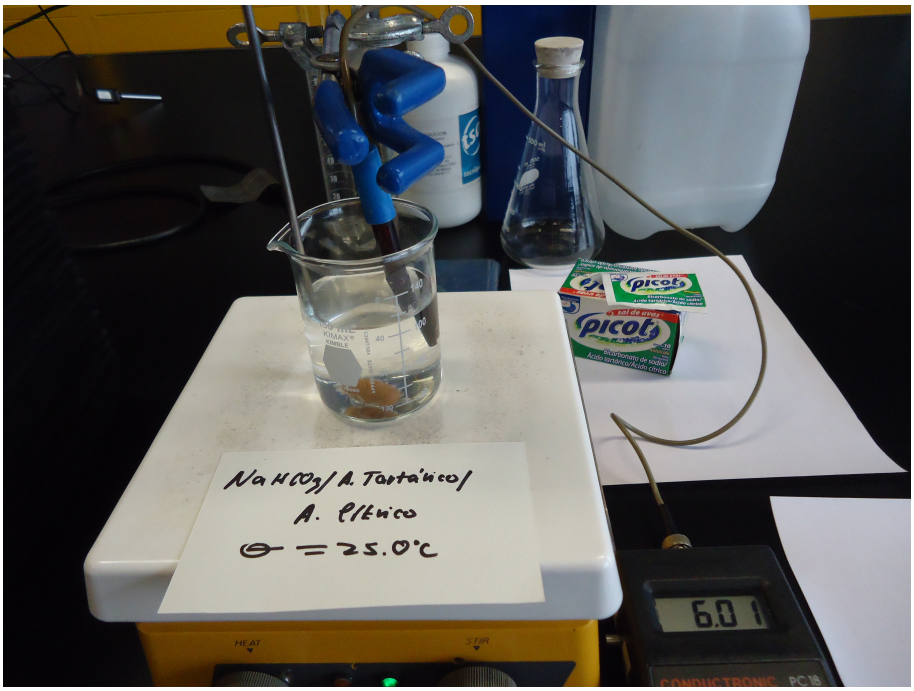
C. Ácido cítrico

   Al pH^+=6.01, las especies predominantes son HL^{2-} y L^{3-}. Ambas especies constituyen por separado especies antiácidas, puesto que pueden aceptar protones y alcanzar los equilibrios respectivos $L^{3-}+H^+=HL^{2-}$ (pH^+=6.40) y $HL^{2-}+H^+=H_2L^-$ (pH^+=4.76).

De esta manera y cuando las tres gráficas son superpuestas, se observa un entramado de equilibrios ligante−protón dentro del rango (~ 7)−(~ 3). Este entramado es en sí mismo un Buffer excelente en dicha zona de pH^+. Recuérdese que el índice de amortiguamiento de un par ácido conjugado−base conjugada se encuentra en su valor máximo, justo al pH^+ igual al de su pK_a ($= -\log K_a$).

De esta manera y como resultado de lo expuesto aquí, se puede concluir que con una infraestructura básica es factible realizar una revisión a ciertos puntos sobre la Fisicoquímica de equilibrios competitivos en disolución acuosa. De interés particular ha sido enfocar la atención en equilibrios competitivos de intercambio protónico, y explorar la distribución de especies a un valor puntual de pH^+. En este estudio, el empleo del sistema $NaHCO_3$−ácido tartárico−ácido cítrico ha sido de gran ayuda. Lo anterior pudiera significar una enseñanza también en otras áreas del conocimiento científico y tecnológico.

Como colofón, en la fotografía anexa se ilustra la disolución acuosa sometida a estudio y en equilibrio químico.



En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y en razón de su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 24. Equilibrios químicos en medio acuoso. El sistema $NaHCO_3$ – ácido cítrico – ácido tartárico – ácido acetilsalicílico: distribución de especies en una disolución de un analgésico y antiácido efervescente comercial

Antecedentes

En cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es habitual revisar los conceptos básicos en torno a la condición de equilibrio químico, las influencias externas sobre dicha condición, así como las expresiones diferentes del parámetro llamado constante de equilibrio químico. Este parámetro se aborda tanto en condiciones de idealidad como desviaciones al estado límite.
En este y otros temas, los sistemas elegidos no involucran la participación de equilibrios simultáneos, o competitivos. Esta categoría se delega tradicionalmente a cursos de Química Analítica, con otros enfoques e incluso otras metodologías. Se pierde así el carácter general del equilibrio químico y su esencia, que es Fisicoquímica. En contraposición a dicha óptica, los autores consideran importante abordar problemas comúnmente no incluidos; ello posibilita la adquisición de una perspectiva más amplia en torno a la Fisicoquímica del Equilibrio Químico y sus aplicaciones múltiples.
Continuando con estas ideas, pensemos en una disolución acuosa que contiene varios solutos, los cuales presentan conducta ácido−base en dicho medio. Como se comprenderá, los solutos participarán en equilibrios competitivos de disociación (o asociación) protónica. Las interacciones ligante−protón estarán medidas por las estabilidades termodinámicas respectivas. De acuerdo a la naturaleza de las especies, las relaciones molares de ellas, y la temperatura entre otros factores, el equilibrio global estará caracterizado por cierto valor de pH^+.
En este ejemplo, un punto relevante es conocer la distribución de especies al pH^+ de equilibrio. De esta forma, se empleará una formulación comercial de un analgésico y antiácido efervescente. El conocimiento del pH^+ de equilibrio en la disolución terapéutica a permitirá conocer la distribución de especies (ácido conjugado−base conjugada) de cada uno de los participantes en la disolución.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 vaso de precipitados (capacidad $\sim$ 250 mL)
- 1 matraz aforado (100.0 mL)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 matraz aforado (100.0 mL)
- 1 probeta graduada (100 mL)
- 1 soporte con base

- 2 pinzas (3 dedos)
- 1 juego de pipetas graduadas (1.0-10.0 mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 ventilador-radiador
- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado a pH^+=7.00, $\theta = 25.0°C$)
- 1 frasco lavador para H_2O(l) desmineralizada[1] ($\sim$ 0.5 L, Nalgene)
- 1 garrafa con H_2O(l) desmineralizada[1] ($\sim$ 2 L, Nalgene)
- 1 recipiente ($\sim$ 250 mL) con tapa, para almacenaje de líquidos
- 1 sobre con analgésico y antiácido efervescente ($NaCO_3$/ácido cítrico/ácido tartárico/ácido acetilsalicílico)

B. Técnica

1. Transferir el contenido de un sobre (analgésico con antiácido efervescente) al interior de un vaso (capacidad $\sim$ 250 mL)
2. Incorporar $\sim$ 60 mL de H_2O(l) desmineralizada[1] al interior del vaso. Bajo agitación, solubilizar el polvo.
3. Completar el volumen de la disolución, a un volumen de 100 mL.
4. Llevar la disolución a agitación ininterrumpida y $\theta = 25.0°C$. Determinar el pH^+ de la disolución. Este valor debe ser estable en el tiempo.
5. Preservar la disolución en un recipiente auxiliar.
6. Restituir el estado inicial de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. Termómetro-termistor

- Termómetro-termistor
- marca: COMARK
- modelo: 300 LC
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

II. pHmetro

- marca: EUTECH INSTRUMENTS/OAKTON

[1] $\Omega^{-1}(23°C) = 0.6\mu S$

- modelo: Ecotester pH2
- rango: $0.00 - 14.00$
- resolución: 0.1
- calibración a $pH^+ = 7.00$ (25.0°C)

B. Reactivos y disolventes

1. Analgésico y antiácido efervescente (marca comercial: Sal de uvas Picot Plus)
   Presentación: sobres de polvo efervescente
   Contenido (1 sobre):
   $NaHCO_3$ (2.4850 g)
   ácido cítrico (1.9485 g)
   ácido tartárico (0.2165 g)
   ácido acetilsalicílico (0.500 g)
   Firma comercial: Bristol-Myers Squibb de México, S. de R.L. de C.V.
2. $H_2O(l)$ desmineralizada
   $\Omega^{-1}(23°C) = 0.6\mu S$
   fuente: laboratorio de los autores

C. Datos experimentales

(a) $V_T = 100$ mL
(b) Número de sobres empleados: 1
(c) $\theta = 25.0°C$
(d) $pH^+_{equilibrio} = 6.0$

Comentarios

En el experimento efectuado se construyó una disolución acuosa reactiva, empleando el sistema $NaHCO_3$−ácido cítrico −ácido tartárico−ácido acetilsalicílico. Bajo las condiciones experimentales establecidas, el sistema evolucionó a un estado de equilibrio químico caracterizado por un valor de pH^+ igual a 6.0 ($\theta = 25.0°C$).
El punto central en este estudio, es el análisis de las especies al pH^+ de equilibrio. Para avanzar en la solución, se requieren conocer los equilibrios ligante−protón (medio acuoso) de cada participante en la formulación comercial. A continuación se presentan estos equilibrios y su caracterización termodinámica correspondiente (en términos del parámetro constante de equilibrio químico[2] de disociación protónica):

[2]condiciones estándar.

A. H_2CO_3 (H_2L^0)

a) $H_2L^0 = H^+ + HL^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-6.35}$

b) $HL^- = H^+ + L^{2-}$; $K^0_{a(2)} = 10^{-10.33}$

B. Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, H_3L^0)

a) $H_3L^0 = H^+ + H_2L^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-3.13}$

b) $H_2L^- = H^+ + HL^{2-}$; $K^0_{a(2)} = 10^{-4.76}$

c) $HL^{2-} = H^+ + L^{3-}$; $K^0_{a(3)} = 10^{-6.40}$

C. Ácido tartárico ($C_4H_6O_6$, H_2L^0)

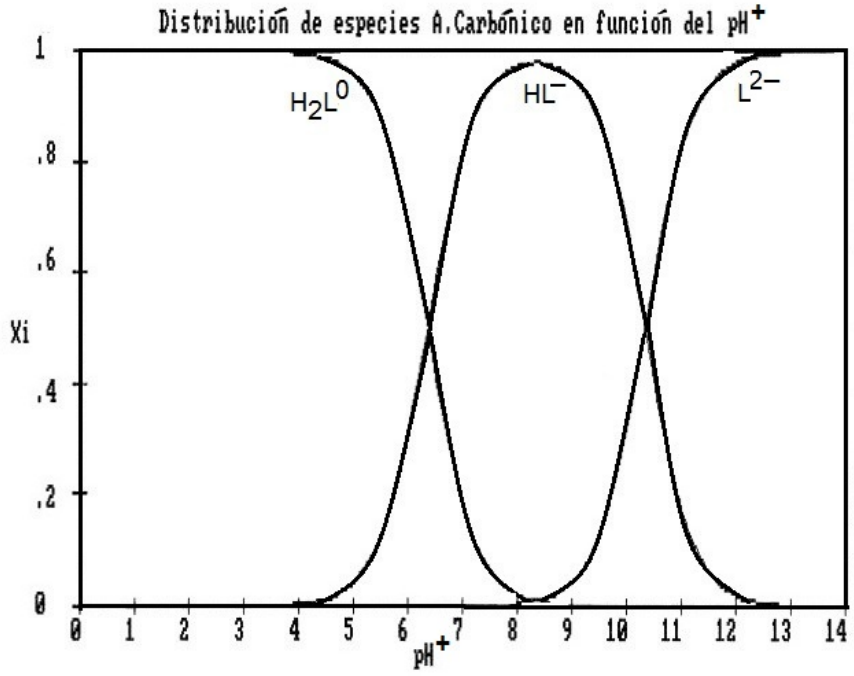
a) $H_2L^0 = H^+ + HL^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-2.96}$

b) $HL^- = H^+ + L^{2-}$; $K^0_{a(2)} = 10^{-4.24}$

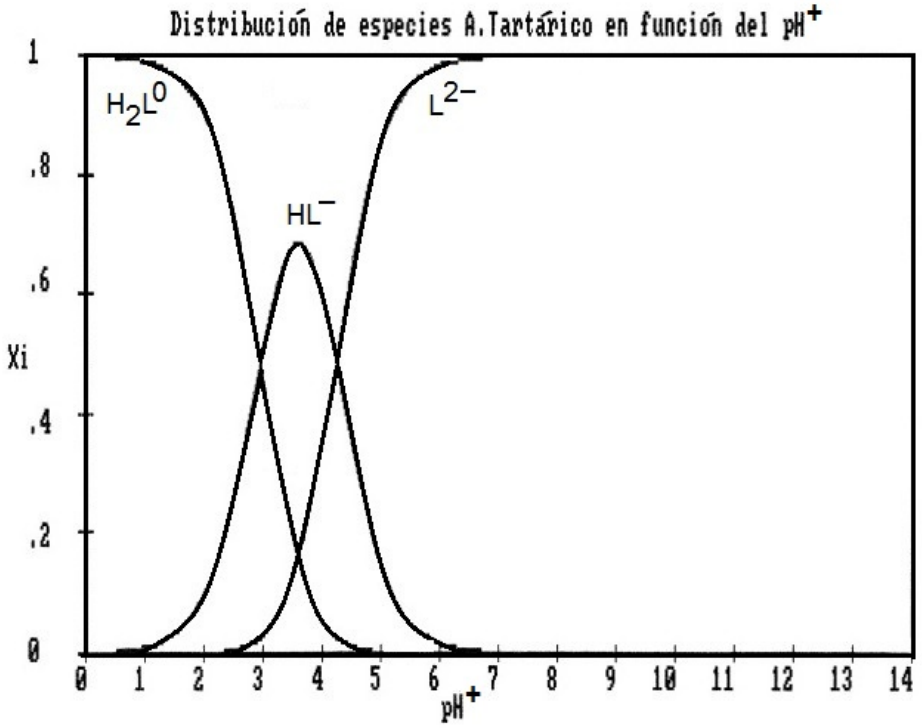
D. Ácido acetilsalicílico ($C_9H_8O_4$, HL^0)

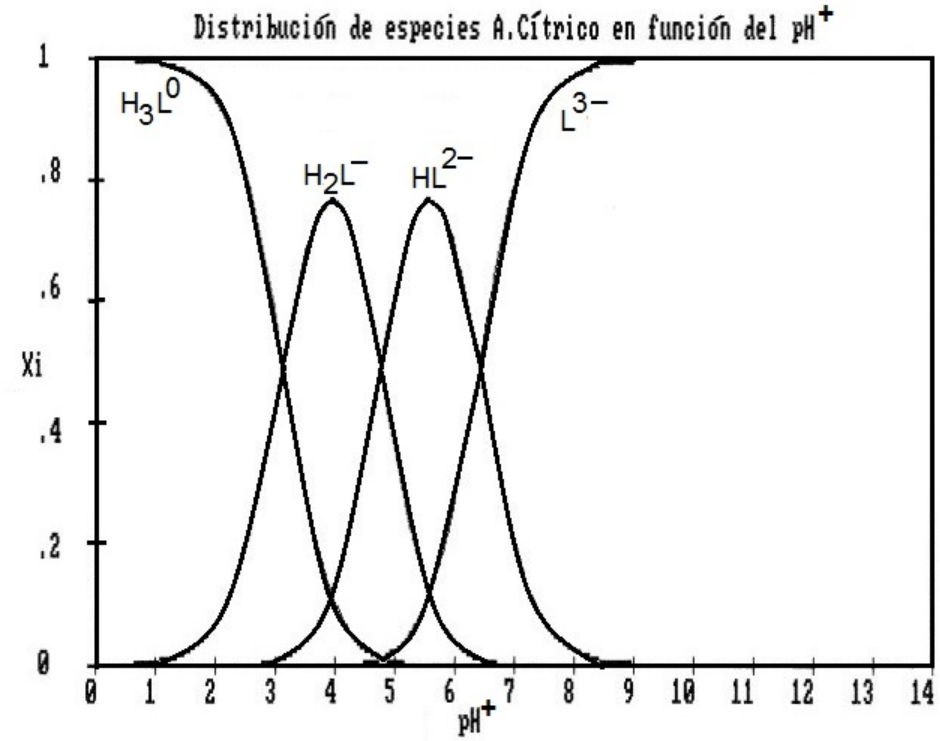
a) $HL^0 = H^+ + L^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-3.49}$

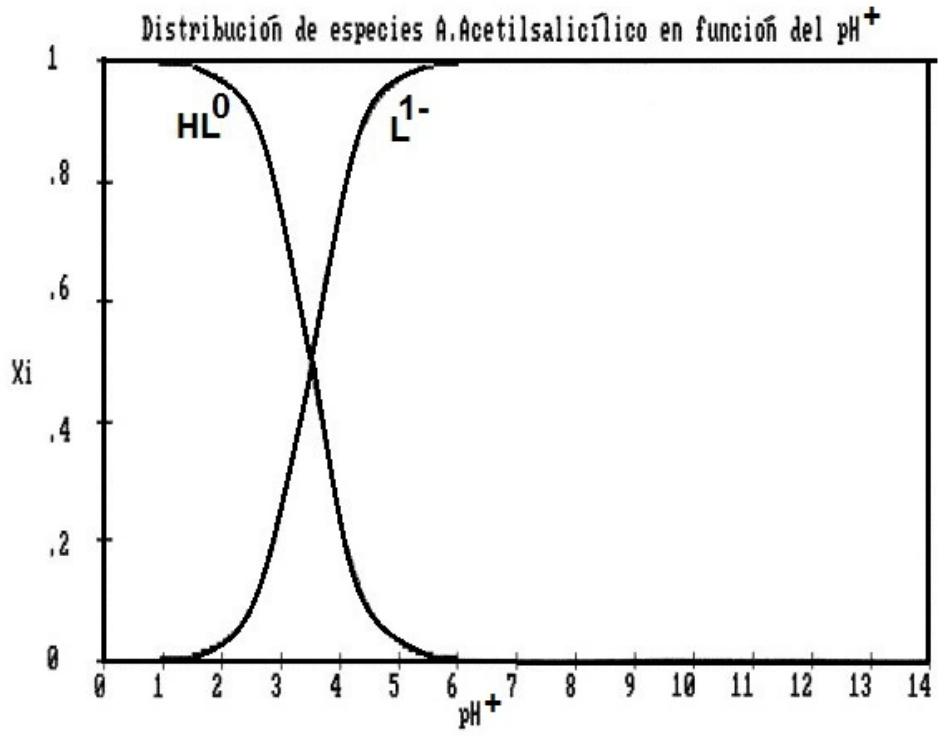
Ahora, cada serie de equilibrios químicos puede ser tratada algebraicamente, y obtener expresiones para la conducta de cada especie en función del pH^+. Estas series fueron tratadas computacionalmente [3]. Las cuatro gráficas siguientes muestran la conducta de las especies de cada participante (como fracción molar, x_i) en función del pH^+ (las figuras son originales de la salida del programa):



[3]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.


Distribución de especies A.Tartárico en función del pH+
1
.8
.6
Xi
.4
.2
0
H2L0
HL−
L2−
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH+


Distribución de especies A.Cítrico en función del pH+
1
.8
.6
Xi
.4
.2
0
H3L0
H2L−
HL2−
L3−
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH+

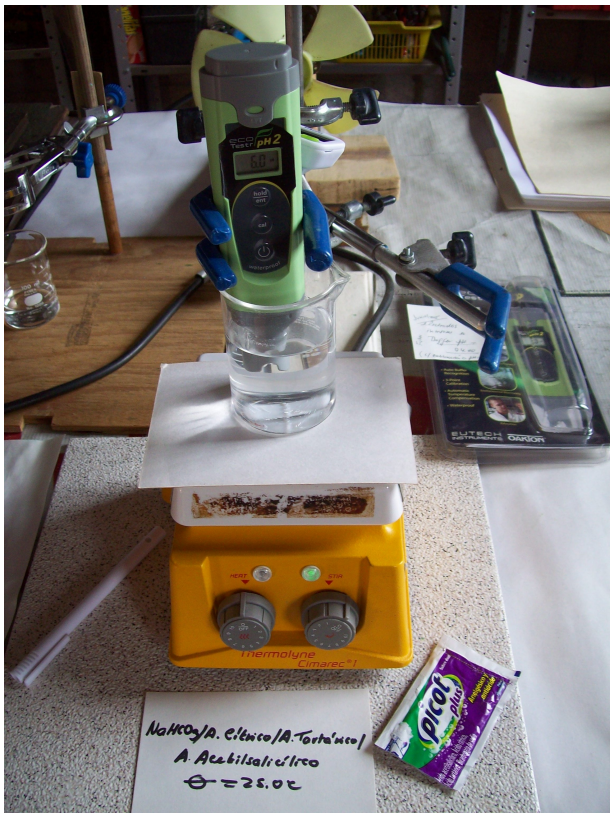


Así, cada gráfica contribuye a la solución del problema formulado al inicio de este apartado.

A. H_2CO_3
   Al pH^+ de equilibrio, las especies predominantes son H_2CO_3 y $NaHCO_3$. Dicho par posee un valor de pK_a ($= -\log K_a^0$) igual a 6.35, que se encuentra cercano al pH^+ experimental (=6.0). Por tanto, este par ácido-base actúa como amortiguador de pH^+.
B. Ácido cítrico
   Al pH^+ de equilibrio, las especies predominantes son $Na_2(citrato^{2-})$ y $Na_3(citrato^{3-})$. este par posee un pK_a^0 (=6.40) cercano también al pH^+ experimental; por tanto, el par ácido−base actúa como amortiguador de pH^+.
C. Ácido tartárico
   Al pH^+ de equilibrio, las especies predominantes son $Na_2(tartrato^{2-})$ y $Na(tartrato^{1-})$. El par posee un pK_a^0 (=4.24) por debajo del pH^+ experimental, y por tanto contribuye también a la capacidad tampón de la disolución.
D. Ácido acetilsalicílico
   Al pH^+ de equilibrio, la especie predominante es $Na(acetilsalicilato^{1-})$. En principio es soluble y en consecuencia biodisponible como analgésico.

De esta forma, las representaciones gráficas de la conducta de los equilibrios químicos ante el pH^+, permiten conocer cuál es la naturaleza de las especies participantes a la

disolución en equilibrio. Obviamente, la contribución cuantitativa de ellas en la disolución, depende estrechamente de las concentraciones molares totales de los participantes provenientes de la formulación comercial. Es claro también, que la capacidad de amortiguamiento del pH^+ en la disolución, es función del factor mencionado anteriormente. Por último y en razón de lo expuesto anteriormente, se puede concluir que con una infraestructura documental, computacional y experimental accesible hoy día, es factible revisar ciertos fundamentos referentes a la Fisicoquímica de los equilibrios químicos simultáneos en medio acuoso. De interés especial ha sido realizar un acercamiento a los equilibrios competitivos de intercambio protónico, como lo son los equilibrios de disociación protónica. El tratamiento de ellos, permite analizar la distribución de especies en función de la "partícula" intercambiada, expresada como pH^+. En este sentido, el empleo del sistema $NaHCO_3$ − ácido cítrico − ácido tartárico − ácido acetilsalicílico ha sido una experiencia ilustrativa.
Como colofón, la fotografía anexa muestra la disolución acuosa construida, así como el valor de pH^+ al equilibrio químico (6.0 a $\theta = 25.0°C$).



En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y en razón de su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 25. Equilibrios químicos homogéneos y heterogéneos en medio acuoso. El sistema EDTA: equilibrios químicos ligante-protón y solubilidad de especies en función del pH^+

Antecedentes

En cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es dado elegir algunos esquemas relativamente sencillos de equilibrios en fase gas, para así establecer las definiciones básicas y caracterización termodinámica (clásica) de la condición denominada equilibrio químico. En este tópico, es obligado establecer la relación entre el ΔG^0 de una reacción química y la constante de equilibrio químico. Continúa el análisis, abordándose el efecto de condiciones experimentales, tales como la temperatura, sobre el valor de ΔG y por tanto sobre la constante referida arriba. En el análisis, es dado establecer las definiciones de las diferentes modalidades de constantes, tales como K_P, K_c, etcétera. En este punto, es tácito mostrar situaciones de idealidad y no idealidad, y las expresiones correspondientes para dichas constantes. Se cierra el estudio introductorio con el análisis de algunos ejemplos numéricos de esquemas básicos de equilibrios.
El estudio introductorio convencional delega ímplicitamente muchos otros temas y tópicos a cursos de otras áreas, perdiéndose así la categoría global de la Fisicoquímica del equilibrio. En contraposición a dicha óptica, los autores consideran pertinente incluir una gama más diversa de equilibrios químicos, que permitan al lector interesado adquirir una nueva perspectiva sobre esta disciplina.
A modo de ejemplo, mostraremos una modalidad de equilibrio químico: los equilibrios de disociación protónica. Elijamos la particularidad de equilibrios en medio acuoso. Consideremos ahora un sistema químico que pueda presentar más de un equilibrio químico de disociación protónica en disolución acuosa: el ácido etilendiaminotetracético (EDTA por sus siglas en inglés). Aunque tal sistema presenta seis equilibrios de disociación protónica, para efectos del protocolo se considerarán aquí solamente cuatro de ellos, que se esquematizan a continuación:

A. $H_4EDTA^0 \rightleftharpoons H^+ + H_3EDTA^{1-}$; $K_{a(1)} = \frac{a_{H^+} a_{H_3EDTA^{1-}}}{a_{H_4EDTA^0}}$

B. $H_3EDTA^{1-} \rightleftharpoons H^+ + H_2EDTA^{2-}$; $K_{a(2)} = \frac{a_{H^+} a_{H_2EDTA^{2-}}}{a_{H_3EDTA^{1-}}}$

C. $H_2EDTA^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HEDTA^{3-}$; $K_{a(3)} = \frac{a_{H^+} a_{HEDTA^{3-}}}{a_{H_2EDTA^{2-}}}$

D. $HEDTA^{3-} \rightleftharpoons H^+ + EDTA^{4-}$; $K_{a(4)} = \frac{a_{H^+} a_{EDTA^{4-}}}{a_{HEDTA^{3-}}}$

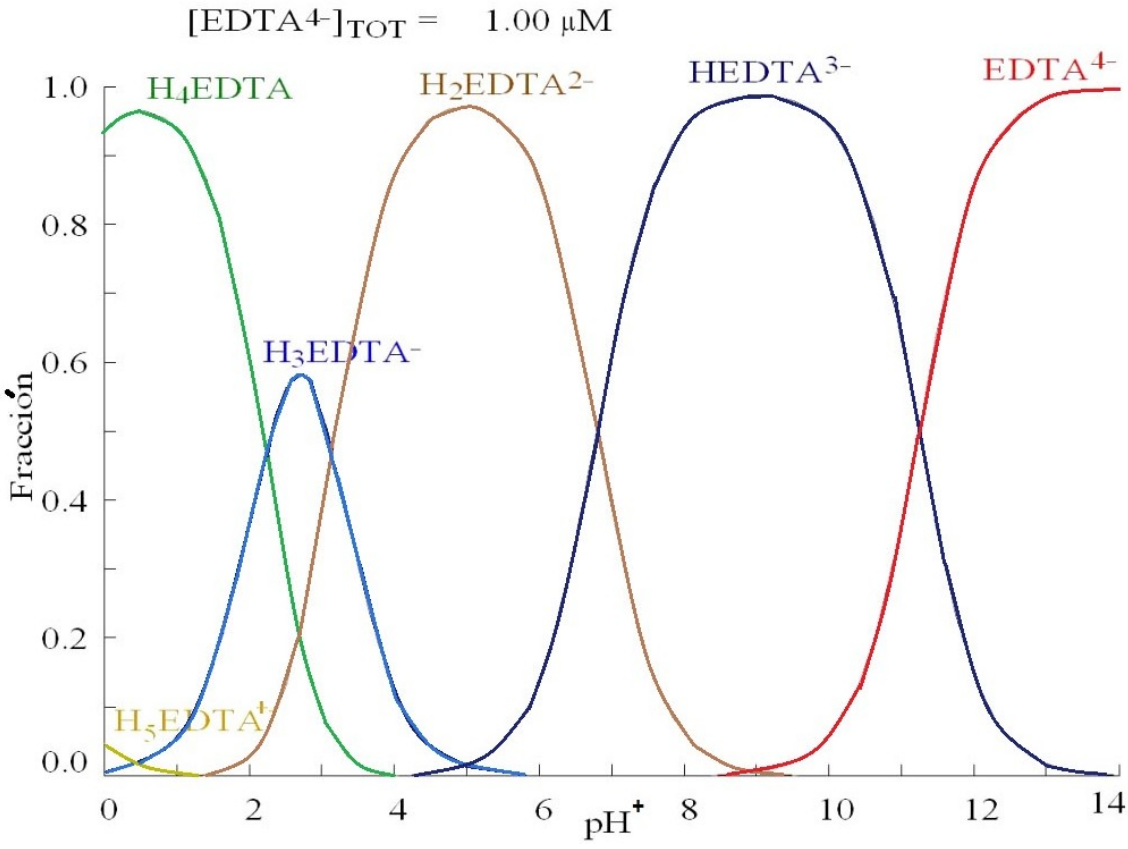
En las expresiones de $K_{a(i)}$, se tiene que $a_j = \gamma_j[j]$, donde a_j denota actividad de la especie j, y $[j]$ es la concentración molar de j. Bajo condiciones de idealidad, $a_j = [j]$. Bajo condiciones de no idealidad (existencia de interacciones soluto-soluto, por ejemplo), $\gamma_j \neq 1.0$, y tiene que ser incluido su valor en la expresión correspondiente de $K_{a(i)}$. Por ejemplo, y para $K_{a(1)}$:

$$K_{a(1)} = \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{H_3EDTA^{1-}}[H_3EDTA^{1-}])}{(\gamma_{H_4EDTA^0}[H_4EDTA^0])}$$

Un paso siguiente en este análisis, es considerar a dichos equilibrios, como equilibrios acoplados. Lo anterior implica que las cuatro expresiones (cuatro ecuaciones) se pueden tratar algebraicamente, para obtener expresiones, por ejemplo, de fracciones molares de especies en función del pH^+ (variable independiente). El tratamiento algebraico no se hará aquí, pero si se mostrarán los resultados. A continuación se presentan los valores de $K_{a(i)}$ (condiciones estándar):

$$K^0_{a(1)} = 10^{-2.23} \; ; \; K^0_{a(2)} = 10^{-3.15} \; ; \; K^0_{a(3)} = 10^{-6.80} \; ; \; K^0_{a(4)} = 10^{-11.24}$$

La gráfica siguiente[1] presenta los resultados de la modalidad x_i (fracciones molaes de especies) en función del pH^+:



La gráfica contiene una información muy amplia. Entre otros puntos, hay que destacar el cambio en la naturaleza de las especies predominantes ante el pH^+. De esta mane-

[1] I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

ra, eligiendo un pH^+ determinado, se puede conocer la contribución de especies a la disolución; o bien, conocer a qué pH^+ predomina una especie particular.
En razón de lo expuesto hasta ahora y como objetivo central del protocolo presente, se observará experimentalmente el efecto que tienen los equilibrios químicos de disociación protónica sobre la naturaleza de las especies químicas y su solubilidad en medio acuoso.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- 1 juego de vasos graduados (1-150 mL)
- 1 juego de pipetas graduadas (1.0-10.0 mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 bureta graduada (100.0 mL)
- 1 matraz aforado (100.0 mL)
- 2 soportes con base
- 1 pinzas para bureta
- 2 pinzas (3 dedos)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 ventilador-radiador
- 1 frasco lavador para $H_2O(l)$[2] ($\sim$ 500 mL)
- 1 garrafa con $H_2O(l)$[2] ($\sim$ 2 L)
- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado sucesivamente a pH^+=10.0, 7.00, 4.00 y 1.00, $\theta = 25.0°C$)
- 4 viales incoloros (vidrio, con tapa; capacidad $\sim$ 20 mL)
- 1 frasco con Na_4EDTA (pureza elevada)
- 1 frasco con HCl (concentrado, de pureza conocida)
- 1 frasco con NaOH (pureza elevada)

B. Técnica

La técnica que se describe abajo corresponde a uno de los cuatro casos experimentales (pH^+=1.00, 5.00, 9.00 y 13.00, $\theta = 25.0°C$).

1. Cuantificar 0.015 mol de Na_4EDTA
2. Con ayuda de una bureta y $H_2O(l)$[2], marcar el aforo (100.0 mL) en un vaso graduado (capacidad $\sim$ 150 mL).
3. Trasferir el sólido al vaso referido en 2).

[2]Desmineralizada, $\Omega^{-1}(23°C) = 0.6\mu S$

4. Agregar al interior del vaso, aproximadamente 80 mL de $H_2O(l)^2$.
5. Llevar el contenido del vaso a agitación ininterrumpida (y $\theta = 25.0°C$). Una vez efectuada la solubilización del sólido inicial, tomar registro del pH^+.
6. Lentamente y por etapas, agregar NaOH y $H_2O(l)^2$, hasta que en un volumen total de 100 mL, el pH^+ sea igual a 13.00. Constatar la invariabilidad en el valor del pH^+ ($\theta = 25.0°C$) ante el tiempo.
7. Hacer las observaciones referentes al carácter (homogéneo o no) del sistema construido.
8. Preservar el sistema obtenido en un vial con tapa.
9. Restituir el estado inicial de la infraestructura empleada.

Nota: Repetir la técnica anterior para los valores de $pH^+ = 9.00$, 5.00 y 1.00. Según sea el caso, emplear ya sea NaOH o HCl para ajustar el pH^+ respectivo.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. Termómetro-termistor

- Termómetro-termistor
- marca: COMARK
- modelo: 300 LC
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

II. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH^+
- con compensación automática de θ ($0°C - 100°C$)
- calibración respectiva a valores de pH^+ de 10.0, 7.00, 4.00 y 1.00 (25.0°C)

B. Reactivos y disolventes

1. Na_4EDTA
   %m >99.0
   Sigma

2. NaOH
   %m =99.5
   J.T. Baker
3. HCl
   %m =37.0
   Merck
4. H_2O(l) desmineralizada
   $\Omega^{-1}(23°C)= 0.6\mu S$
   fuente: laboratorio de los autores

C. Datos experimentales

I. pH^+=13.00

   (a) $V_T \simeq 100$ mL
   (b) $[L]_T \simeq 0.15$ M
   (c) $\theta = 25.0°C$
   (d) pH^+=13.00
   (e) observaciones: disolución incolora

II. pH^+=9.00

   (a) $V_T \simeq 100$ mL
   (b) $[L]_T \simeq 0.15$ M
   (c) $\theta = 25.0°C$
   (d) pH^+=9.00
   (e) observaciones: disolución incolora

III. pH^+=5.00

   (a) $V_T \simeq 100$ mL
   (b) $[L]_T \simeq 0.15$ M
   (c) $\theta = 25.0°C$
   (d) pH^+=5.00
   (e) observaciones: disolución incolora

IV. pH^+=1.00

   (a) $V_T \simeq 100$ mL
   (b) $[L]_T \simeq 0.15$ M

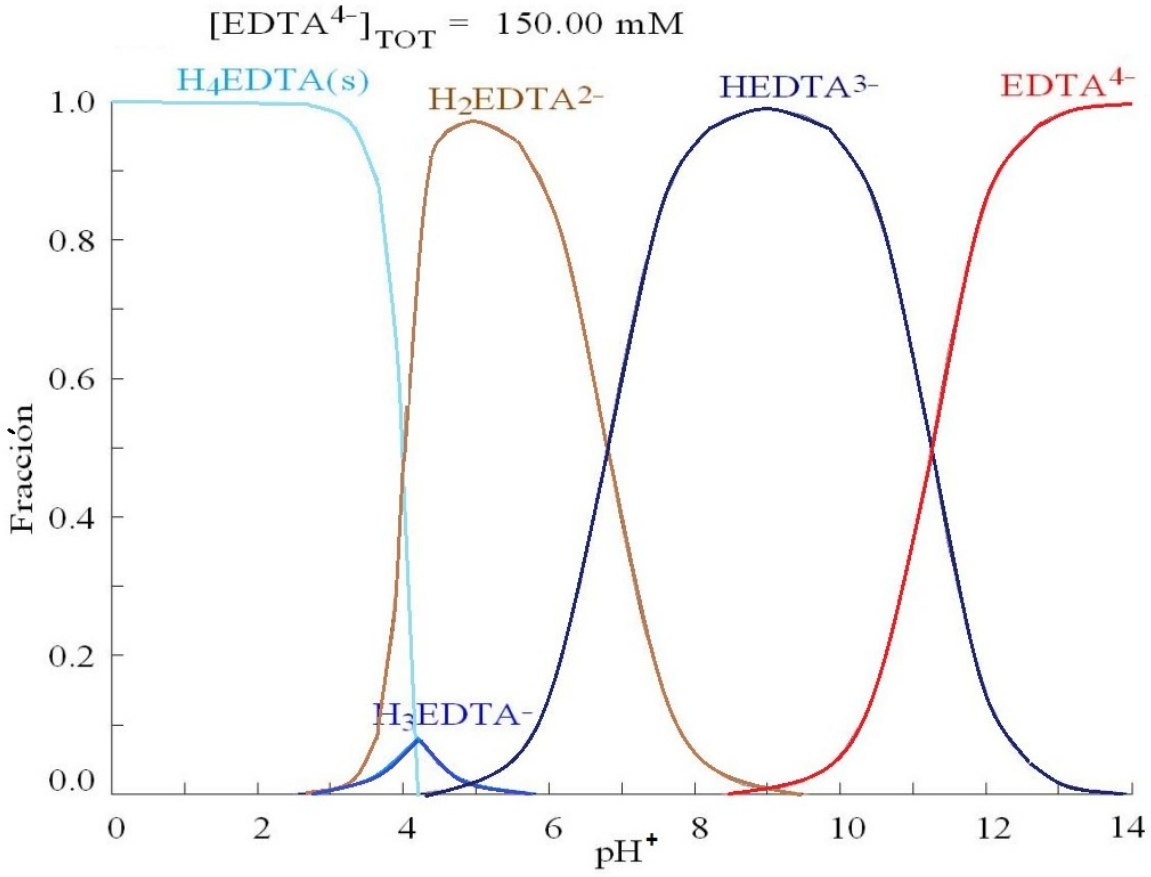
(c) $\theta = 25.0°C$

(d) pH^+=1.00

(e) observaciones: suspensión blanca

Comentarios

En el experimento realizado se construyeron cuatro sistemas con el ácido amino−carboxílico $EDTA^n$ ($n : 4-$ a 0) en medio acuoso. El punto central aquí es empalmar las observaciones experimentales respectivas a valores de pH^+ de 13.00, 9.00, 5.00 y 1.00 con las predicciones resultantes del tratamiento computacional para $[L]_T = 0.15$ M. La figura siguiente muestra el diagrama x_i-pH^+ correspondiente:



La gráfica anterior muestra diferencias respecto a la correspondiente a $[L]_T = 1$ μM. Una de ellas se relaciona con la conducta de H_4EDTA ($pH^+ \simeq 1.0$): se presenta un equilibrio heterogéneo (s)$\rightleftharpoons$ (l) para el ácido neutro. A continuación se racionaliza la naturaleza de los sistemas construidos:

(a) pH^+=13.00

La disolución construida está constituida preponderantemente por Na_4EDTA, que no necesariamente está formada por iones Na^+ y $EDTA^{4-}$ independientes (de hecho, $EDTA^{4-}$ llega a coordinarse a Na^+ como ácido de Lewis).

(b) pH^+=9.00

La disolución construida está constituida preponderantemente por Na_3HEDTA, en donde existen también interacciones $Na^+ - HEDTA^{3-}$.

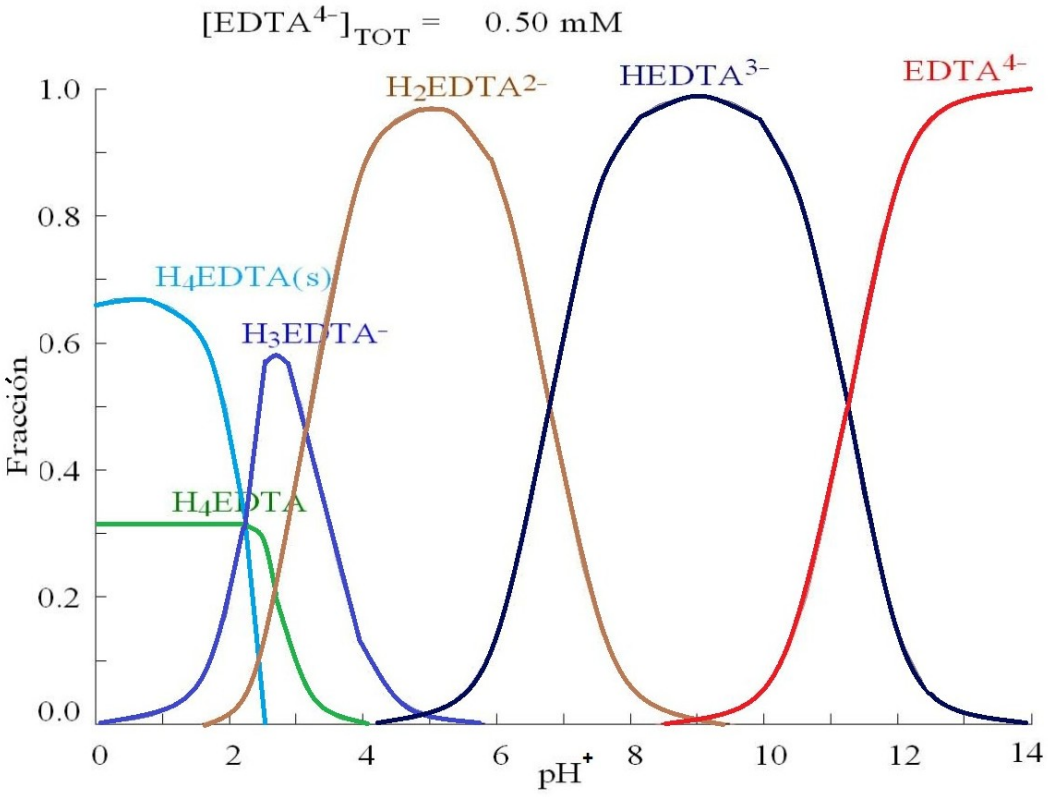
(c) pH^+=5.00

La disolución construida está constituida preponderantemente por Na_2H_2EDTA, con las interacciones ácido de Lewis − base de Lewis ya señaladas.

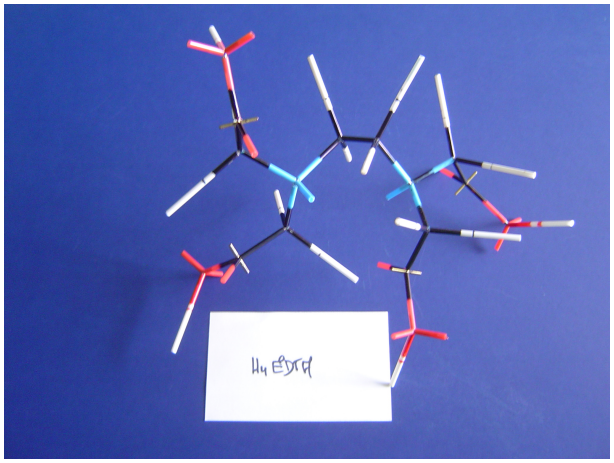
(d) pH^+=1.00

El sistema construido es una disolución saturada (con presencia de sólido) de H_4EDTA. De la masa total inicial de $EDTA^{4-}$ empleada en la preparación, virtualmente la totalidad se encuentra como H_4EDTA sólido; una pequeñísima parte se encuentra como H_4EDTA solubilizado.

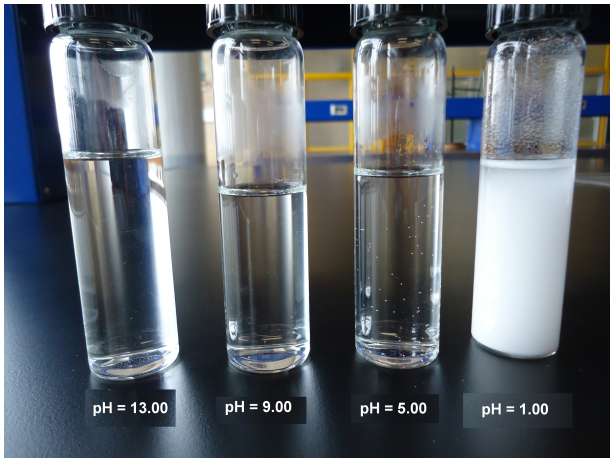
Como complemento, la figura siguiente muestra la gráfica $x_i - pH^+$ para $EDTA^n$, con $[L]_T = 5.0 \times 10^{-4}$ M. Para dicha concentración comparativamente menor a la aquí empleada, se tiene que a pH^+=1.00 los valores de la fracciones molares para $H_4EDTA(ac)$ y $H_4EDTA(s)$, son $x_{H_4EDTA(ac)} \simeq 0.32$ y $x_{H_4EDTA(s)} \simeq 0.67$:



Con base en lo expuesto anteriormente, se puede concluir que con una infraestructura computacional y experimental accesible, es factible revisar ciertos conceptos y fundamentos sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, en particular en medio acuoso. De interés especial ha sido el mostrar cómo un sistema politrópico puede transitar por estados diferentes de equilibrio químico, al variar el pH^+. En este tránsito, los equilibrios pueden ser de carácter homogéneo, o también heterogéneo. Lo anterior posee un potencial aplicativo impresionante: la purificación de sustancias utilizando pH^+'s selectivos en medio acuoso. En este sentido, el empleo del sistema EDTA ante el pH^+ ha sido una enseñanza fundamental.
Como colofón, en las fotografías que siguen se ilustran algunos aspectos del experimento realizado en este protocolo.



Modelo (no a escala) de la molécula H_4EDTA



Sistemas construidos (pH^+=13.00, 9.00, 5.00 y 1.00) ya envasados

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y en razón de su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 26. Equilibrios químicos heterogéneos. El sistema $H_2O(l)$-$CO_2(g)$: efecto del $CO_2(g)$ atmosférico sobre el pH^+ y distribución de especies H_2CO_3 – HCO_3^- en $H_2O(l)$

Antecedentes

En cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es dado elegir algunos esquemas simplificados de reacciones químicas (sobre todo en fase gas) para así establecer ciertas definiciones en torno a la condición del equilibrio químico, y así también establecer la caracterización termodinámica (clásica) correspondiente. Se desarrollan también expresiones para el parámetro denominado constante de equilibrio químico, tanto para sistemas ideales como para sistemas fuera de esta condición.
El análisis introductorio considera el abordaje de ejemplos diversos, preponderantemente en fase homogénea. Nada (o muy poco) concierne a la categoría de equilibrios químicos en fase heterogénea. Tradicionalmente, estos son delegados a cursos específicos de otras áreas de la Química e Ingenierías, las cuales poseen enfoques y metodologías particulares. Se pierde así el carácter global del Equilibrio Químico y su esencia, que es Fisicoquímica.
En contraposición con lo anterior, los autores consideran pertinente incluir estos temas en cursos introductorios. Con base en lo anterior, en el protocolo presente se estudiará experimentalmente el efecto que tiene la saturación del $H_2O(l)$ por $CO_2(g)$ a presión atmosférica, tanto sobre su pH^+ como su composición en términos de las especies H_2CO_3 y HCO_3^-.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 columna de intercambio iónico con conexiones para recepción y entrega de $H_2O(l)$
- 1 matraz Erlenmeyer (capacidad $\sim$ 500 mL) con tapón de neopreno
- 1 recipiente (Nalgene) con $H_2O(l)$ monodestilada y llave de suministro
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 soporte con base (talla corta)
- 1 pinza (3 dedos)
- 1 juego de vasos graduados (50-250 mL)
- 1 pHmetro (calibrado a pH^+=7.00, $\theta = 25.0°C$)
- 1 bolsa de guantes para atmósferas inertes
- 1 bomba para vacío (uso ligero)

- 1 tanque con N_2(g)/pureza elevada, y sistemas de regulación de presión e inyección de gas
- 1 bomba de aire (para pecera) con filtro de aire
- 1 ventilador-radiador
- 1 barómetro (calibrado)

B. Técnica

I. Obtención de H_2O(l) exenta de CO_2(g)

1. Montar un equipo desmineralizador de H_2O(l) (emplear H_2O(l) monodestilada a tratar). Colectar cuando menos ~ 300 mL de H_2O(l) desmineralizada ($\Omega^{-1}(T_{\text{amb}}) \leq 0.6\mu$S)
2. En un matraz Erlenmeyer (Pyrex, capacidad ~ 500 mL) llevar el H_2O(l) desmineralizada a ebullición bajo agitación magnética. Después de aproximadamente 10 minutos, retirar el matraz y simultáneamente taparlo herméticamente. Llevar el contenido a una $\theta \simeq 25.0$°C.

II. Medición del pH^+ del H_2O(l) exenta de CO_2

1. Montar una bolsa de guantes para atmósferas inertes. Introducir en ella: un agitador magnético-parrilla, un soporte con pinzas, un termómetro-termistor, un pHmetro, vasos (capacidad ~ 100 mL), un magneto para agitación, y el matraz con el H_2O(l) desgasificada. Cerrar herméticamente la bolsa.
2. Realizar las conexiones: tanque N_2(g)$-$bolsa y bolsa$-$bomba para vacío.
3. Practicar vacío sobre la bolsa.
4. Cerrar el vacío y ahora introducir N_2(g).
5. Cerrar el suministro de N_2(g) y practicar vacío.
6. Repetir los pasos 4 y 5, cuando menos cinco veces más. Ello posibilitará que al interior de la bolsa prive una atmósfera preponderantemente de N_2(g).
7. Destapar el matraz, y llevar ~ 80 ml de H_2O(l) desgasificada a agitación y $\theta \simeq 25.0$°C. Medir su pH^+, constatar su estabilidad en función del tiempo. Tomar registro de dicho valor.

III. Medición del pH^+ del H_2O(l) bajo si saturación con CO_2(g) de aire atmosférico.

1. Retirar el arreglo utilizado en II. Llevar el H_2O(l) bajo estudio al aire atmosférico local.
2. Instalar un sistema de inyección de aire(g). Llevar el H_2O(l) a agitación y $\theta = 25.0$°C. Inyectar (ininterrumpidamente) aire atmosférico al H_2O(l). Tomar registro del descenso del pH^+.
3. Tomar registro del valor más bajo del pH^+ en el H_2O(l). Su valor debe ser estable frente al tiempo. Tomar registro de la presión atmosférica.

4. Desmontar el arreglo.
5. Restituir el estado inicial de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. Termómetro-termistor

- marca: COMARK
- modelo: 300 LC
- rango: $(-40.0°\text{C}) - (+150.0°\text{C})$
- resolución: $0.1°\text{C}$
- calibrado de fábrica

II. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH$^+$
- con compensación automática de θ ($0°\text{C}-100°\text{C}$)
- calibración a pH$^+$=7.00 ($25.0°\text{C}$)

III. Columna de intercambio iónico

- marca: COLE-PARMER
- modelo: Nanopore
- capacidad: 2.5 L
- velocidad óptima: 0.1 L/min
- $\Omega^{-1} \leq 0.6\mu\text{S}$

B. Reactivos y disolventes

1. $H_2O(l)$
   tipo: monodestilada
   fuente: laboratorio de los autores[1]
2. Buffer pH$^+$=7.00
   $\theta = 25.0°\text{C}$
   Fisher Scientific

[1]Monodestilación convencional

3. N_2 (g)
   %m =99.996
   Infra

C. Datos experimentales

I. pH^+ del H_2O(l) exenta de CO_2(g) = 8.12 ($\theta = 24.0°C$)
II. pH^+ del H_2O(l) saturada de CO_2(g) = 6.38 ($\theta = 25.0°C$, $\sim$ 2 horas).
III. Presión atmosférica = 583.5 Torr

Comentarios

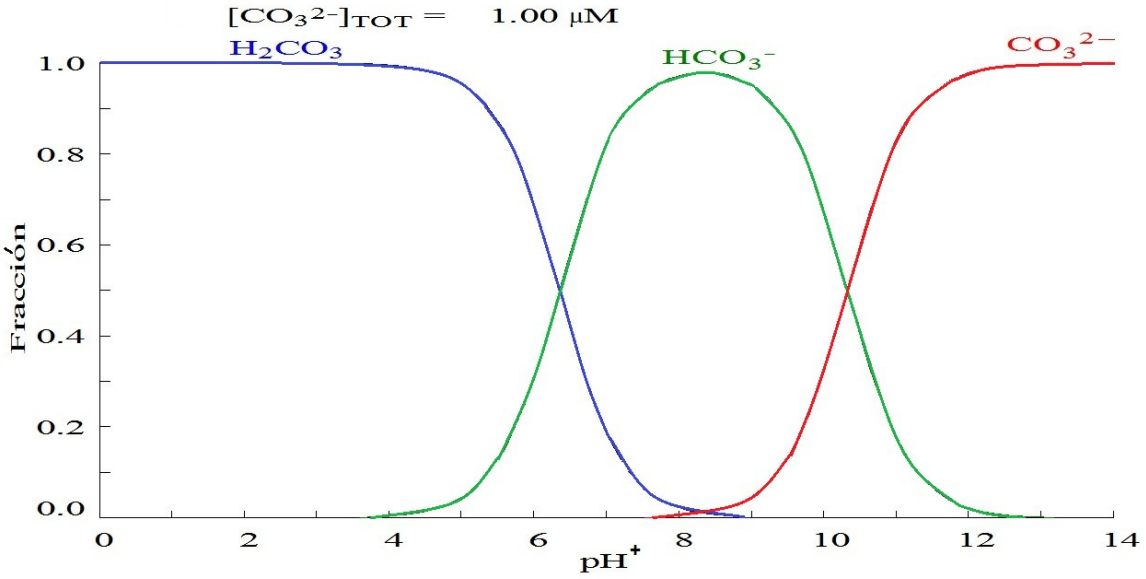
En el experimento realizado se estudió el efecto del CO_2(g) "solubilizado" en H_2O(l) sobre su pH^+. Bajo las condiciones experimentales establecidas, el sistema H_2O(l)$-CO_2$(g) evolucionó a un estado de equilibrio heterogéneo (l)$-$(g), caracterizado por un valor de pH^+ menor a 7 (=6.38). Un punto central aquí es el análisis del sistema H_2CO_3 en medio acuoso. H_2CO_3 presenta dos equilibrios químicos en disociación protónica. A continuación se presentan estos equilibrios, y los valores respectivos de las constantes de disociación (condiciones estándar):

a) $H_2CO_{3(ac)} \rightleftharpoons H^+_{(ac)} + HCO^{1-}_{3(ac)}$; $\quad K_{a(1)} = 10^{-6.352}$

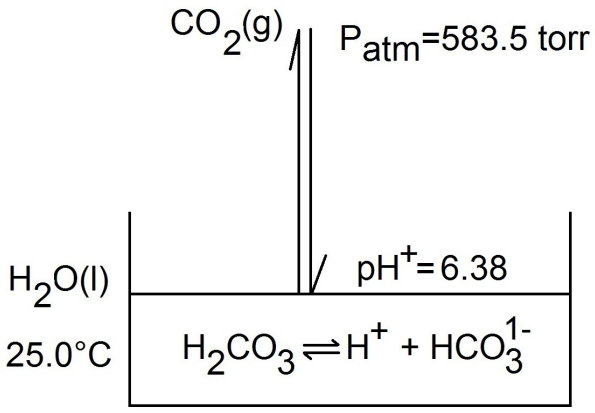
b) $HCO^{1-}_{3(ac)} \rightleftharpoons H^+_{(ac)} + CO^{2-}_{3(ac)}$; $\quad K_{a(2)} = 10^{-10.329}$

Estos equilibrios pueden ser tratados algebraicamente como acoplados, y se puede resolver el sistema de ecuaciones para expresar la conducta de las especies H_2CO_3, HCO_3^{1-} y CO_3^{2-} en función del pH^+. El tratamiento correspondiente[2] arroja el diagrama siguiente (x_i-pH^+, condiciones estándar). El diagrama muestra el predominio de especies ante el pH^+. Así, y ante el descenso del mismo, predominan sucesivamente especies con un índice creciente de protonación. La gráfica muestra también que el equilibrio $H_2CO_3 \rightleftharpoons H_3^+ + HCO_3^{1-}$ se presenta a un valor de pH^+ igual a 6.35. Este valor es concordante con el obtenido en el experimento (=6.38). Así y a este valor de pH^+, en el H_2O(l) bajo estudio y saturada de CO_2(g) a presión atmosférica de 583.5 torr, se presenta e equilibrio ácido$-$base referido. En otras palabras, la inyección de CO_2(g) a la presión atmosférica, y la saturación del líquido por CO_2(g) (equilibrio (l)$\rightleftharpoons$(v)) provocan que en el líquido se presente dicho equilibrio químico.

[2]I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden



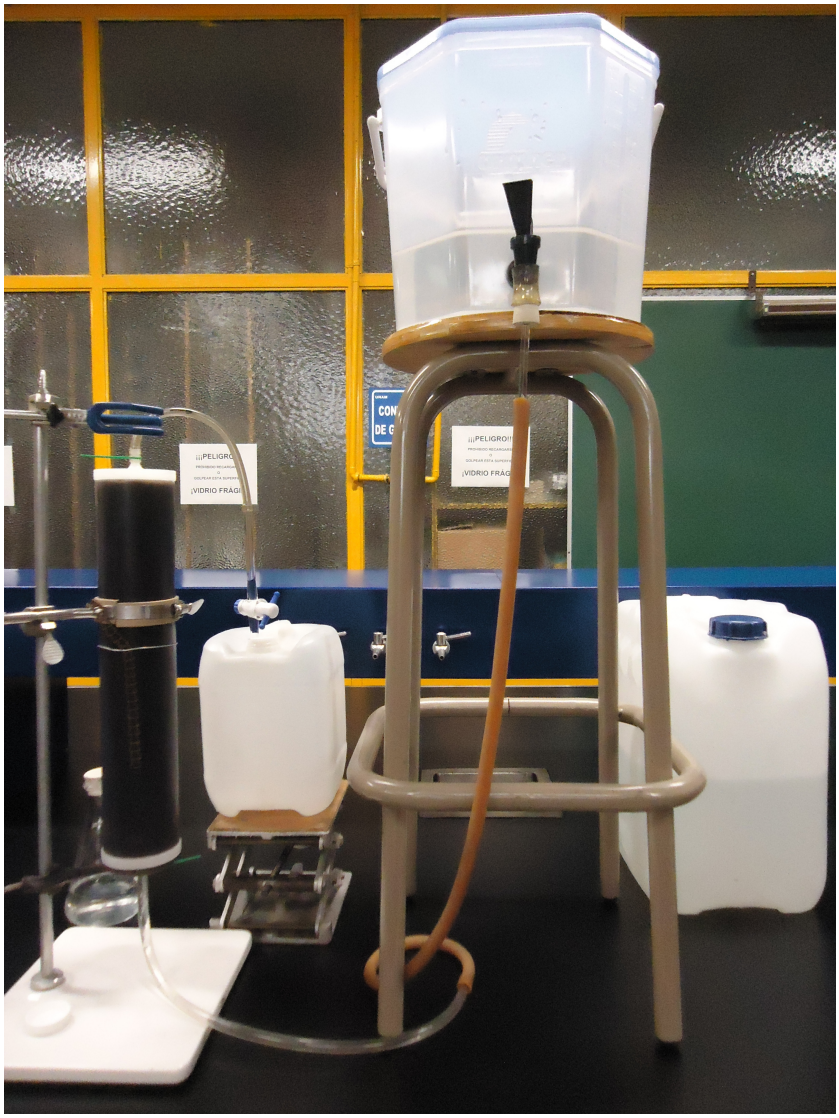
Lo anterior se puede esquematizar del modo siguiente:



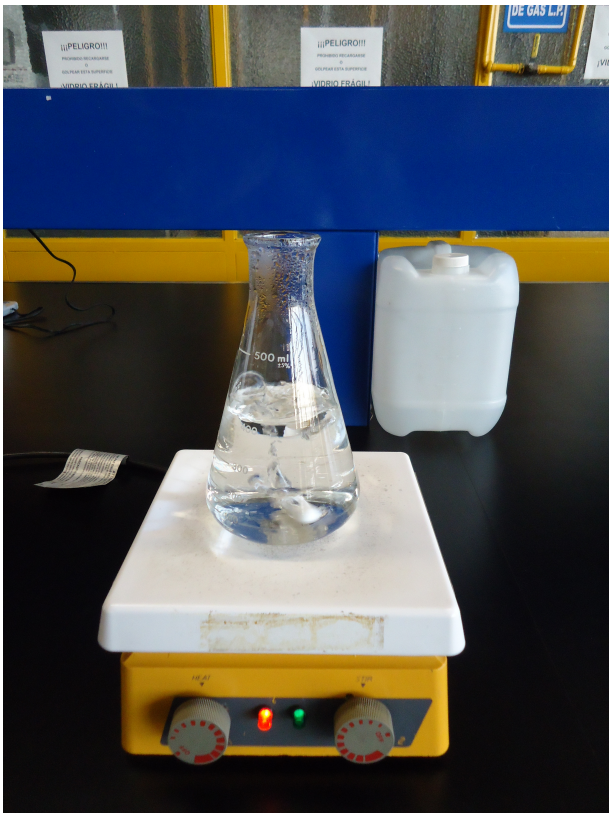
En este punto del análisis, es preciso aclarar que el equilibrio (l)⇌ (v) del CO_2(g) obedece a una $\theta = 25.0°$C y a la presión parcial del CO_2(g) en el aire del experimento. Obviamente, y a presiones mayores del CO_2(g), el equilibrio ácido−base se desplazará hacia el predominio de H_2CO_3. Esto es lo que sucede con las bebidas "carbonatadas"; la efervescencia al despresurizarlas, es reflejo de la desolubilización del CO_2(g) inyectado bajo presiones notables en el envasado. La desolubilización neta cesa cuando el equilibrio (l)⇌ (v) se ha alcanzado a una θ dada y una presión parcial (también dada) del CO_2(g) en el aire ambiental.

De esta forma y con base en lo expuesto aquí, se puede concluir que con una infraestructura computacional y experimental accesible hoy día, es factible realizar estas aproximaciones puntuales a la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, con énfasis es-

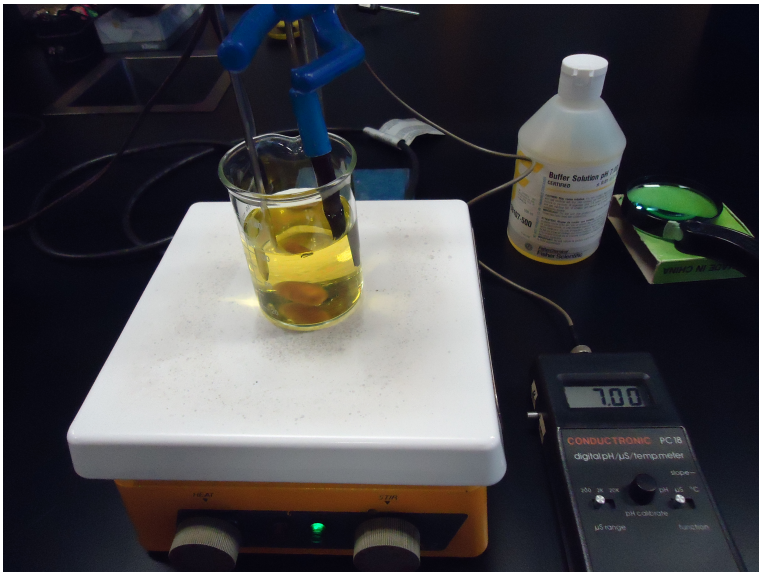
pecial en los equilibrios heterogéneos, y su participación en procesos tales como la "carbonatación"de $H_2O(l)$.
El experimento mostró dramáticamente como afecta el $CO_2(g)$ a la composición química del $H_2O(l)$ procesada. En este sentido, el empleo del sistema $H_2O(l)-CO_2(g)$ ha sido ilustrativo.
Como colofón, en las fotografías anexas se ilustran las etapas representadas en el experimento y los resultados respectivos.



Sistema de desmineralización de $H_2O(l)$



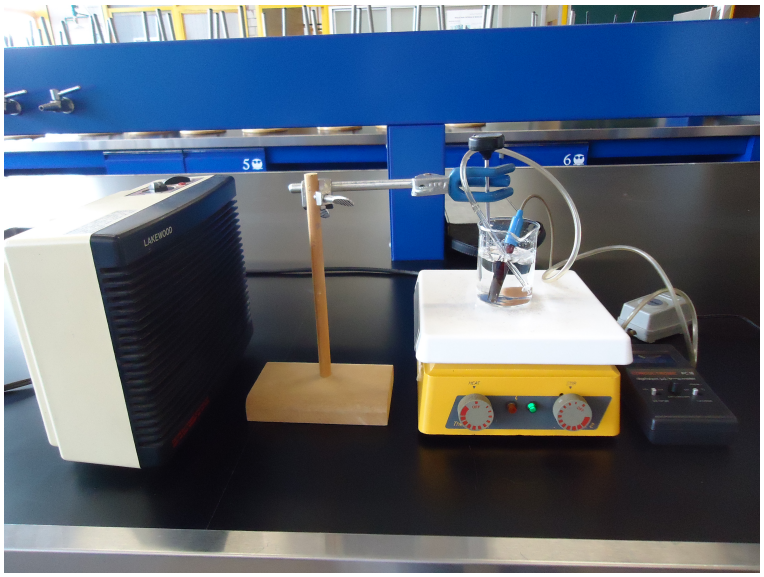
Desgasificación de $H_2O(l)$ desmineralizada



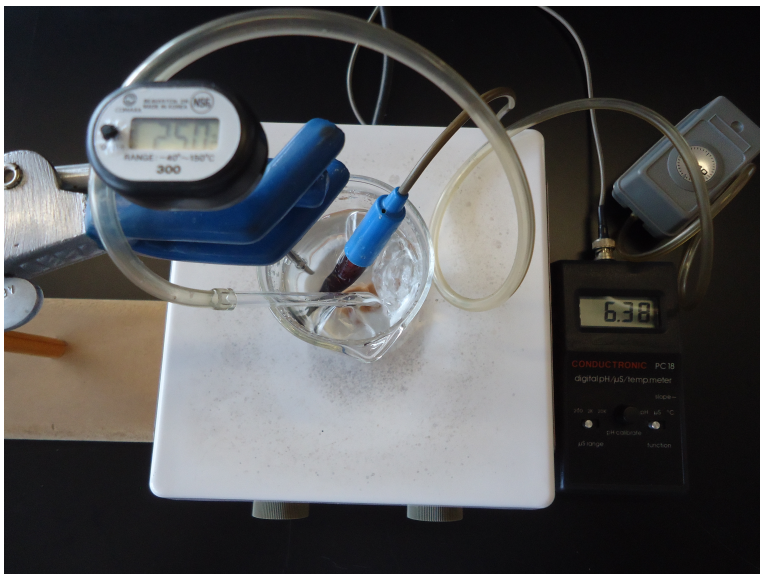
Calibración del pHmetro a pH^+=7.00

Bolsa de guantes con atmósfera de N_2(g)

Medición del pH^+ del H_2O(l) desmineralizada y desgasificada (pH^+=8.12)



Inyección de aire atmosférico para la saturación con CO_2(g) de H_2O(l)



Medición de pH^+ de H_2O(l) saturada de CO_2(g) (pH^+=6.38)

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 27. Equilibrios químicos en medio acuoso: el sistema ácido cítrico − $NaHCO_3$ − ácido acetilsalicílico. Parte I. Distribución de especies del fármaco carboxílico en una preparación de laboratorio

Antecedentes

En cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es dado elegir algunos esquemas simplificados de reacciones químicas (sobre todo en fase gas) para así establecer ciertas definiciones en torno a la condición del equilibrio químico, y realizar así también la caracterización termodinámica (clásica) en torno a la condición denominada Equilibrio Químico. Como parte de lo anterior, se establece la relación entre el parámetro constante de equilibrio químico y la energía libre de Gibbs, y su relación a su vez con la temperatura, todo ello para procesos isobáricos.
Forma parte también del análisis, la caracterización de la idealidad, así como la desviación a esta condición límite. Se establecen así las expresiones diversas para la constante de equilibrio químico, y se abordan ejemplos variados de carácter cuantitativo referidos a sistemas bajo equilibrios químicos no competitivos.
El tema de los equilibrios simultáneos es delegado comúnmente a otras áreas de la Química, con enfoques y metodologías incluso particulares. Se pierde así el carácter global del Equilibrio Químico y se esencia, que es la Fisicoquímica.
En contraposición a lo anterior, los autores consideran que es importante (aún en cursos introductorios) abrir la gama de tópicos que posibiliten la adquisición de una visión integradora del equilibrio químico y su participación en temas y tópicos diversos.
En concordancia con lo anterior, introduciremos aquí el tema de equilibrios químicos competitivos, en particular en medio acuoso. Aunque esta categoría de equilibrios contiene muchas aristas y vértices, hemos elegido aquí a una que pretende ser representativa. La variante referida se relaciona a la conducta ácido−base de más de una especie química en disolución. En particular, esta conducta se refiere a la estabilidad termodinámica de las interacciones ligante−protón para una especie dada.
De esta manera y cuando las distintas especies coexisten en disolución, se manifiestan por tanto esas estabilidades termodinámicas; aquellas especies más afines al protón provocarán eventualmente disociaciones protónicas en las especies menos afines (comparativamente) a dicha "partícula". Obviamente y también, en estos equilibrios de competencia protónica tienen mucho que ver factores tales como el mismo pH^+ de la disolución.
Los equilibrios referidos arriba tienen un potencial aplicativo impresionante. Vale citar tan solo como un ejemplo, el que la biodisponibilidad de un principio activo puede ser incrementada, si es que su estado de protonación se modifica bajo la presencia de otra especie (en la formulación comercial) que alterará en disolución el nivel de protonación del fármaco de interés.
Con base en lo anterior y como objetivo central del protocolo presente, se reproducirá en el laboratorio la formulación comercial de un analgésico en la modalidad efervescente,

y a partir del pH^+ de una preparación dada, determinar la distribución de especies del principio activo en la disolución.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- 1 juego de espátulas
- 1 juego de vasos graduados (50-250 mL)
- 1 matraz aforado ($V = 100$ mL)
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 soporte con base
- 2 pinzas (3 dedos)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 vidrio de reloj
- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 pHmetro (calibrado a pH^+=7.00, $\theta = 25.0°C$)
- 1 frasco lavador (Nalgene, capacidad ~ 0.5 L) para $H_2O(l)$[1]
- 1 garrafa con $H_2O(l)$[1] (~ 2 L)
- 2 recipientes ámbar (~ 0.5 L) para almacenaje de líquidos
- 1 ventilador-radiador
- 1 frasco con ácido cítrico (pureza elevada)
- 1 frasco con $NaHCO_3$ (pureza elevada)
- 1 frasco con ácido acetilsalicílico (pureza elevada)
- 1 sobre comercial con el principio activo en la modalidad de tableta efervescente (Alka-Seltzer efervescente)

B. Técnica

1. Cuantificar (por separado) las masas siguientes:
    a. 1.0000 g de ácido cítrico
    b. 1.9760 g de $NaHCO_3$
    c. 0.3240 g de ácido acetilsalicílico
2. Transferir dichas masas al interior de un vaso (capacidad ~ 250 mL).
3. Triturar y mezclar los tres sólidos.
4. Poco a poco y por etapas, agregar $H_2O(l)$[1]. En cada etapa, avanzar en la solubilización de los tres componentes.
5. Llevar la disolución a un volumen total de 100 mL.

[1]Desmineralizada, $\Omega^{-1}(T_{amb}) = 0.6\mu S$

6. Llevar la disolución a agitación magnética y $\theta = 25.0°C$.
7. Medir el pH^+ de la disolución.
8. Retirar la disolución y preservarla.
9. Repetir los pasos 2 a 8 para la tableta comercial.
10. Restituir el estado inicial de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. Termómetro-termistor

- marca: COMARK
- modelo: 300 LC
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$
- resolución: $0.1°C$
- calibrado de fábrica

II. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH^+
- con compensación automática de θ ($0°C - 100°C$)
- calibración a pH^+=7.00 (25.0°C)

B. Reactivos y disolventes

1. Ácido cítrico
   %m =99.9
   Sigma
2. $NaHCO_3$
   %m =99.9
   J.T. Baker
3. Ácido acetilsalicílico
   %m =99.9
   K. Erba

4. Producto comercial
   Nombre: Alka-Seltzer
   Tipo: efervescente
   Firma: Bayer
5. $H_2O(l)$ desmineralizada
   $\Omega^{-1}(23°C)= 0.6\mu S$
   fuente: laboratorio de los autores

C. Datos experimentales

I. De la formulación elaborada

(a) $V_T = 100$ mL
(b) $m_{\text{ácido cítrico}} = 1.0000$ g
(c) $m_{NaHCO_3} = 1.9760$ g
(d) $m_{\text{ácido acetilsalicílico}} = 0.3240$ g
(e) $\theta = 25.0°C$
(f) pH=7.12

II. De la formulación comercial

(a) $V_T =\simeq 100$ mL
(b) $m_{\text{ácido cítrico}} = 1.000$ g
(c) $m_{NaHCO_3} = 1.976$ g
(d) $m_{\text{ácido acetilsalicílico}} = 0.324$ g
(e) $\theta = 25.0°C$
(f) pH^+=7.12

Comentarios

En el experimento realizado se construyó la formulación de un analgésico comercial en la modalidad efervescente. La formulación elaborada fue llevada a disolución acuosa y a $\theta = 25.0°C$. El sistema de tres componentes ácido−base evolucionó a un estado de equilibrio químico caracterizado por un pH^+=7.12. El producto comercial (1 tableta) bajo disolución acuosa homóloga presentó el mismo valor de pH^+.
Un punto central en este apartado se relaciona con el conocimiento de la distribución de especies a dicho valor de pH^+. Para avanzar en este punto, es necesario conocer la conducta de cada componente. A continuación se presentan los equilibrios de disociación protónica de los tres componentes, así como los valores respectivos de las constantes de equilibrio.

A. Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, H_3L^0)

a) $H_3L^0 = H^+ + H_2L^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-3.13}$

b) $H_2L^- = H^+ + HL^{2-}$; $K^0_{a(2)} = 10^{-4.76}$

c) $HL^{2-} = H^+ + L^{3-}$; $K^0_{a(3)} = 10^{-6.40}$

B. H_2CO_3 (H_2L^0)

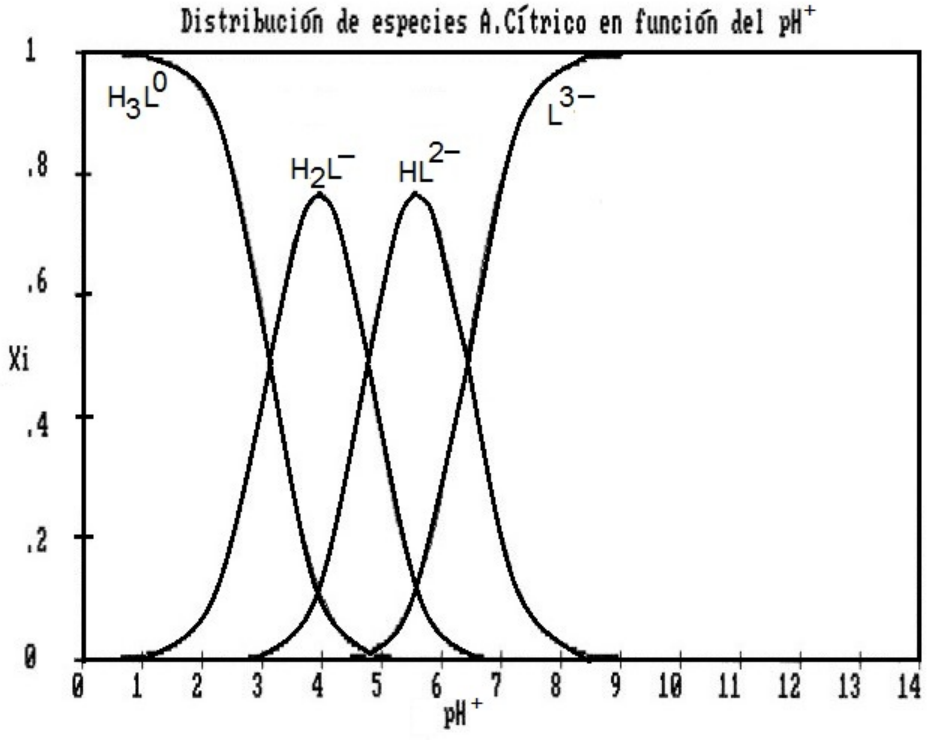
a) $H_2L^0 = H^+ + HL^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-6.35}$

b) $HL^- = H^+ + L^{2-}$; $K^0_{a(2)} = 10^{-10.33}$

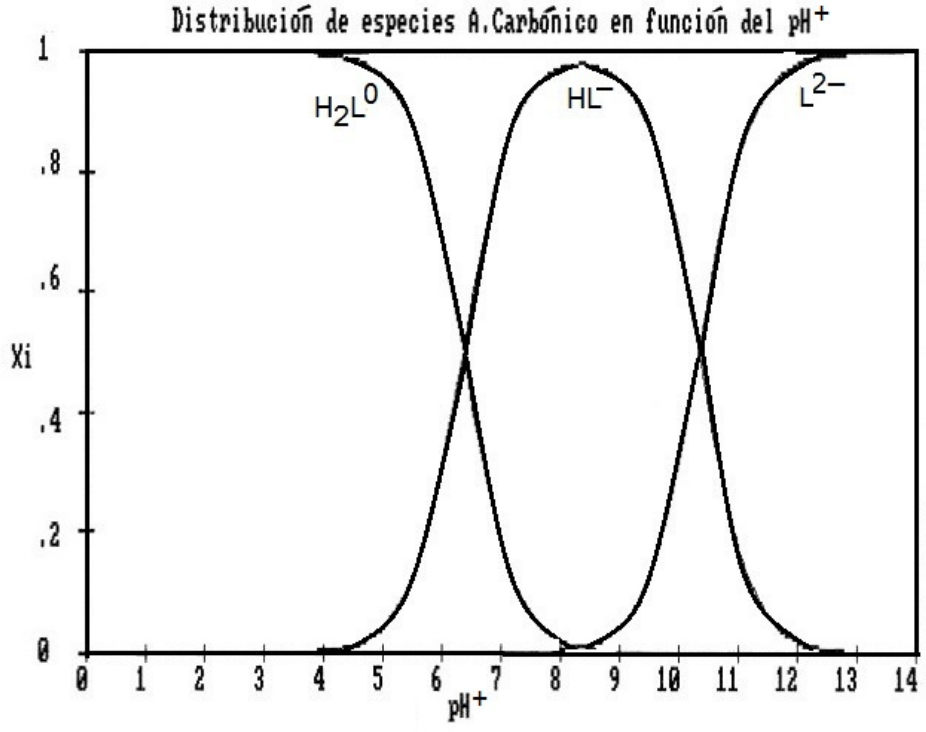
C. Ácido acetilsalicílico ($C_9H_8O_4$, HL^0)

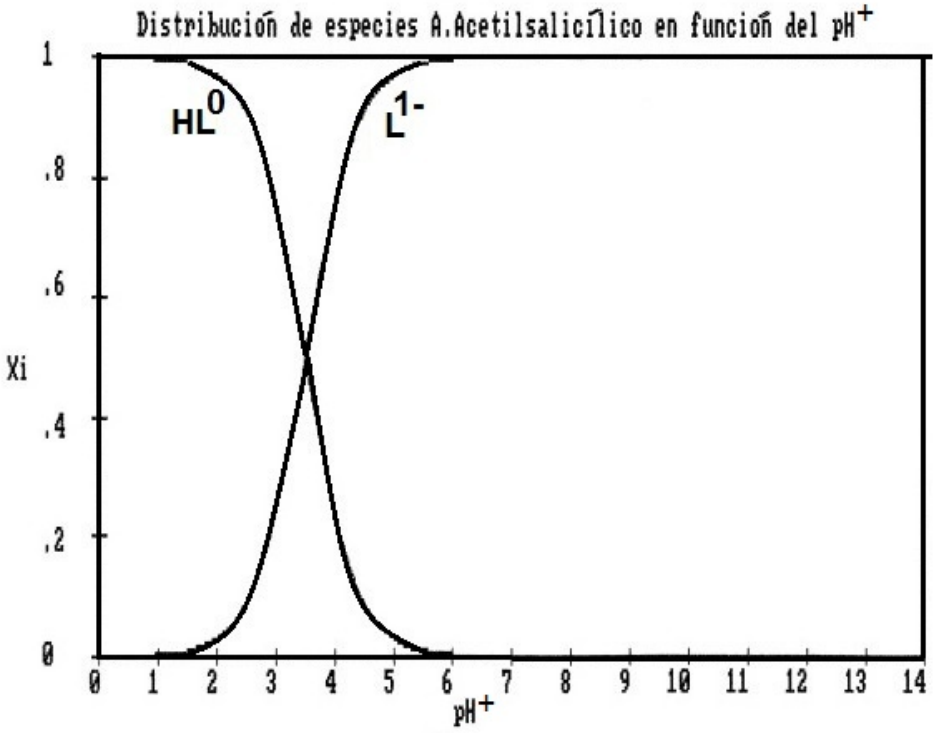
a) $HL^0 = H^+ + L^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-3.49}$

Estos equilibrios pueden ser tratados computacionalmente y representar los resultados en forma tabular y/o gráfica. Las tres gráficas siguientes[2] muestran la distribución de especies de cada componente en la modalidad de fracciones molares en función del pH^+ (las figuras son originales de la salida del programa):

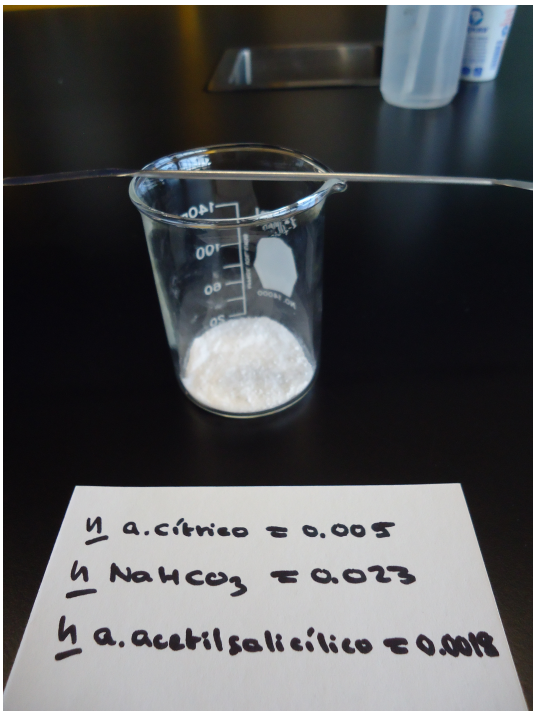


[2]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.

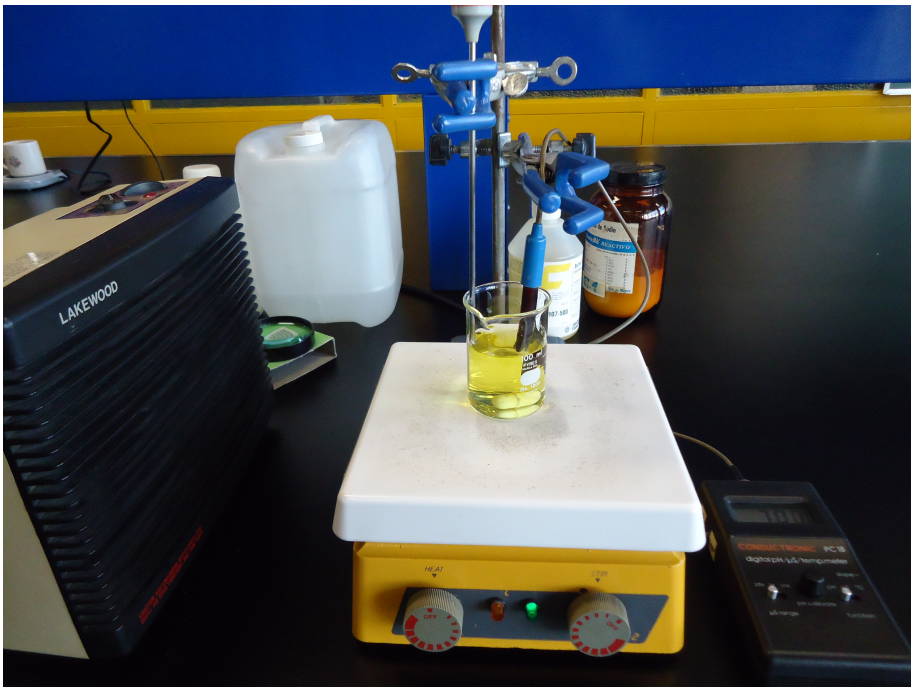

Distribución de especies A.Carbónico en función del pH+
1
.8
.6
.4
.2
0
Xi
H2L0
HL−
L2−
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH+


Distribución de especies A.Acetilsalicílico en función del pH+
1
.8
.6
.4
.2
0
Xi
HL0
L1-
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH+

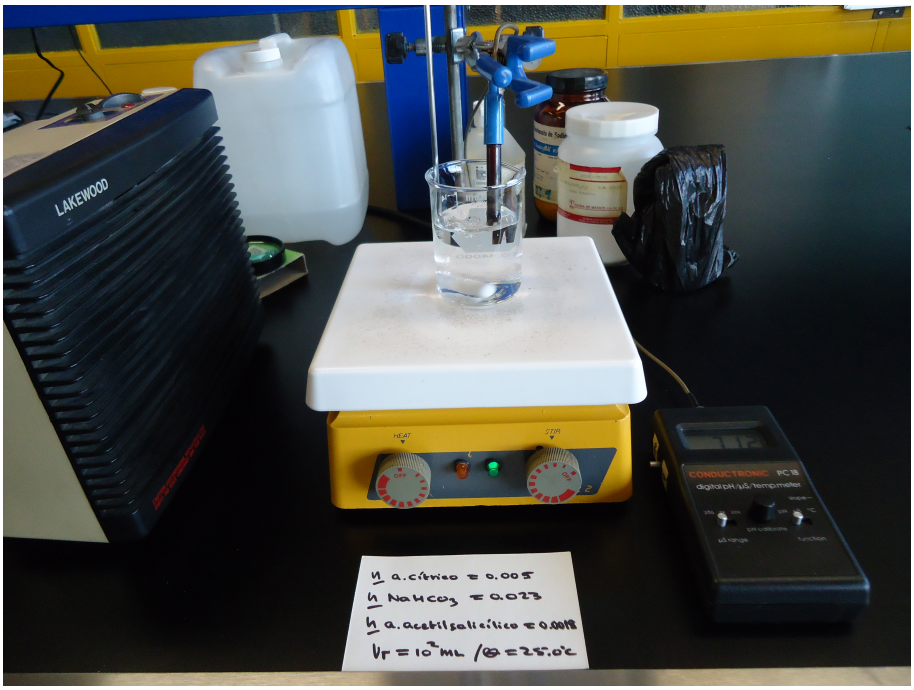
De interés central, es el conocimiento de la distribución de especies ácido conjugado−base conjugada, correspondientes al principio activo. Del análisis de la gráfica correspondiente, se deduce que al pH^+ de 7.12, la especie absoluta es la aniónica (en disolución, como acetilsalicilato de sodio). Lo mismo aplica a la disolución del producto comercial.
Otro aspecto de interés aquí, es el concerniente a la capacidad amortiguadora de pH^+ de la disolución bajo estudio. Del análisis de las gráficas se desprende que esta capacidad descansa principalmente en la especie HCO_3^- (en disolución, como bicarbonato de sodio), y en segundo lugar en la especie citrato^{3-} (como estado trisódico). Estas dos especies son las que otorgan a la disolución terapéutica su carácter de antiácido.
Con base en lo anterior, se puede afirmar que la formulación es ingeniosa: proporciona un principio activo soluble en medio acuoso que es además amortiguador de pH^+.
De esta manera, se puede concluir que con una infraestructura documental, computacional y experimental accesible, es factible realizar ciertas aproximaciones puntuales a la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, con énfasis especial en los equilibrios competitivos ligante−protón en disolución acuosa. De interés particular en este protocolo ha sido observar el balance de estas interacciones, y su reflejo tanto en la biodisponibilidad de un principio activo como en el carácter amortiguador del pH^+ de su disolución. En este sentido, el empleo del sistema ácido cítrico−$NaHCO_3$−ácido acetilsalicílico ha sido una experiencia pedagógica significativa.
Como colofón, en las fotografías anexas se muestran aspectos del experimento realizado en el protocolo presente.



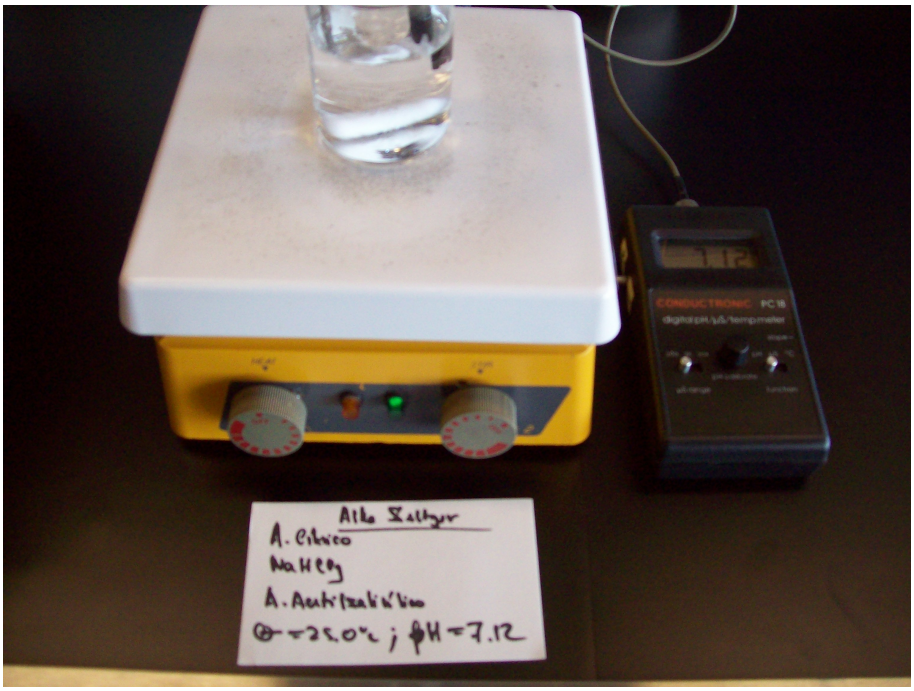
Formulación elaborada en el laboratorio



Calibración del pH^+ neutro



Disolución obtenida y su pH^+



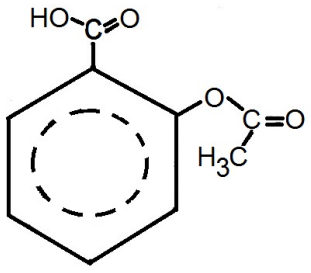
Disolución del producto comercial y el pH^+ respectivo

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 28. Equilibrios químicos en fase heterogénea: el sistema ácido cítrico − $NaHCO_3$ − ácido acetilsalicílico. Parte II. Establecimiento de equilibrios heterogéneos ante el pH^+ y aislamiento del principio activo ácido acetilsalicílico

Antecedentes

En cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es dado elegir algunos esquemas simplificados de reacciones químicas, sobre todo en fase gas, para así establecer ciertas definiciones en torno a la condición del equilibrio químico, y también realizar la caracterización termodinámica (clásica) en torno a la condición denominada Equilibrio Químico. Como parte de dicha caracterización y particularmente bajo condiciones isobáricas, se establece la relación entre la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio químico, así como su dependencia ante la temperatura. Forma parte también del análisis introductorio la caracterización del estado límite denominado ideal, así como de la desviación a esta referencia. Se desarrollan así las expresiones para la constante de equilibrio químico. Todos los capítulos anteriores (y otros más aquí no referidos) tienen como denominador común el empleo de equilibrios en fase homogénea. Salvo tal vez excepciones, los equilibrios heterogéneos son transferidos a otras ramas del conocimiento científico, perdiéndose así el carácter global del equilibrio químico y su esencia, que es Fisicoquímica.
En contraposición a lo anterior, los autores consideran importante mostrar ejemplos que tienen que ver con el carácter general de equilibrio; así tendrá el lector la posibilidad de tener una perspectiva más amplia sobre este campo.
Por tanto, formulemos ciertas ideas en torno a un ejemplo de equilibrios químicos, que ante el pH^+ en medio acuoso pueden darse ya en fase homogénea, ya en heterogénea. En este problema, como se comprenderá, participan equilibrios de disociación protónica de especies químicas, así como de solubilidad de ellas.
Consideremos un ejemplo concreto, el de un ácido carboxílico que se emplea como analgésico, y que se llama ácido acetilsalicílico. La representación de su estructura molecular es la siguiente:



Este ácido posee un grupo carboxílico susceptible de participar en un equilibrio de disociación protónica, esquematizado a continuación:

$$\mathrm{HL}^{0}_{(\mathrm{ac})} \rightleftharpoons \mathrm{H}^{+}_{(\mathrm{ac})} + \mathrm{L}^{1-}_{(\mathrm{ac})}; \quad K^{0}_{a} = 10^{-3.49}$$

Del valor de la constante de disociación protónica se desprende que a valores de pH^{+} por encima de 3.49, predominará la forma aniónica; por debajo de este valor, la neutra. Ambas formas son de solubilidades notablemente diferentes: en $\mathrm{H_2O(l)}$, la neutra es poco soluble, pero la aniónica es notablemente soluble. Así, ante cambios de pH^{+}, se puede disolver o precipitar el compuesto.
Empleando estas ideas y como objetivo central del protocolo presente, se utilizará una formulación comercial (que contiene como principio activo al ácido acetilsalicílico y dos especies más como coadyuvantes), y ante valores diferentes de pH^{+} se determinará la distribución de especies; ello posibilitará el aislamiento y purificación del principio activo como ácido libre.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 juego de vasos graduados (50-250 mL)
- 1 matraz aforado (100 mL)
- 1 probeta graduada (250 mL)
- 1 juego de espátulas
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 soporte con base
- 2 pinzas (3 dedos)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 ventilador-radiador
- 1 juego de pipetas graduadas (1.0-10.0 mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 vidrio de reloj
- 1 pHmetro (calibrado respectivamente a valores de pH^{+}=7.00 y 1.00, $\theta = 25.0°\mathrm{C}$)
- 1 termómetro-termistor (calibrado)
- 1 embudo de filtración (porcelana, $\phi_{plato} \sim 4$ cm)
- 1 tramo para manguera para vacío
- 1 frasco lavador (Nalgene, capacidad ~ 0.5 L) para $\mathrm{H_2O(l)}$[1]
- 1 garrafa (Nalgene) con $\mathrm{H_2O(l)}$[1] (~ 2 L)
- 1 matraz para filtración a vacío (capacidad ~ 250 mL)
- 1 adaptador matraz-embudo
- 1 círculo de papel filtro Whatman No. 1 ($\phi \sim 12.5$ cm))

[1]Desmineralizada, $\Omega^{-1}(T_{4\mathrm{amb}}) = 0.6\mu\mathrm{S}$

- 1 tijeras de escritorio
- 1 vial de vidrio ámbar (capacidad de ~ 20 mL) con tapa
- 5 tabletas del producto comercial Aspirina efervescente (0.5 g/tableta de ácido acetilsalicílico)
- 1 frasco lavador con $(CH_3)_2CO(l)$
- 1 frasco con HCl concentrado (pureza conocida)

B. Técnica

1. Lentamente y por etapas, disolver cinco tabletas del producto comercial en ~ 50 mL de $H_2O(l)$[1].
2. Llevar la disolución a un volumen total de 100 mL.
3. Llevar la disolución resultante a agitación magnética ininterrumpida y $\theta = 25.0°C$.
4. Determinar el pH^+ de dicha disolución. Constatar el carácter homogéneo del líquido.
5. Lentamente y por etapas, incorporar gotas de HCl concentrado, y abatir finalmente el pH^+ al valor ~ 0.5. Corroborar su estabilidad ante el tiempo. Constatar el carácter heterogéneo del sistema.
6. Llevar la suspensión a filtración. Lavar el sólido aislado con $H_2O(l)$[1] y finalmente con $(CH_3)_2CO(l)$.
7. Llevar el sólido a secado (θ ambiental y oscuridad).
8. Envasarlo en un vial oscuro.
9. Restituir el estado inicial de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación y equipo

I. Termómetro-termistor

- marca: COMARK
- modelo: 300 LC
- rango: $(-40.0°C) - (+150.0°C)$
- resolución: $0.1°C$
- calibrado de fábrica

II. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$

- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH$^+$
- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a pH$^+$=7.00 y 01.00 (25.0°C)

B. Reactivos y disolventes

1. Sistema acido cítrico−$NaHCO_3$−ácido acetilsalicílico
   marca: Aspirina efervescente
   presentación: tabletas (0.5 g de principio activo/tableta)
   firma: Bayer
2. HCl concentrado
   %m =37.0
   J.T. Baker
3. H_2O(l) desmineralizada
   Ω^{-1}(23°C)= 0.6μS
   fuente: laboratorio de los autores
4. $(CH_3)_2CO$
   %m =99.9
   J.T. Baker

C. Datos experimentales

I. De la disolución inicial

(a) $V_T = 100$ mL
(b) $m_{\text{ácido acetilsalicílico}} = 2.5$ g
(c) $\theta = 25.0$°C
(d) pH$^+$=7.00
(e) Observación: disolución incolora

II. De la suspensión final

(a) $V_T =\simeq 110$ mL
(b) $\theta = 25.0$°C
(c) pH$^+$=0.50
(d) observación: suspensión blanca

III. Del producto aislado y purificado

(a) Sólido blanco
(b) Se identifica (al paladar) con ácido acetilsalicílico RA (ver Comentarios)

Comentarios

En el experimento realizado se construyó en una primera etapa, una disolución acuosa que a $\theta = 25.0°C$ presentó un valor de pH^+=7.00. En una segunda etapa, y a $\theta = 25.0°C$ y pH^+=0.50, presentó ahora un carácter heterogéneo. De esta última fue aislado el principio activo contenido en la elaboración de la disolución inicial. Un punto central aquí es el análisis de los equilibrios químicos que se presentan en cada etapa, o estado del sistema. Para ello, es necesario primeramente conocer la conducta ácido−base de cada uno de los componentes de la formulación comercial. Esta preparación contiene tres componentes: ácido cítrico, $NaHCO_3$ y ácido acetilsalicílico. A continuación se esquematizan los equilibrios químicos de disociación protónica (en medio acuoso) de estos compuestos, así como su caracterización en términos del parámetro constante de disociación protónica (K_a^0, condiciones estándar).

A. Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, H_3L^0)

   a) $H_3L^0 = H^+ + H_2L^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-3.13}$

   b) $H_2L^- = H^+ + HL^{2-}$; $K^0_{a(2)} = 10^{-4.76}$

   c) $HL^{2-} = H^+ + L^{3-}$; $K^0_{a(3)} = 10^{-6.40}$

B. H_2CO_3 (H_2L^0)

   a) $H_2L^0 = H^+ + HL^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-6.35}$

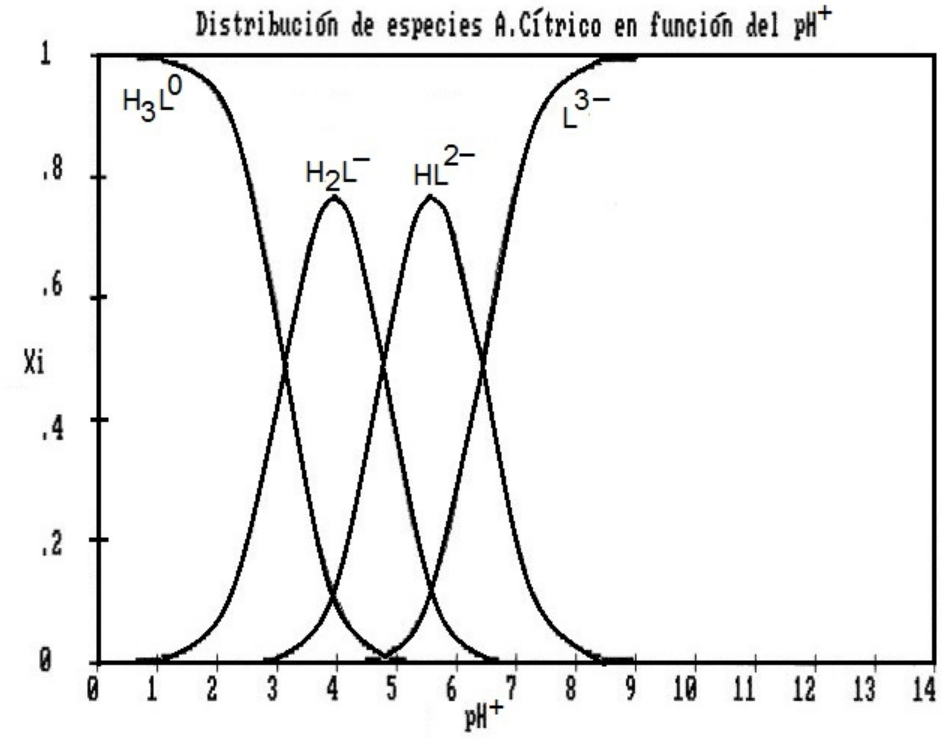
   b) $HL^- = H^+ + L^{2-}$; $K^0_{a(2)} = 10^{-10.33}$

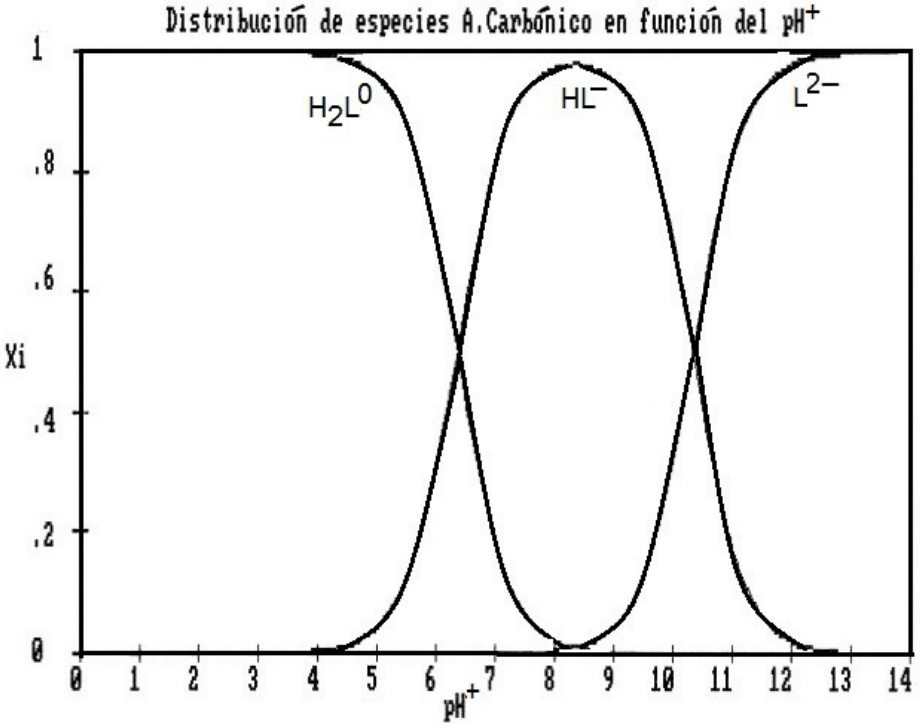
C. Ácido acetilsalicílico ($C_9H_8O_4$, HL^0)

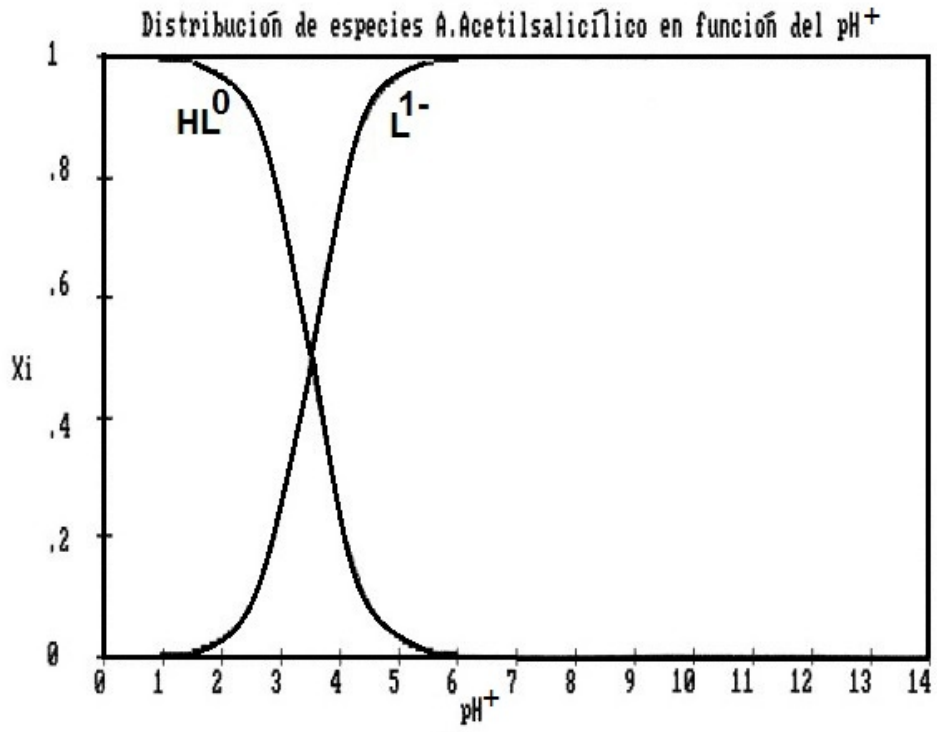
   a) $HL^0 = H^+ + L^-$; $K^0_{a(1)} = 10^{-3.49}$

Ahora, cada uno de los esquemas puede ser tratado algebraicamente; la solución de los sistemas respectivos de ecuaciones proporciona información referente a la conducta de las especies ante la variable independiente pH^+. Las tres gráficas siguientes (originales de la salida del programa)[2] proporcionan la distribución de especies como fracción molar, x_i ante el pH^+. Ahora, se debe comprender que cuando estos tres componentes entran en disolución, se establecen reacciones de competencia ligante−protón entre ellos. El estado de equilibrio inicial (pH^+=7.00, $\theta = 25.0°C$) estará caracterizado por las relaciones molares de los tres componentes, y por las estabilidades termodinámicas ligante−protón.

[2]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.


Distribución de especies A.Cítrico en función del pH+
1
.8
.6
Xi
.4
.2
0
H3L0
H2L−
HL2−
L3−
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH+


Distribución de especies A.Carbónico en función del pH+
1
.8
.6
Xi
.4
.2
0
H2L0
HL−
L2−
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH+

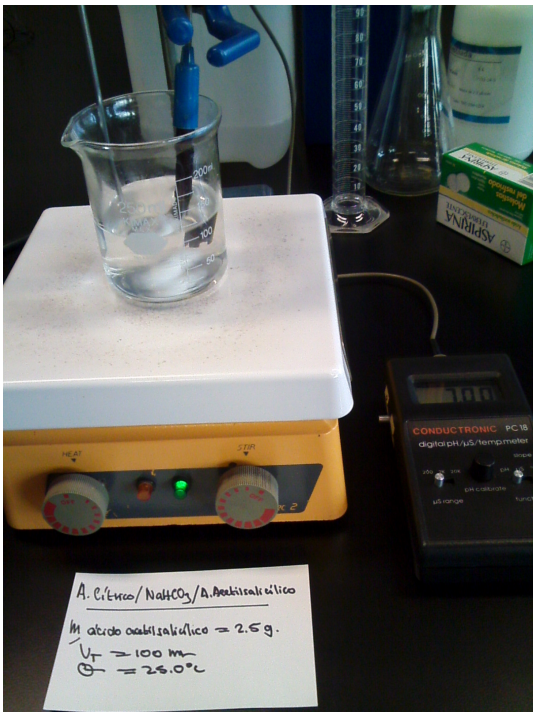


Del análisis de las tres gráficas se desprende que el principio activo se encuentra en disolución, como acetilsalicilato de sodio. Las especies amortiguadoras de pH^+ ácido cítrico y H_2CO_3 se encuentra respectivamente como los pares: $\underline{\text{citrato}^{3-}}/\text{citrato}^{2-}$ y $\underline{HCO_3^-}/H_2CO_3$ (el subrayado denota especie predominante). De esta manera, la disolución inicial es una preparación antiácida y analgésica, con el principio activo en forma biodisponible (soluble).

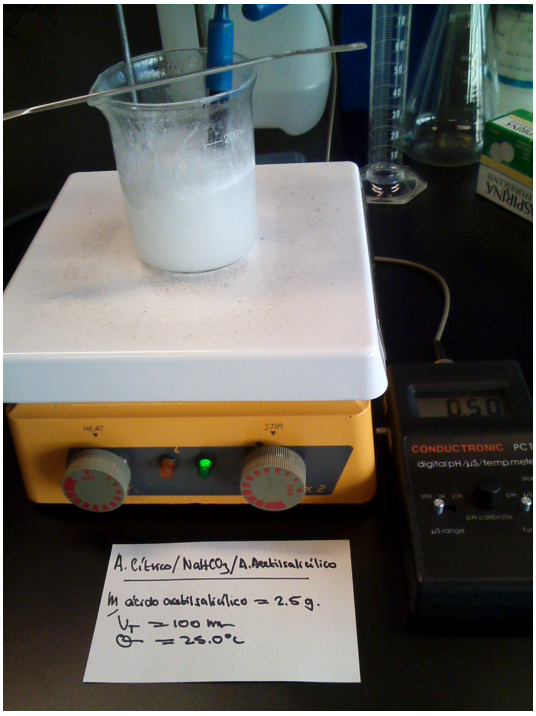
En una segunda etapa, el sistema tripartita fue llevado al pH^+=0.50. Macroscópicamente, el equilibrio resultante es heterogéneo. ¿Qué aporta la heterogeneidad? Al pH^+ referido, tanto el ácido cítrico como el H_2CO_3 son solubles en H_2O. Se desprende por tanto, que la heterogeneidad señalada corresponde a un equilibrio de fases (s) $\rightleftharpoons$ (l) para el ácido acetilsalicílico en su forma de ácido libre (HL^0). Lo anterior posibilita la separación y purificación del ácido libre. De esta manera, el conocimiento de las interacciones ligante−protón ha permitido analizar los dos estados de equilibrio establecidos en el experimento y sus implicaciones terapéuticas.

Con base en lo expuesto anteriormente, se puede concluir que con una infraestructura documental, computacional y experimental accesible, es factible explorar ciertos aspectos de la Fisicoquímica del Equilibrio, con énfasis especial en los equilibrios heterogéneos y su participación en la estabilización, aislamiento y purificación de un compuesto químico dado. Aquí, la participación del sistema ácido cítrico−$NaHCO_3$−ácido acetilsalicílico ha sido un ejemplo representativo.

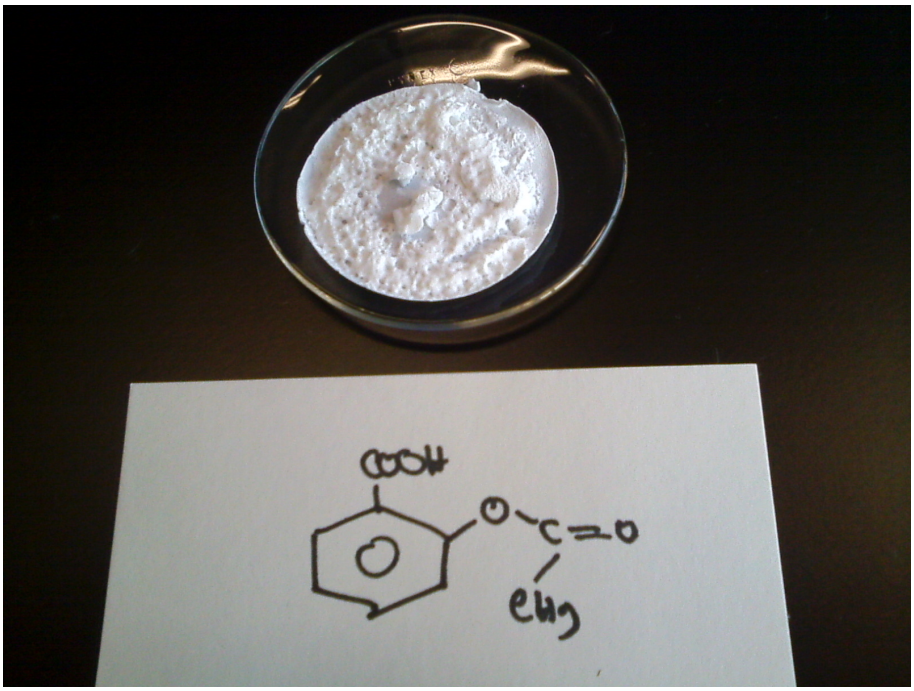
Como colofón, en las fotografías anexas se muestran aspectos del experimento realizado en el protocolo presente.



Equilibrio químico inicial (primera etapa), pH^{+}=7.00



Equilibrio químico final (segunda etapa), pH^{+}=0.50



Producto aislado y purificado

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 29. Computacional. Equilibrios ligante-protón en disolución acuosa y el sistema $H_3BO_3^0$ – $H_2BO_3^-$. Parte I.

Antecedentes

En cursos introductorios convencionales referentes al tema Equilibrio Químico, es dado elegir ciertos esquemas de equilibrios químicos sencillos para así establecer ciertas definiciones, realizar caracterizaciones y desarrollar el álgebra necesaria para obtener relaciones cuantitativas entre algunos parámetros termodinámicos y la composición química de sistemas en el estado de equilibrio químico. En estos estudios, es común abordar tópicos tales como los efectos de T y/o P sobre el equilibrio químico. Mucho menos común es el estudio del efecto de la no idealidad sobre las concentraciones efectivas, del efecto del ambiente iónico (por ejemplo, la fuerza iónica) sobre parámetros termodinámicos, o sobre coeficientes de actividad de especies en disolución acuosa.
Los autores consideran que este último tipo de tópicos son esenciales a exponer en un primer contacto con la Fisicoquímica del Equilibrio Químico. En tazón de lo anterior, elegiremos como modelo a una categoría de equilibrios químicos, como es la de los equilibrios químicos de disociación protónica en medio acuoso. A continuación se hará la presentación y discusión correspondiente a los resultados obtenidos.
Sea el equilibrio químico de disociación protónica de un ácido monoprótico en H_2O:

$$HL^0_{(ac)} \rightleftharpoons H^+_{(ac)} + L^-_{(ac)}$$

Para dicho equilibrio, la constante de equilibrio (termodinámico) es:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{L^-}}{a_{HL^0}} \tag{1}$$

$$\therefore K_a = \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \tag{2}$$

$$\therefore -\log K_a = -\log\left(\gamma_{H^+}[H^+]\right) - \log\left(\frac{\gamma_{L^-}[L^-]}{\gamma_{HL^0}[HL^0]}\right) \tag{3}$$

bajo condiciones de idealidad, se tiene que:

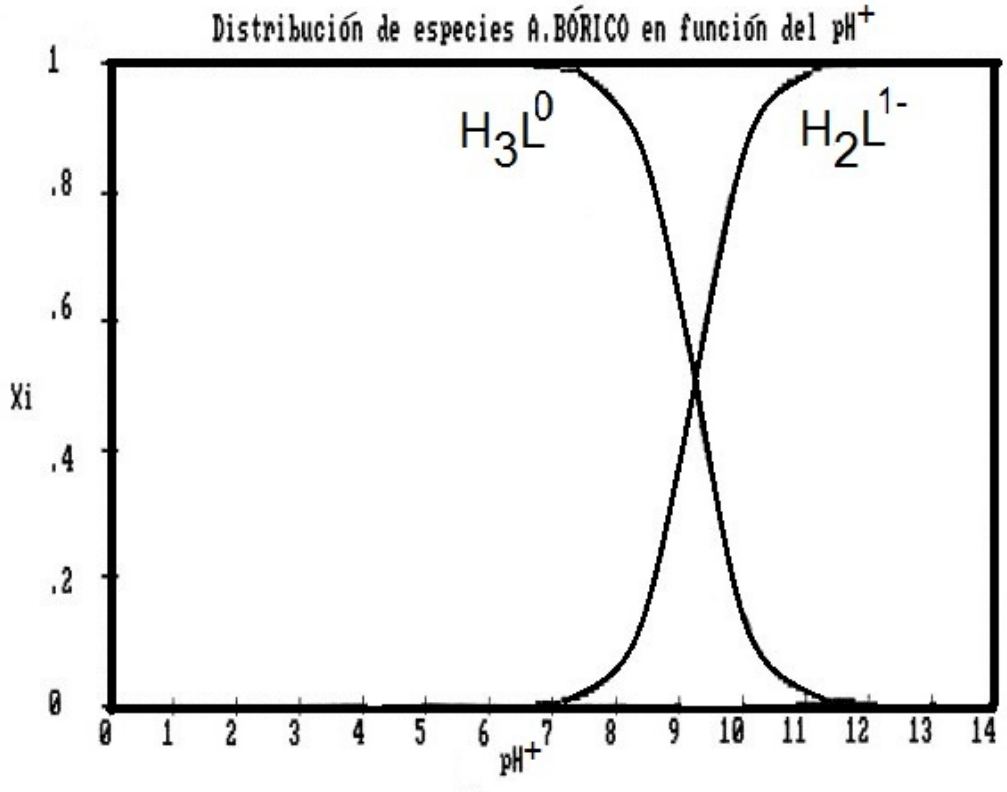
$$pK_a = pH^+ - \log\frac{[L^-]}{[HL^0]} \tag{4}$$

Con la ecuación (4) y las condiciones siguientes:

$$[L]_T = [L^-] + [HL^0]$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{[i]}{[i]_T}$$

se puede generar la información de la conducta de x_i en función del pH^+, para un valor particular de K_a^0.
Estos fundamentos se aplicarán aquí al caso del H_3BO_3, para el cual $pK_a = 10^{-9.23}$ ($\theta = 25.0°C$, $\mu_T = 0.0$ M). Para este sistema, el tratamiento computacional[1] arrojó la información que se presenta en la gráfica y tabla siguientes (originales de la salida del programa):



[1]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.

Distribución de especies predominantes
A.BÓRICO en función del pH^+
K1 = 1E-9.229999

pH^+	H L	L	SUMA
0	1	5.888446E-10	1
.1	1	7.413115E-10	1
.2	1	9.332558E-10	1
.3	1	1.1749E-09	1
.4	1	1.479111E-09	1
.5	1	1.86209E-09	1
.6	1	2.344233E-09	1
.700	1	2.951214E-09	1
.800	1	3.715359E-09	1
.900	1	4.67736E-09	1
1	1	5.888448E-09	1
1.1	1	7.413117E-09	1
1.2	1	9.332561E-09	1
1.3	1	1.1749E-08	1
1.4	1	1.479112E-08	1
1.5	1	1.862091E-08	1
1.6	1	2.344234E-08	1
1.7	1	2.951216E-08	1
1.8	1	3.71536E-08	1
1.9	.9999999	4.677361E-08	1
2	.9999999	5.888449E-08	.999
2.1	.9999999	7.413115E-08	.999
2.2	.9999999	9.332557E-08	1
2.3	.9999999	1.174899E-07	1
2.4	.9999999	1.47911E-07	1
2.5	.9999998	1.862088E-07	.999
2.6	.9999997	2.34423E-07	.999
2.7	.9999996	2.951211E-07	.999
2.8	.9999996	3.715351E-07	1
2.9	.9999995	4.677351E-07	1
2.99	.9999994	5.888434E-07	1
3.09	.9999993	7.413096E-07	1
3.19	.9999991	9.332531E-07	1
3.29	.9999989	1.174895E-06	1
3.39	.9999985	1.479105E-06	1
3.49	.9999981	1.86208E-06	1
3.59	.9999977	2.344222E-06	1
3.69	.9999971	2.951196E-06	1
3.79	.9999963	3.715331E-06	1
3.89	.9999954	4.677323E-06	1
3.99	.9999941	5.888387E-06	1
4.09	.9999926	7.413031E-06	1
4.19	.9999906	9.332432E-06	1
4.29	.9999882	1.174881E-05	1
4.39	.9999852	1.479083E-05	1
4.49	.9999813	1.862046E-05	.999
4.59	.9999765	2.344166E-05	.999
4.69	.9999704	2.951113E-05	.999

Distribución de especies predominantes
A.BÓRICO en función del pH^+

pH^+	H L	L	SUMA
4.79	.9999628	3.715202E-05	.999
4.89	.9999532	4.677112E-05	1
4.99	.9999412	5.888067E-05	1
5.09	.9999259	7.412528E-05	1
5.19	.9999067	9.33163E-05	1
5.29	.9998825	1.174755E-04	1
5.39	.9998521	1.478882E-04	1
5.49	.9998138	1.861729E-04	.999
5.59	.9997656	2.343666E-04	1
5.69	.9997049	2.950324E-04	1
5.79	.9996286	3.71395E-04	.999
5.89	.9995324	4.675138E-04	1
5.99	.9994114	5.884932E-04	.999
6.09	.9992592	7.407565E-04	1
6.19	.9990676	9.323788E-04	1
6.29	.9988265	1.173511E-03	1
6.39	.9985231	1.476913E-03	1
6.49	.9981414	1.858613E-03	1
6.59	.9976613	2.33873E-03	1
6.69	.9970575	2.942502E-03	1
6.79	.9962984	3.701567E-03	1
6.89	.9953445	4.655537E-03	1
6.99	.9941461	5.853919E-03	.999
7.09	.9926414	7.358497E-03	.999
7.19	.9907538	9.246161E-03	.999
7.29	.9883876	1.161243E-02	1
7.39	.9854246	1.457537E-02	1
7.49	.9817198	1.828029E-02	1
7.59	.9770949	2.290512E-02	1
7.69	.9713342	2.866584E-02	1
7.79	.9641778	3.582224E-02	1
7.89	.9553169	4.468304E-02	1
7.99	.9443906	5.560933E-02	1
8.09	.9309859	6.901413E-02	1
8.19	.9146414	8.535858E-02	1
8.29	.8948636	.1051364	1
8.39	.8711487	.1288513	1
8.49	.8430229	.1569771	1
8.59	.8100963	.1899038	1
8.69	.7721296	.2278704	1
8.79	.729111	.2708891	1
8.89	.6813229	.3186772	1
8.99	.6293895	.3706105	1
9.09	.5742805	.4257196	1
9.19	.5172627	.4827373	1
9.29	.4597919	.5402082	1
9.39	.4033708	.5966292	1
9.5	.349395	.6506051	1
9.60	.2990222	.7009779	1

Distribución de especies predominantes
A.BÓRICO en función del pH^+

pH^+	H L	L	SUMA
9.70	.2530863	.7469137	1
9.80	.2120728	.7879273	1
9.90	.1761378	.8238623	1
10	.1517	.8548299	1
10.1	.1188614	.8811386	1
10.2	9.678097E-02	.9032191	1
10.3	7.843723E-02	.9215628	1
10.4	6.332625E-02	.9366737	.999
10.5	5.096567E-02	.9490343	1
10.6	4.091226E-02	.9590878	1
10.7	3.277356E-02	.9672264	1
10.8	2.620959E-02	.9737904	1
10.9	2.093182E-02	.9790682	1
11.0	.0166986	.9833014	1
11.1	1.330989E-02	.9866901	.999
11.2	1.060142E-02	.9893986	1
11.3	8.439398E-03	.9915606	1
11.4	6.715314E-03	.9932848	1
11.5	5.341531E-03	.9946584	.999
11.6	4.247589E-03	.9957524	1
11.7	3.376933E-03	.9966231	1
11.8	2.684253E-03	.9973158	1
11.9	2.133352E-03	.9978667	1
12.0	1.695327E-03	.9983047	1
12.1	1.347114E-03	.9986529	1
12.2	1.070345E-03	.9989297	1
12.3	8.503934E-04	.9991496	1
12.4	6.756084E-04	.9993244	1
12.5	5.367285E-04	.9994632	.999
12.6	4.26385E-04	.9995736	1
12.7	3.387196E-04	.9996613	1
12.8	2.690728E-04	.9997309	1
12.9	2.137436E-04	.9997862	1
13.0	1.697902E-04	.9998302	1
13.1	1.348736E-04	.9998651	1
13.2	1.07137E-04	.9998928	.999
13.3	8.510346E-05	.9999149	1
13.4	6.760133E-05	.9999324	1
13.5	5.369829E-05	.9999463	1
13.6	4.265459E-05	.9999574	1
13.7	3.388198E-05	.9999661	1
13.8	2.691356E-05	.9999731	1
13.9	2.137834E-05	.9999786	1
14.0	1.698151E-05	.999983	1

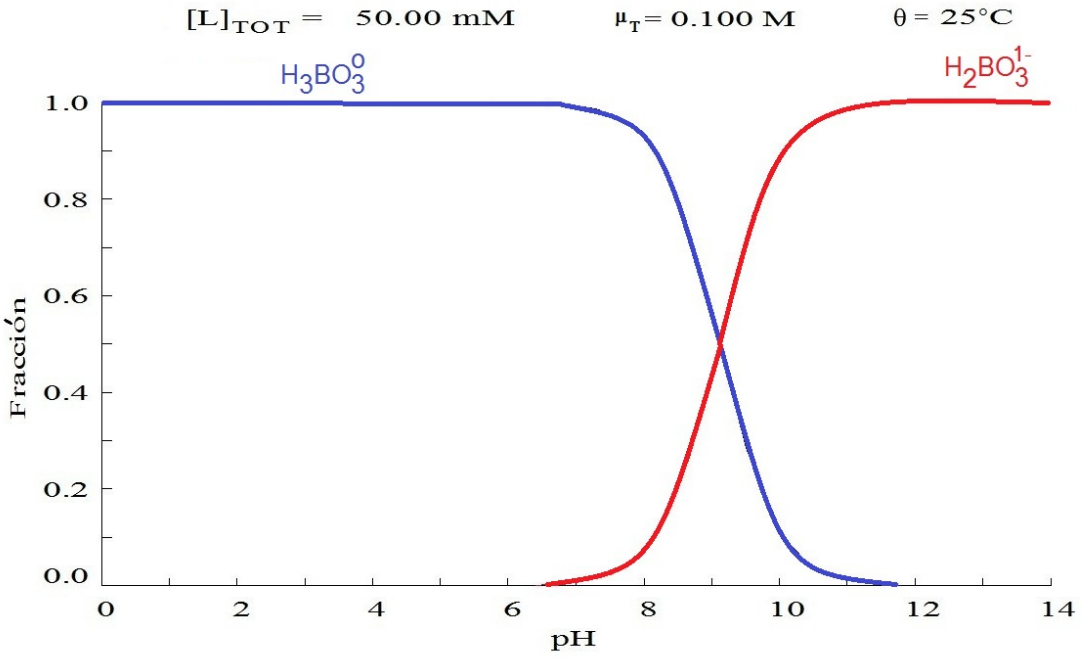
De la información anterior, se desprende que para cuando $[L]^-/[L]_T=[HL]^0/[HL]_T=x_L^- = x_{HL^0} = 0.5$, se tiene que $pK_a^0=pH^+=9.23$, lo cual es congruente con lo predicho por la ecuación (4).

Un segundo aspecto de interés en este protocolo, es el referente al efecto de las desviaciones a la idealidad, y de la fuerza iónica, sobre parámetros tales como K_a y γ_i. Para

ello, retomemos la ecuación (3), que para las condiciones señaladas, se puede escribir como:

$$\mathrm{pK}_a^0 = \mathrm{pH}^+ - \log\left\{\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]}\right\} - \log\left\{\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right\} \tag{5}$$

Los valores de γ_i en (5) son dependientes de la fuerza iónica (μ_T) en el sistema. Por tanto, también es posible generar la información sobre la conducta de x_i en función de pH^+, para una $[\mathrm{L}]_T$ y μ_T dadas. De nuevo, y para el sistema $\mathrm{H_3BO_3^0}-\mathrm{H_2BO_3^{1-}}$, a $\theta = 25.0°\mathrm{C}$, $[\mathrm{L}]_T = 0.05$ M y $\mu_T = 0.1$ M, el tratamiento computacional[2] arrojó la información que se presenta en la modalidad $x_i-\mathrm{pH}^+$ en la gráfica siguiente:



Los dos procesos computacionales realizados muestran por tanto el efecto dramático que tienen las condiciones del sistema ácido−base, sobre el valor de la $K_a(=10^{-\mathrm{pK}_a})$ asociada a un equilibrio químico de disociación protónica en medio acuoso.
En relación a lo expuesto en este segundo proceso, un punto obligado en el análisis, es el referente a los valores que toman los coeficientes de actividad γ_i a estas últimas condiciones ($\mu_T = 0.1$ M). Cuando $[\mathrm{L}]^-/[\mathrm{HL}]^0$=1.0, se tiene que pH^+=pK_a, y la ecuación (5) queda como:

$$\mathrm{pK}^0_{a(\mu_T=0.0\mathrm{M})} = \mathrm{pK}_{a(\mu_T>0.0\mathrm{M})} - \log\left\{\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right\} \tag{6}$$

[2]I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

De esta forma, conociendo $\mathrm{pK}^0_{a(\mu=0.0\mathrm{M})}(= 9.23)$ y $\mathrm{pK}_{a(\mu=0.1\mathrm{M})}(= 9.13)$, se puede calcular el cociente de coeficientes de actividad, es decir:

$$9.23 = 9.13 - \log\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right)$$

$$\left(\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}}\right) = \left(\frac{\gamma_{\mathrm{H_2BO_3}^{1-}}}{\gamma_{\mathrm{H_3BO_3}^0}}\right) = 10^{-0.1} = 0.794$$

Por otro lado, γ_{L^-} se puede calcular a través de modelos iónicos en disolución acuosa. A continuación se empelará una de las aproximaciones reportadas[3] en la literatura particular:

$$\log\,\gamma_i = -\frac{z_i^2 A\sqrt{\mu}_T}{(1 + B\sqrt{\mu}_T)} - \log\,(1 + 0.018\mu_T) + b\mu_T$$

$$\therefore \log\,\gamma_{\mathrm{L}^{1-}} = -\frac{(-1)^2(0.509)\sqrt{0.1}}{(1 + (1.22)\sqrt{0.1})} - \log\,(1 + 0.018(0.1)) + (0.064)(0.1) = -0.1105$$

$$\therefore \gamma_{\mathrm{H_2BO_3}^{1-}}(\mathrm{H_2O}, \theta = 25.0^{\circ}\mathrm{C}, \mu_T = 0.1\ \mathrm{M}) = 0.775$$

El valor aquí obtenido para $\gamma_{\mathrm{H_2BO_3}^{1-}}$ permite obtener por tanto el asociado a $\gamma_{\mathrm{H_3BO_3}^0}$:

$$\left(\frac{\gamma_{\mathrm{H_2BO_3}^{1-}}}{\gamma_{\mathrm{H_3BO_3}^0}}\right) = 0.794$$

$$\gamma_{\mathrm{H_3BO_3}^0} = \frac{(0.775)}{(0.794)} = 0.976$$

Del desarrollo computacional presente, se puede afirmar que con base en la infraestructura pertinente es factible revisar varios aspectos de la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, en particular la relacionada a equilibrios ligante−protón en disolución acuosa. Destaca aquí el análisis (en una primera aproximación) referente al efecto que tiene la fuerza iónica tanto sobre la constante de equilibrio químico de disociación protónica, como sobre los valores de los coeficientes de actividad de las especies ácido conjugado−base conjugada. Lo anterior, para los autores, representa una enseñanza necesaria.
En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

[3]E.H. Oelkers & H.C. Helgeson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 727 (1990)

Experimento 30. Equilibrios químicos ligante−protón en disolución acuosa y el sistema $H_3BO_3^0$ − $H_2BO_3^{1-}$. Parte II

Antecedentes

El equilibrio químico de disociación protónica de un ácido monoprótico débil en H_2O, se puede representar así:

$$HL^0_{(ac)} \rightleftharpoons H^+_{(ac)} + L^-_{(ac)}$$

La constante (termodinámica) de equilibrio químico, es igual a:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{L^-}}{a_{HL^0}} \tag{1}$$

La ecuación (2) se puede expresar como

$$K_a = \frac{(\gamma_{H^+}[H^+])(\gamma_{L^-}[L^-])}{(\gamma_{HL^0}[HL^0])} \tag{2}$$

que tiene la expresión equivalente:

$$pK^0_a = pH^+ - \log \frac{[L^-]}{[HL^0]} - \log \frac{\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL^0}} \tag{3}$$

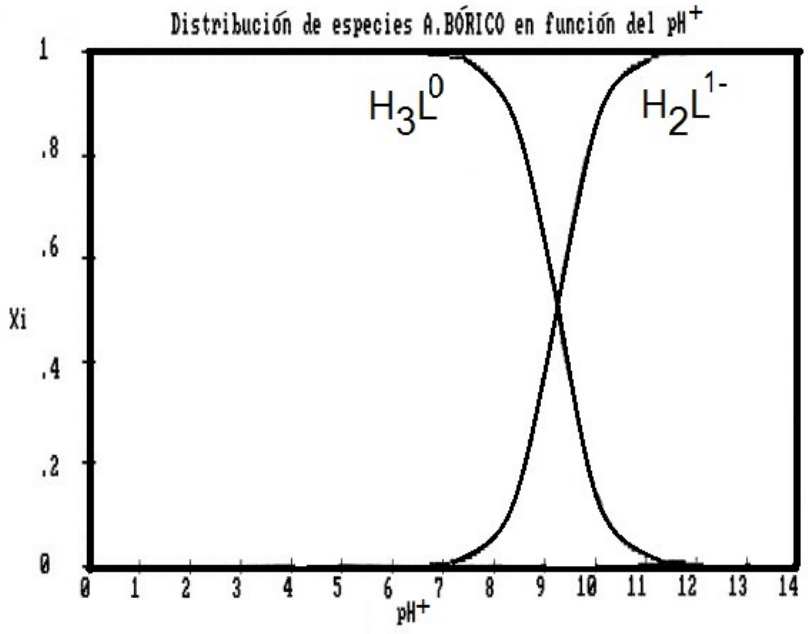
Para condiciones de idealidad, (4) es igual a:

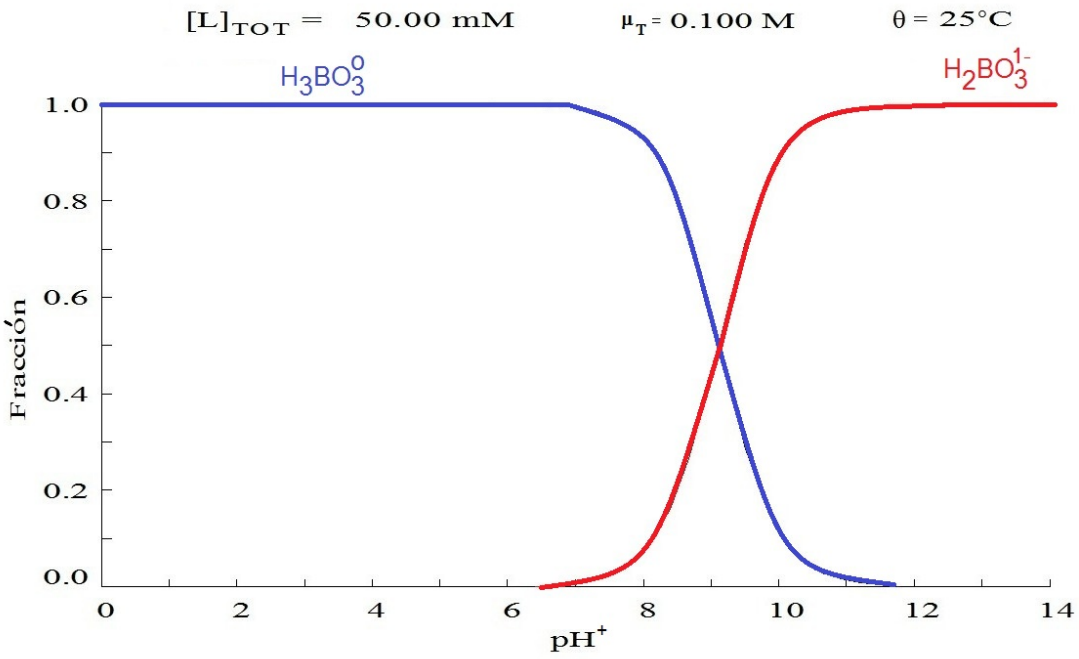
$$pK^0_a = pH^+ - \log \frac{[L^-]}{[HL^0]} \tag{4}$$

y para cuando $[L]^-$=$[HL]^0$, se tiene que pH^+=pK^0_a. Bajo las condiciones ($x_i = 0.5$), la disolución acuosa funge como un sistema amortiguante de pH^+. Lo anterior se infiere también del análisis de la gráfica[1] x_i−pH^+ (con la salida original del programa) para el sistema de estudio en este protocolo, y que es el par $H_3BO_3^0$ − $H_2BO_3^{1-}$en este caso $pK^0_a = 9.23$ ($\theta = 25.0$°C, $\mu_T = 0.0$ M, dilución infinita y disolución ideal).
Esta capacidad óptima de amortiguamiento de pH^+, se observa también en la segunda gráfica[2] x_i−pH^+, y que corresponde al mismo par, a las condiciones: $\theta = 25.0$°C, $[L]_T$ = 0.05 M y $\mu_T = 0.1$ M. Para estas condiciones, $pK_a = 9.13$.

[1] programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.

[2] I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden





En razón de lo expuesto anteriormente, en el protocolo presente se construirá un sistema amortiguador de pH^+, y se determinará experimentalmente su índice de amortiguamiento β. Este valor experimental se confrontará con el obtenido de expresiones para sistemas próticos en medio acuoso.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- 1 rollo de papel absorbente
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 juego de vasos graduados (25-500 mL)
- 1 juego de matraces aforados (100-1000 mL)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 juego de pipetas graduadas (1.0-10.0 mL)
- 1 juego de propipetas
- 1 frasco lavador (capacidad ~ 0.5 L) para H_2O(l) monodestilada
- 1 garrafa con H_2O(l) monodestilada (~ 3 L)
- 1 soporte con base
- 2 pinzas (3 dedos)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 ventilador-radiador
- 1 termómetro-termistor (calibración previa)
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 pHmetro (calibrado respectivamente a valores de pH^+=10.00, $\theta = 20.0$°C)
- 1 frasco con H_3BO_3(s) (pureza elevada)
- 1 frasco con NaOH(s) (pureza elevada)
- 1 frasco con KCl(s) (pureza elevada)

B. Técnica

Parte A. Construcción de la disolución (acuosa) amortiguadora[3] de pH^+

1. Cuantificar las masas necesarias de H_3BO_3, NaOH y KCl, para que en un volumen total de 1.0 L, las molaridades respectivas sean ($\theta = 20.0$°C) las siguientes:

   a) $[H_3BO_3]_T = 0.05$ mol L^{-1}

   b) [NaOH]=0.044 mol L^{-1}

   c) [KCl]=0.05 mol L^{-1}

   Para dichas condiciones, $\mu_T \simeq 0.1$ M y pH^+=10.00 ($\theta = 20.0$°C)[3].
2. Construir una disolución acuosa ($V_T = 1.0$ L).

[3]Según formulación de la firma E. Merck.

3. Medir el pH^+ ($\theta = 20.0°C$). Corroborar la constancia de este valor en función del tiempo.

Parte B. Efecto de θ sobre el pH^+

1. Llevar la disolución acuosa a una nueva temperatura ($\theta = 25.0°C$). Bajo su constancia, tomar registro del nuevo valor de pH^+.
2. Con ayuda de la segunda gráfica $x_i - pH^+$ mostrada en **Antecedentes**, obtener los valores de $x_{H_3BO_3^0}$ y $x_{H_2BO_3^{1-}}$ acordes con el valor de pH^+ obtenido en el punto 1. Esta gráfica corresponde a las condiciones: $\theta = 25.0°C$, $pK_a = 9.13$, $[L]_T = 0.05$ M y $\mu_T = 0.1$ M.

Parte C. Determinación experimental de β

1. Tomar un volumen definido (por ejemplo, 100 mL) de la disolución amortiguadora de pH^+. Llevarlo a $\theta = 25.0°C$. Bajo la constancia de θ, agregar (lentamente y por etapas) NaOH(s) dividido finamente, hasta obtener un incremento unitario exacto en el valor del pH^+, respecto al obtenido en el paso 1 de la parte B. Cuantificar la masa agregada de NaOH(s), para lograr un incremento unitario de pH^+ en dicho volumen de disolución amortiguante de pH^+.
2. Obtener el valor experimental de β, definido como:

$$\beta \equiv \frac{\text{mol de } OH^- \text{ incorporados}}{\text{1 L de disolución} - \Delta pH^+ \text{ unitario}}$$

3. Comparar el valor de β, con el obtenido para un ácido monoprótico, $pK_a = 9.13$, $[L]_T = 0.05$ M y pH^+=(valor obtenido en paso 1, parte B).

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes y resultados correspondientes.

A. Instrumentación y equipo

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH^+

- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a pH^+=10.00 ($\theta = 20.0$°C)

II. Termómetro-termistor

- marca: COMARK
- modelo: 300 LC
- rango: $(-40.0$°C$) - (+150.0$°C)
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolventes

1. NaOH(s)
   %m =99.95
   Aldrich
2. H_3BO_3(s)
   %m =99.96
   Mallinckrodt
3. KCl(s)
   %m =99.93
   Mallinckrodt
4. H_2O(l)
   $\Omega^{-1}(23$°C$)= 0.6\mu$S
   fuente: laboratorio de los autores

C. Datos experimentales y Resultados

Parte A. Construcción de la disolución amortiguante

a) $[H_3BO_3]_{T,exp} \simeq 0.05$ M
b) $[NaOH]_{exp} \simeq 0.044$ M
c) $[KCl]_{exp} \simeq 0.05$ M
d) $\mu_T \simeq 0.1$ M
e) $pH^+{}_{exp} = 10.00$ ($\theta = 20.0$°C)

Parte B. Efecto de θ

a) $\theta = 20.0$°C; pH^+=10.00
b) $\theta = 25.0$°C; pH^+=10.05
c) $x_{H_3BO_3^0} = 0.1074$; $x_{H_2BO_3^{1-}} = 0.8926$ (pH^+=10.05)

Parte C. Determinación de β

a) ~ 0.012 mol de OH^- incorporados a 1 L de disolución amortiguante (pH_0^+=10.05, $\theta = 25.0°C$), para provocar un incremento unitario de pH^+ (10.05 $\rightarrow$ 11.05), a $\theta = 25.0°C$.

b) Confrontación con β para un ácido monoprótico:

$$\beta = 2.303\left\{\frac{K_a\ [L]_T\ [H^+]}{(K_a + [H^+])^2} + [H^+] + [OH^-]\right\}$$

donde:

$K_a = 10^{-9.13}$ ($\theta = 25.0°C$, $[L]_T = 0.05$ M, $\mu_T = 0.1$ M)
$[H^+] = 10^{-10.05}$ ($pH_0^+ = 10.05$)
$[OH^-] = 10^{-3.95}$

$$\therefore \beta \simeq 0.011\left[\frac{\text{mol } OH^-}{L_{\text{disolución}} - \Delta pH^+ \text{ unitario}}\right]$$

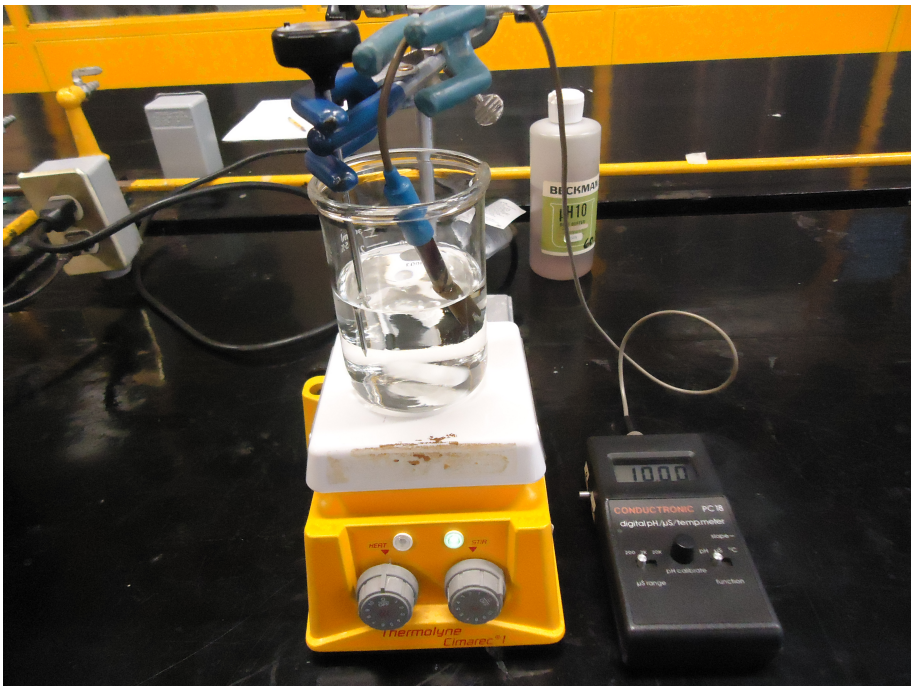
Comentarios

Parte A.
La disolución acuosa construida presenta un pH^+=10.00 a $\theta = 20.0°C$. este valor está en concordancia con el reportado en la formulación de la disolución acuosa amortiguante de pH^+.

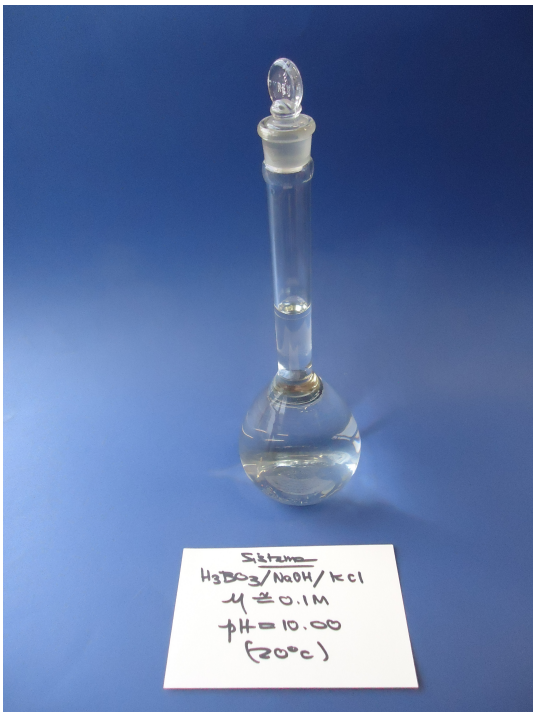
Parte B.
El pH^+ de la disolución acuosa cambia a 10.05 ($\theta = 25.0°C$). Para dicho valor de pH^+ (y condiciones de $[H_3BO_3]$=0.05 M y $\mu_T = 0.1$ M), $x_{H_3BO_3^0} = 0.1074$ y $x_{H_2BO_3^{1-}} = 0.8926$. Esta composición difiere a su vez de la correspondiente a un valor de pH^+=pK_a(=9.13). Para este último valor de pH^+, $x_{H_3BO_3^0} = x_{H_2BO_3^{1-}} = 0.5$.

Parte C.
El valor experimental de β es ~ 0.012. Este valor se aproxima notablemente al calculado (~ 0.011).
De esta forma, y con base en los resultados obtenidos, se puede afirmar que con la infraestructura adecuada es factible revisar varios aspectos asociados a la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, en particular aquella relacionada a los equilibrios químicos ligante-protón en disolución acuosa. De interés particular en este protocolo ha sido explorar ciertas propiedades de una disolución acuosa ácido conjugado−base conjugada de interés en el trabajo de un laboratorio.
Como colofón, en las fotografías siguientes se muestran aspectos del procedimiento experimental efectuado en este protocolo.

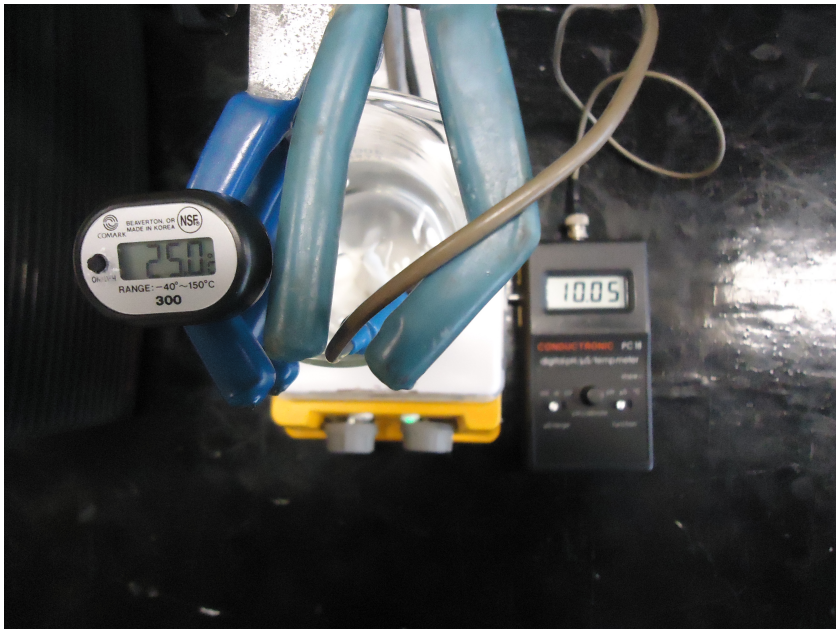
La temperatura de trabajo (Parte A)



Disolución acuosa y su pH^+ (Parte A)



Disolución acuosa amortiguante construida en el experimento



Disolución acuosa y su pH^+ a $\theta = 25.0°C$ (Parte B)

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización respectiva, extraer las conclusiones correspondientes.

Experimento 31. Equilibrios químicos de disociación protónica en medio acuoso de sistemas Zwitteriónicos

Antecedentes

En los cursos introductorios tradicionales al tema Equilibrio Químico, es dado seleccionar algunos esquemas sencillos de equilibrio químico y sobre ellos establecer ciertas definiciones, caracterizaciones y desarrollos algebraicos en aras de cuantificar algunas relaciones y magnitudes termodinámicas. En otros esquemas se visualiza el efecto de factores como la temperatura y/o presión sobre el equilibrio químico. Dada la orientación de dichos cursos, es poco dado el tratar tópicos tales como el efecto de las concentraciones sobre los coeficientes de actividad, o de la fuerza iónica sobre las constantes de estabilidad termodinámica. Estos y muchos otros tópicos son delegados a cursos de áreas de la Química, como los de Química Analítica. Se pierde entonces una visión integradora, aún a nivel introductorio, del tema Equilibrio Químico, cuya esencia es Fisicoquímica. En oposición a esta orientación tradicional, los autores consideran pertinente abordar ciertos aspectos del Equilibrio Químico, con base en el estudio de los sistemas pertinentes. Una clase de sistemas, rica en utilidad conceptual y experimental, es la de los sistemas ácido-base (entendidos aquí como intercambiadores de la partícula protón). Una de tantas formas de esta clase de equilibrios químicos, es su capacidad amortiguadora del pH^+, asociada a factores tales como la relación molar base conjugad/ácido conjugado, o a los niveles mismos de concentración analítica total. A continuación se establecerán las bases mínimas sobre estos puntos, los que contribuirán al desarrollo ulterior del protocolo presente.

Tampones (sistemas amortiguadores de pH^+)

Un tampón es una sustancia que resiste a los cambios. En Química, un tampón es una sustancia, o mezcla de ellas, que constituyendo una disolución, provoca que esta última resista a los cambios de pH^+ por la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de iones H^+ u OH^-. En otras palabras, un tampón puede mantener un pH^+ casi constante, aunque se añada a él cantidades pequeñas de iones H^+ u OH^-. Comúnmente, las disoluciones tampón contienen dos sustancias: un ácido conjugado y una base conjugada. Un tampón ácido contiene un ácido débil y una sal del ácido débil; un tampón básico contiene una base débil y una sal de la base débil. Las dos especies resisten cambios de pH^+, por la "absorción"parcial de los iones H^+ y/o OH^- que se añaden al sistema (o que se generan *in situ*): si se incorporan iones H^+ a la disolución tampón, se produce una reacción parcial con la base conjugada presente, formando un ácido conjugado; si se trata de la incorporación de iones OH^-, estos reaccionan parcialmente con el ácido conjugado formando H_2O y la base conjugada. El cambio producido en el pH^+ depende de la capacidad (mal traducida como "fuerza") del tampón, y de la relación molar [base]:[ácido].

La capacidad de amortiguamiento (o índice de amortiguamiento) para un sistema ácido monoprótico−base conjugada, está expresada por la ecuación siguiente[1]:

$$\beta = 2.303\left\{\frac{K_a[\mathrm{L}]_T[\mathrm{H}^+]}{(K_a+[\mathrm{H}^+])^2}+[\mathrm{H}^+]+[\mathrm{OH}^-]\right\} \tag{1}$$

donde

a) $[\mathrm{L}]_T$=[HL]+[L]
b) β es igual a los equivalentes gramo de base o ácido a incorporar a 1 L de disolución tampón, para producir un cambio unitario en el pH^+ de la misma.
c) K_a es la constante de estabilidad termodinámica del equilibrio químico de disociación protónica del ácido monoprótico HL.

Por otra parte, la relación [L]/[HL] se manifiesta en la ecuación que se obtiene del tratamiento adecuado del esquema siguiente. Sea el equilibrio químico en disolución acuosa:

$$\mathrm{HL}^0_{(\mathrm{ac})} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+_{(\mathrm{ac})} + \mathrm{L}^-_{(\mathrm{ac})}$$

Para éste, se tiene que:

$$K_a = \frac{a_{\mathrm{H}^+}a_{\mathrm{L}^-}}{a_{\mathrm{HL}^0}} \tag{2}$$

donde a_i denota la actividad de i. A su vez, se tiene que:

$$K_a = \frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])} \tag{3}$$

donde $\gamma_i = a_i/[i]$; $[i]$ es la molaridad de i. De (3) se tiene también que

$$\log K_a = \log\left\{\frac{(\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+])(\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-])}{(\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0])}\right\} \tag{4}$$

$$\therefore \log K_a = \log\left\{\gamma_{\mathrm{H}^+}[\mathrm{H}^+]\right\} + \log\left\{\frac{\gamma_{\mathrm{L}^-}[\mathrm{L}^-]}{\gamma_{\mathrm{HL}^0}[\mathrm{HL}^0]}\right\} \tag{5}$$

$$\therefore -\log K_{a(\lim\gamma_i\to 1.0)} = -\log[\mathrm{H}^+] - \log\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{6}$$

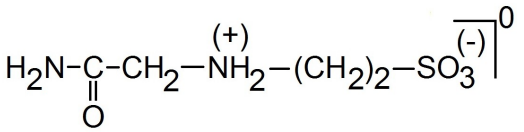
$$\therefore \mathrm{pK}_a = \mathrm{pH}^+ - \log\frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{7}$$

[1]E.T. Urbansky & M.R. Schock, *Journal of Chemical Education*, **77** (12) 1640 (2000).

que es la ecuación límite (lim $\gamma_i \rightarrow 1.0$), válida para disoluciones acuosas diluidas ideales. La ecuación (7) se expresa comúnmente como:

$$\mathrm{pH}^{+}{}_{(\lim\gamma_i \rightarrow 1.0)} = \mathrm{pK}_a + \log \frac{[\mathrm{L}^-]}{[\mathrm{HL}^0]} \tag{8}$$

De (8) se observa que cuando $[\mathrm{L}^-]$=$[\mathrm{HL}^0]$, el pH^+ de la disolución es justamente igual al valor del pK_a del sistema ácido-base. Otra forma de analizar (8), es que para pH^+=pK_a, el sistema ácido−base se encuentra justo en el estado de equilibrio químico de disociación protónica del ácido conjugado, o de asociación protónica de la base conjugada. En este estado, la disolución presenta su capacidad máxima intrínseca de amortiguamiento de pH^+. Esta capacidad se ve incrementada obviamente, si se elevan los niveles de $[\mathrm{L}^-]$ y $[\mathrm{HL}^0]$, puesto que se incrementa $[\mathrm{L}]_T$, y por tanto el valor del parámetro β. Como se desprende de este primer contacto al tema, este es inagotable en cuanto a ejemplos de sistemas químicos y de variantes experimentales.
Una categoría de sistemas ácido−base, es la denominada amortiguadores de pH^+ tipo Zwitteriónicos (del alemán Zwitter: hermafrodita, híbrido; ionic: iónico); también suelen denominarse isoeléctricos, o de pares iónicos intramoleculares. En realidad, se trata de moléculas orgánicas que son ácidos politrópicos en medio acuoso, y una de cuyas etapas de equilibrios ácido−base presenta como especie predominante a la especie isoeléctrica, con un grupo funcional ya ionizado, y otro ionizable aún. Un ejemplo tan solo de esta serie sumamente amplia, es el ácido N-(2-acetamido)-2-aminoetanosulfónico (siglas ACES en inglés), que se representa canónicamente así:



y cuyo pK_a (= $-\log K_a$) en $\mathrm{H_2O}$ (μ_T = 0.0 M) es 0.8 (θ = 25.0°C). Se ve entonces que es un híbrido iónico isoeléctrico, muy útil en estudios bioquímicos que involucran Mn(II), puesto que no muestra afinidad termodinámica frente a este centro metálico.
De esta forma y como una experiencia pedagógica en este tema, se ha hecho una selección arbitraria del almacén de los autores, y se ha elegido un ácido Zwitteriónico, y se ha realizado un protocolo sobre la construcción de una disolución acuosa que a cierta θ, pH^+ y $[\mathrm{L}]_T$ presenta un valor específico para β, el cual se confronta experimentalmente. Lo anterior son los objetivos del protocolo presente.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 matraz aforado (V = 1.0 L)
- 1 juego de vasos (25, 50, 100, 150, 250, 500, 1000, 2000 mL)

- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 ventilador-radiador
- 1 pHmetro (calibrado a pH^+=7.00, $\theta = 25.0°C$)
- 1 termómetro (verificado previamente)
- 1 frasco lavador (capacidad ~ 0.5 L) para H_2O(l) monodestilada
- 1 garrafa con H_2O(l) monodestilada (~ 3 L)
- 1 frasco lavador (Nalgene, capacidad ~ 0.5 L) para H_2O(l) desmineralizada
- 1 garrafa con H_2O(l) desmineralizada (Nalgene, ~ 2 L)
- 1 juego de magnetos para agitación
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 2 soportes con base
- 2 pinzas (3 dedos)
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 frasco con con un amortiguador Zwitteriónico; por ejemplo, el que tiene por siglas MOPS (ver **Reactivos y Disolventes**)
- 1 frasco con NaOH(s) (pureza elevada)
- 1 frasco con NaOH (acuoso, concentrado, pureza elevada)
- 1 frasco con HCl (acuoso, concentrado, pureza elevada)

B. Técnica

1. Cuantificar la masa necesaria de MOPS, para construir una disolución acuosa ($V_T = 1.0$ L) con M=0.1 mol/L.
2. Transferir esta masa a un vaso ($V \sim 1000$ mL) conteniendo ~ 800 mL de H_2O(l) desmineralizada. Bajo agitación magnética, disolver el soluto.
3. Con cuidado y lentitud, agregar NaOH (acuoso, concentrado), para elevar el pH^+ y llevarlo a 7.17 (véase **Comentarios**). Bajo $\theta = 25.0°C$ y agitación constante, corroborar la estabilidad de dicho valor del pH^+.
4. Con la técnica debida, transferir la disolución a un matraz ($V = 1.0$ L), y ajustar el volumen total con H_2O(l) desmineralizada. Tapar el recipiente y agitar manualmente la disolución preparada. Se ha construido así una disolución acuosa que a $\theta = 25.0°C$ presenta un pH^+=pK_a=7.17, con $[L]_T$=0.1 M y un cierto valor de β.
5. Con los datos del punto (4), obtener con la ecuación (1) el valor de β.
6. Cuantificar la masa necesaria de NaOH(s), que representa justamente las mol de NaOH(s) −inferidas del valor de β− requeridas para modificar (en este caso, incrementar) el pH^+ en una unidad (en este caso, de 7.17 a 8.17).

7. Transferir la disolución construida en (4), a un vaso ($V > 1.0$ L). Llevar la disolución a agitación y $\theta = 25.0$°C. Corroborar que e pH^+=7.17.
8. Agregar a la disolución, la masa de NaOH(s) cuantificada en (6). Lograr la solubilización del NaOH(s) incorporado. Tomar registros de la conducta del pH^+ ($\theta = 25.0$°C). Bajo la solubilización total del NaOH(s), $\theta = 25.0$°C y agitación ininterrumpida, tomar registro del pH^+ final de la disolución.
9. De ser conveniente, restituir el pH^+ de la última disolución a su valor original. Para ello, agregar poco a poco HCl concentrado. Si se requiere para usos eventuales posteriores, preservar la disolución de estudio en un recipiente auxiliar.
10. Restituir el estado inicial de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes:

A. Instrumentación

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH^+
- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a pH^+=7.00 ($\theta = 20.0$°C)

II. Termómetro

- marca: Fisher-ERTCO
- modelo: 1003-3-BF
- número de serie: 15000A/L96-850
- rango: $(-10.0$°C$) - (+50.0$°C$)$
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolventes

1. NaOH(s)
   %m =99.9
   J.T. Baker
2. NaOH (acuoso, concentrado)
   $M \sim 5$ mol/L
   Aldrich/H_2O(l) desmineralizada

3. HCl (acuoso, concentrado)
   %m =37.0
   Merck
4. MOPS (ácido[3-morfolino]propano sulfónico, $C_7H_{15}NO_4S$)
   %m =99.9
   Aldrich
5. H_2O(l)
   $\Omega^{-1}(23°C)= 0.6\mu S$
   fuente: laboratorio de los autores

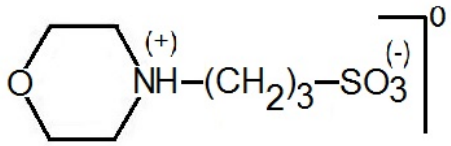
C. Datos experimentales y Resultados

Propiedades de la disolución acuosa construida.

a) $\theta = 25.0°C$
b) $V_T = 1.0$ L
c) pH_0^+ (=pK_a, $\mu_T = 50$ mM, $\theta = 25.0°C$)=7.17
d) $[L]_T = 0.1$ M
e) $\mu_T \simeq 0.05$ M
f) $\beta = 0.0576$ (véase **Comentarios**)

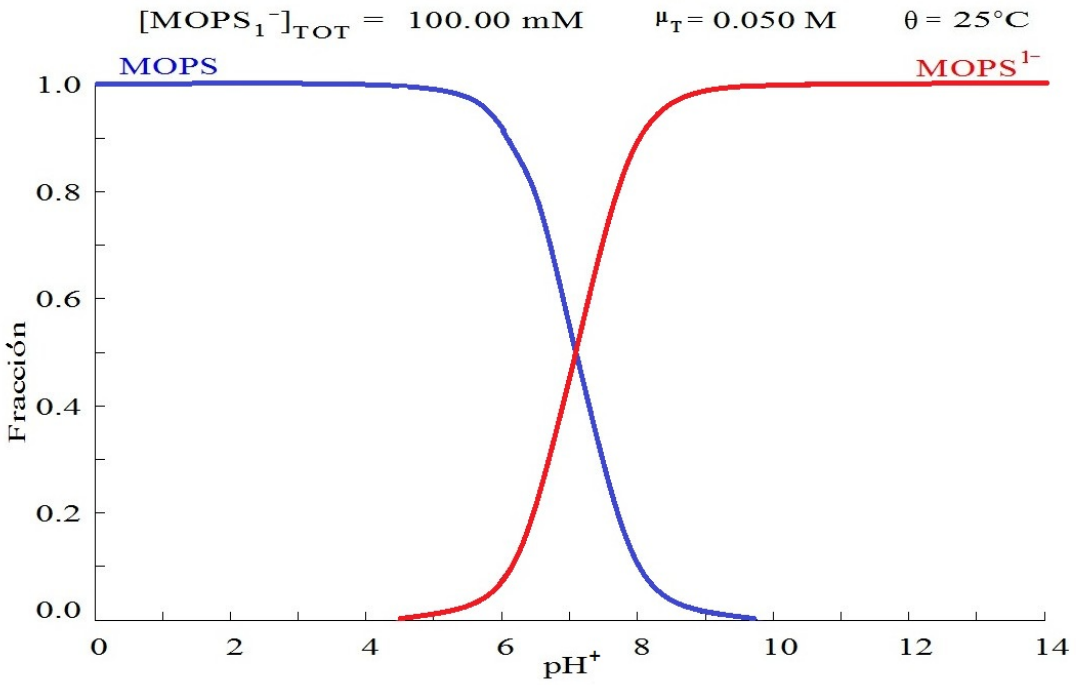
Comentarios

El sistema ácido−base empleado en el protocolo presente, tiene por fórmula, $C_7H_{15}NO_4S$, y estructura canónica, la siguiente:



Como ácido conjugado, HL^0 es la especie isoeléctrica o Zwitteriónica; la base conjugada es la especie monoaniónica L^{1-}. A las condiciones $\theta = 25.0°C$, $\mu \simeq 0.05$ M y $[L]_T = 0.1$ M, el pK_a ($= -\log K_a$) es igual a 7.17. El equilibrio químico correspondiente se muestra en el diagrama[2] de predominio de especies x_i−pH siguiente:

[2]I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden



Del cálculo de $x_i-\mathrm{pH}^+$, se tiene que para un pH^+=7.167 ($\simeq$ 7.17), las fracciones molares correspondientes son:

$$x_{\mathrm{HL}^0} \simeq 0.050$$

$$x_{\mathrm{L}^{1-}} \simeq 0.050$$

Así, a dicho valor de pH^+, las concentraciones molares son:

$$[\mathrm{HL}^0] \simeq 0.050 \text{ M}$$

$$[\mathrm{L}^{1-}] \simeq 0.050 \text{ M}$$

Para dicho sistema, $\beta = 0.0576$. Este valor significa que se requieren incorporar, por ejemplo (o generar *in situ*), 0.0576 mol de OH^- para incrementar el pH^+ al valor 8.17, de 1 L de la disolución acuosa construida.
En la segunda parte del experimento, se incorporaron 2.3061 g de NaOH(s) (%m =99.9), que equivalen justamente a 0.0576 mol de OH^-. Como resultado de la incorporación ($\theta = 25.0°\mathrm{C}$), el pH^+ se incrementó al valor 8.18, que es muy próximo al predicho.
Respecto a este punto, y tomamos de nuevo como base el cálculo $x_i-\mathrm{pH}^+$[3] (tabla siguiente, en la salida original del programa), y para pH^+=8.18, obtenemos las fracciones molares (x_i) y molaridades (M_i)de las especies HL^0 y L^{1-} en la disolución acuosa resultante.

[3]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.

Distribución de especies predominantes
MOPS en función del pH^+
K1 = 1E-7.17

pH^+	H L	L	SUMA
0	.9999999	6.760831E-08	.999
.1	.9999999	8.511382E-08	1
.2	.9999999	1.07152E-07	1
.3	.9999999	1.348963E-07	1
.4	.9999998	1.698244E-07	1
.5	.9999998	2.137963E-07	1
.6	.9999998	2.691535E-07	1
.700	.9999996	3.388442E-07	1
.800	.9999995	4.265795E-07	.999
.900	.9999994	5.370317E-07	.999
1	.9999994	6.76083E-07	1
1.1	.9999992	8.511378E-07	1
1.2	.9999989	1.071519E-06	1
1.3	.9999987	1.348962E-06	1
1.4	.9999983	1.698242E-06	1
1.5	.9999979	2.13796E-06	1
1.6	.9999973	2.69153E-06	1
1.7	.9999967	3.388434E-06	1
1.8	.9999958	4.265781E-06	1
1.9	.9999946	5.370294E-06	.999
2	.9999932	6.76079E-06	.999
2.1	.9999914	8.511312E-06	.999
2.2	.9999892	1.071508E-05	1
2.3	.9999865	1.348945E-05	1
2.4	.999983	1.698215E-05	1
2.5	.9999787	2.137915E-05	1
2.6	.9999731	2.691461E-05	1
2.7	.9999661	3.388326E-05	1
2.8	.9999573	4.265608E-05	1
2.9	.9999463	5.370025E-05	1
2.99	.9999324	6.760365E-05	.999
3.09	.9999149	8.510643E-05	1
3.19	.9998928	1.071403E-04	1
3.29	.9998651	1.348778E-04	.999
3.39	.9998302	1.697952E-04	1
3.49	.9997862	2.137499E-04	1
3.59	.9997309	2.690805E-04	1
3.69	.9996612	3.387284E-04	1
3.79	.9995736	4.263963E-04	1
3.89	.9994632	5.367421E-04	1
3.99	.9993244	6.756236E-04	1
4.09	.9991496	8.504113E-04	1
4.19	.9989296	1.070368E-03	1
4.29	.9986529	1.34714E-03	1
4.39	.9983047	1.695358E-03	1
4.49	.9978666	2.133391E-03	1
4.59	.9973157	2.684297E-03	1
4.69	.9966231	3.376984E-03	1

Distribución de especies predominantes
MOPS en función del pH^+

pH^+	H L	L	SUMA
4.79	.9957523	4.247656E-03	1
4.89	.9946584	5.341602E-03	1
4.99	.9932846	6.715393E-03	1
5.09	.9915605	8.439508E-03	1
5.19	.9893985	1.060154E-02	1
5.29	.98669	1.331001E-02	1
5.39	.9833013	1.669875E-02	1
5.49	.9790681	2.093195E-02	1
5.59	.9737902	2.620972E-02	.999
5.69	.9672262	3.277369E-02	.999
5.79	.9590876	4.091241E-02	1
5.89	.9490342	.0509658	1
5.99	.9366736	6.332641E-02	1
6.09	.9215629	7.843713E-02	1
6.19	.9032191	9.678098E-02	1
6.29	.8811386	.1188614	1
6.39	.8548303	.1451697	1
6.49	.8238628	.1761372	1
6.59	.7879282	.2120719	1
6.69	.7469146	.2530854	1
6.79	.7009795	.2990205	1
6.89	.6506068	.3493932	1
6.99	.5966315	.4033686	1
7.09	.5402105	.4597896	1
7.19	.4827403	.5172597	1
7.29	.4257225	.5742776	1
7.39	.3706139	.6293861	1
7.49	.3186806	.6813195	1
7.59	.2708922	.7291079	1
7.69	.2278732	.7721268	.999
7.79	.1899066	.8100934	1
7.89	.1569797	.8430202	.999
7.99	.1288534	.8711466	1
8.09	.1051384	.8948616	1
8.19	8.536001E-02	.9146399	.999
8.29	.0690155	.9309846	1
8.39	.0556103	.9443898	1
8.49	4.468388E-02	.9553161	1
8.59	3.582287E-02	.9641771	.999
8.69	2.866628E-02	.9713338	1
8.79	2.290548E-02	.9770945	1
8.89	1.828058E-02	.9817194	1
8.99	1.457558E-02	.9854244	1
9.09	1.161257E-02	.9883874	1
9.19	9.246269E-03	.9907537	1
9.29	7.358565E-03	.9926414	1
9.39	5.853972E-03	.994146	.999
9.5	4.655573E-03	.9953444	1
9.60	3.701596E-03	.9962984	.999

Distribución de especies predominantes
MOPS en función del pH^+

pH^+	H L	L	SUMA
9.70	2.942518E-03	.9970574	.999
9.80	2.338743E-03	.9976613	1
9.90	1.85862E-03	.9981414	.999
10	1.476916E-03	.9985231	1
10.1	1.173511E-03	.9988265	1
10.2	9.323786E-04	.9990676	1
10.3	7.407574E-04	.9992592	.999
10.4	5.884917E-04	.9994114	.999
10.5	4.675126E-04	.9995325	1
10.6	3.713935E-04	.9996286	1
10.7	2.950312E-04	.9997049	1
10.8	2.343654E-04	.9997656	.999
10.9	1.861717E-04	.9998138	.999
11.0	1.478869E-04	.9998521	1
11.1	1.174744E-04	.9998825	1
11.2	9.331531E-05	.9999067	1
11.3	7.412428E-05	.9999259	1
11.4	5.887997E-05	.9999412	1
11.5	4.677051E-05	.9999532	1
11.6	3.715142E-05	.9999628	.999
11.7	2.951068E-05	.9999705	1
11.8	2.344127E-05	.9999766	1
11.9	1.862012E-05	.9999814	1
12.0	1.479056E-05	.9999852	.999
12.1	1.174857E-05	.9999882	1
12.2	9.332229E-06	.9999906	1
12.3	7.412875E-06	.9999926	.999
12.4	5.888254E-06	.9999941	1
12.5	4.677204E-06	.9999953	.999
12.6	3.715233E-06	.9999963	1
12.7	2.951119E-06	.9999971	1
12.8	2.344155E-06	.9999977	1
12.9	1.862026E-06	.9999981	.999
13.0	1.479062E-06	.9999985	1
13.1	1.174859E-06	.9999989	1
13.2	9.332247E-07	.9999991	1
13.3	7.412836E-07	.9999993	1
13.4	5.888231E-07	.9999994	.999
13.5	4.677181E-07	.9999996	1
13.6	3.715221E-07	.9999996	.999
13.7	2.9511E-07	.9999997	1
13.8	2.344138E-07	.9999998	1
13.9	1.862017E-07	.9999998	.999
14.0	1.479054E-07	.9999999	1

En la tabla siguiente se muestran las fracciones molares (x_i) y molaridades (M_i) de las especies HL^0 y L^{1-} en la disolución acuosa a pH^+=8.18.

especies	x_i	M_i (mol L^{-1})
HL^0	0.0854	$\simeq 8.5 \times 10^{-3}$
L^{1-}	0.9146	$\simeq 9.1 \times 10^{-1}$

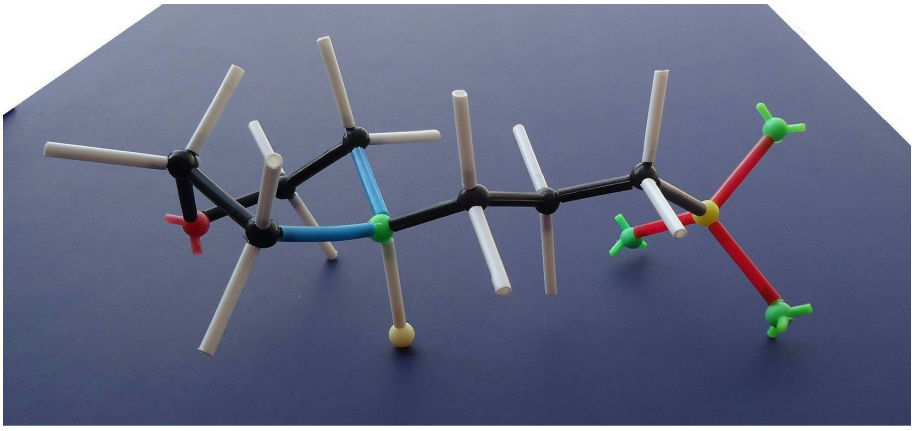
De esta forma y del desarrollo, se puede comentar lo siguiente:

a) Se ha seleccionado un sistema químico, como lo es una especie zwitteriónica, para explorar su equilibrio químico de disociación protónica bajo ciertas condiciones de μ y $[L]_T$. Una de las facetas de este equilibrio, es denotar que la especie monoaniónica L^{1-}, es producto de la disociación protónica del sitio NH(+) presente en el ácido conjugado (HL^0, isoeléctrico).

b) Este equilibrio químico ligante−protón posee una propiedad intrínseca: su capacidad de amortiguamiento del pH^+ de la disolución en que se encuentra presente. Esta capacidad puede predecirse (en función del K_a, $[L]_T$, y el pH^+), y confrontarse experimentalmente. La contrastación ha sido una experiencia reveladora, muy gráfica.

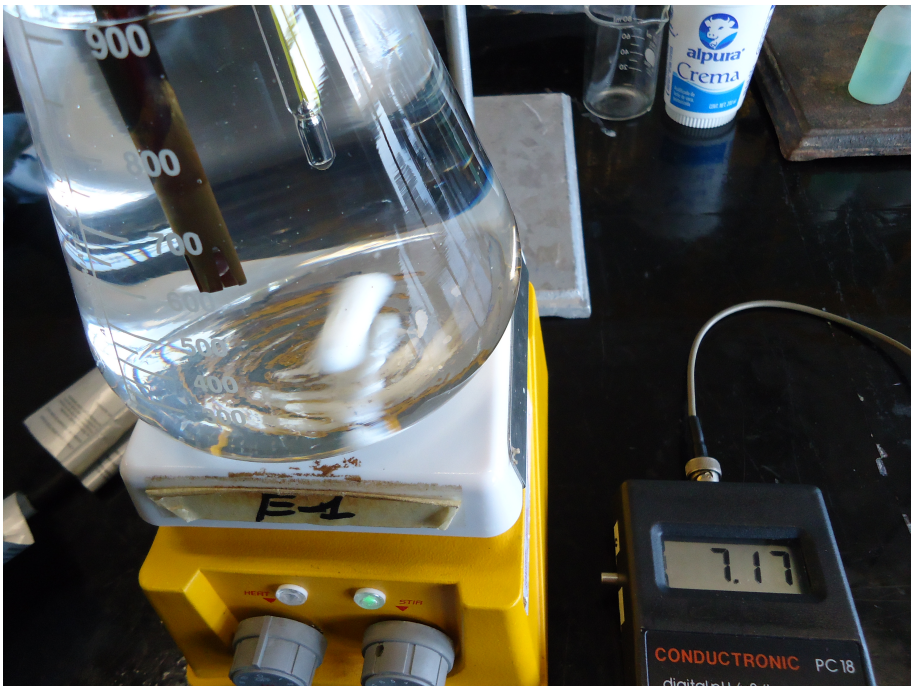
c) Con una infraestructura de cómputo y experimental suficiente, es factible (en un curso introductorio al Equilibrio Químico) revisar ciertos conceptos sobre la selección de sistemas ácido−base en medio acuoso.

Como colofón a todo lo anterior, en las fotografías siguientes se presentan aspectos del experimento objetivo del protocolo presente.

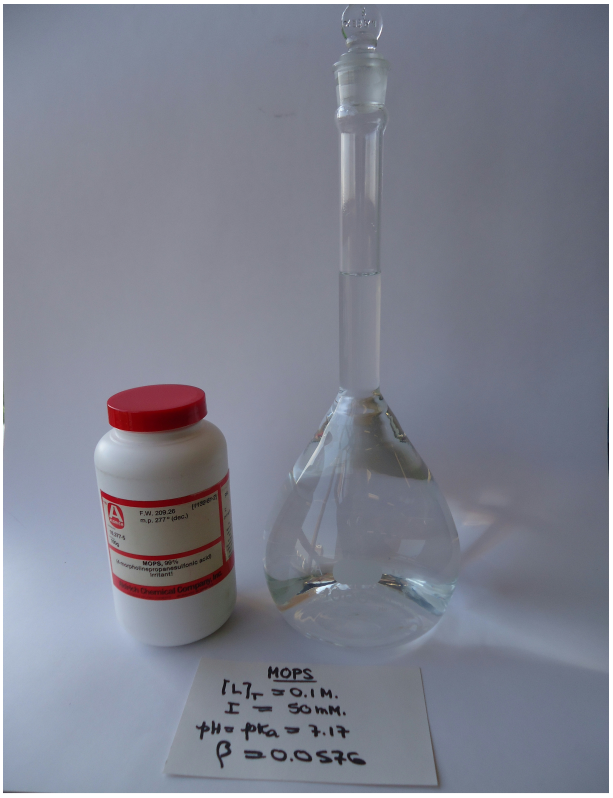


Modelo (no a escala) de la estructura de un confórmero de MOPS (especie isoeléctrica)

Lote es especies zwitteriónicas (del almacén de los autores)

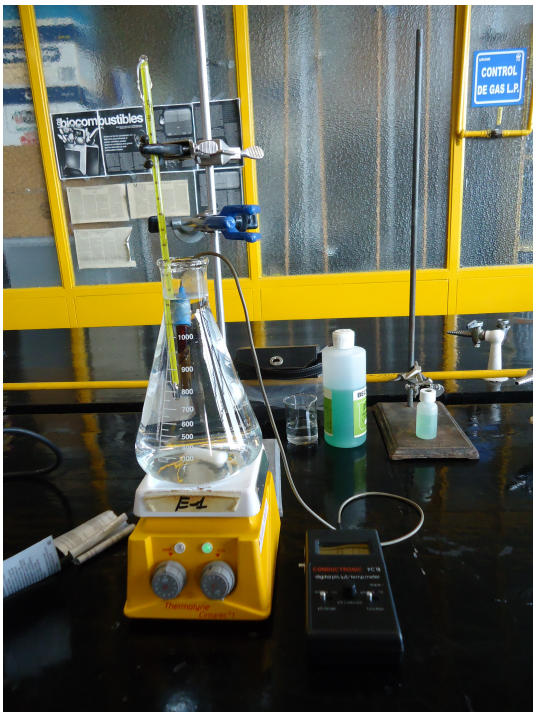


pH$^+$ de la disolución construida

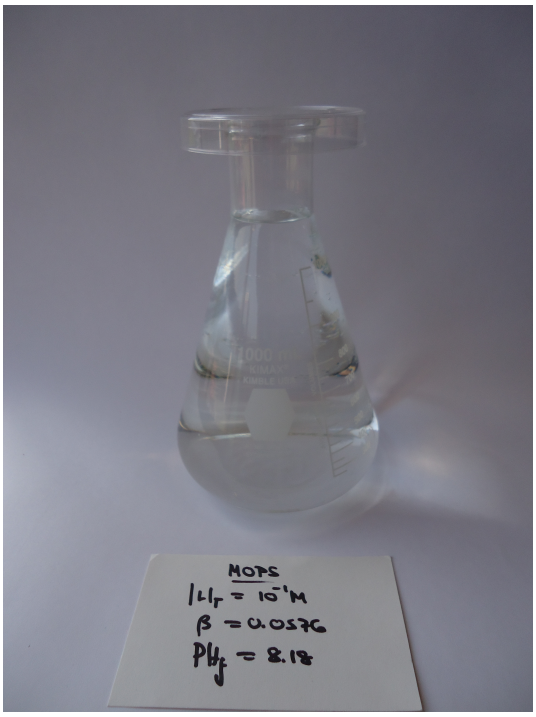


Disolución acuosa y MOPS

pH^+ de la disolución acuosa construida en la segunda etapa



Arreglo experimental para la medición de pH^{+}



Disolución acuosa resultado de la segunda etapa del experimento

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización respectiva, extraer las conclusiones pertinentes.

Experimento 32. Composición en una disolución acuosa del aminoácido lisina en el punto isoeléctrico

Antecedentes

Una clase de equilibrios químicos de importancia capital en cursos diversos del conocimiento científico y tecnológico, es la de los sistemas ácido−base (entendidos aquí como especies intercambiadoras de la partícula protón). Una subclase corresponde a los equilibrios químicos ácido−base en disolución acuosa, donde el disolvente mismo es un ácido−base.
Con la intención de explorar ciertos aspectos del Equilibrio Químico, con base en el empleo de sistemas ácido−base em medio acuoso, es que aquí se aborda un esquema de equilibrios sucesivos de disociación protónica en medio acuoso.
Considérese un ácido poliprótico en medio acuoso, para el cual se presenta el esquema siguiente:

$$H_3L^{3+}_{(ac)} \rightleftharpoons H_2L^{2+}_{(ac)} + H^+_{(ac)}; \quad K_{a(1)} = \frac{(a_{H_2L^{2+}})(a_{H^+})}{(a_{H_3L^{3+}})} \tag{1}$$

$$H_2L^{2+}_{(ac)} \rightleftharpoons HL^{1+}_{(ac)} + H^+_{(ac)}; \quad K_{a(2)} = \frac{(a_{HL^{1+}})(a_{H^+})}{(a_{H_2L^{2+}})} \tag{2}$$

$$HL^{1+}_{(ac)} \rightleftharpoons L^0_{(ac)} + H^+_{(ac)}; \quad K_{a(3)} = \frac{(a_{L^0})(a_{H^+})}{(a_{HL^{1+}})} \tag{3}$$

Las constantes $K_{a(1)}$, $K_{a(2)}$ y $K_{a(3)}$ denotan a las constantes de los equilibrios químicos sucesivos de disociación protónica de H_3L^{3+} en medio acuoso, en términos de las actividades de las especies químicas. A este respecto, considerando que $a_i = \gamma_i[i]$ donde γ_i denota el coeficiente de actividad de i, y $[i]$ es la concentración analítica de i, se tiene para las expresiones (1)-(3):

$$K_{a(1)} = \left(\frac{\gamma_{H_2L^{2+}}\gamma_{H^+}}{\gamma_{H_3L^{3+}}}\right)\left(\frac{[H_2L^{2+}][H^+]}{[H_3L^{3+}]}\right) \tag{4}$$

$$K_{a(2)} = \left(\frac{\gamma_{HL^{1+}}\gamma_{H^+}}{\gamma_{H_2L^{2+}}}\right)\left(\frac{[HL^{1+}][H^+]}{[H_2L^{2+}]}\right) \tag{5}$$

$$K_{a(3)} = \left(\frac{\gamma_{L^0}\gamma_{H^+}}{\gamma_{HL^{1+}}}\right)\left(\frac{[L^0][H^+]}{[HL^{1+}]}\right) \tag{6}$$

En el límite de disoluciones acuosas diluidas ideales ($\gamma_i \to 1.0$), se tiene entonces que:

$$K_{a(1)_{\lim\gamma_i \to 1.0}} = \left(\frac{[H_2L^{2+}][H^+]}{[H_3L^{3+}]}\right) \tag{7}$$

$$K_{a(2)_{\lim\gamma_i\to 1.0}} = \left(\frac{[\mathrm{HL}^{1+}][\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{H_2L}^{2+}]}\right) \tag{8}$$

$$K_{a(3)_{\lim\gamma_i\to 1.0}} = \left(\frac{[\mathrm{L}^{0}][\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{HL}^{1+}]}\right) \tag{9}$$

Para un sistema ácido−base dado en medio acuoso, los valores de $K_{a(i)}$ son función de la temperatura, y del ambiente iónico (inerte) de las especies en cada uno de los equilibrios químicos.

Como se comprenderá, los equilibrios químicos sucesivos son acoplados, y así también las ecuaciones anteriores. De esta forma, es posible desarrollar el álgebra correspondiente, que permite conocer la composición química del sistema, en función del pH^+. Hoy día existen programas de cómputo que permiten resolver las ecuaciones para un sistema dado, a partir del conocimiento de los valores de las $K_{a(i)}$, y de la "concentración" iónica inerte particular en un experimento.

Dentro de este mismo tema, existen ácidos politrópicos que poseen ciertas particularidades, como la de presentar como especie predominante en uno de los equilibrios sucesivos, a una que siendo isoeléctrica (neutra), en un par iónico intramolecular. A este tipo de especies químicas, se les conoce generalmente como Zwitteriónicas (del alemán Zwitter: hermafrodita, híbrido). En Bioquímica son muy populares; se conocen como aminoácidos. Como una experiencia pedagógica válida, a continuación se abordará el estudio de un sistema politrópico aminoácido, como lo es la lisina.

El esquema de equilibrios químicos sucesivos de disociación protónica en medio acuoso, es el siguiente:

a) $H_3\overset{(+)}{N}-(CH_2)_4-\underset{\underset{NH_3^{(+)}}{|}}{CH}-COOH\Big]^{2+}_{(ac)} \rightleftharpoons H^+_{(ac)} + H_3\overset{(+)}{N}-(CH_2)_4-\underset{\underset{NH_3^{(+)}}{|}}{CH}-COO^{(-)}\Big]^{1+}_{(ac)}$

$K_{a(1)}=10^{-2.18}$ (25^oC)

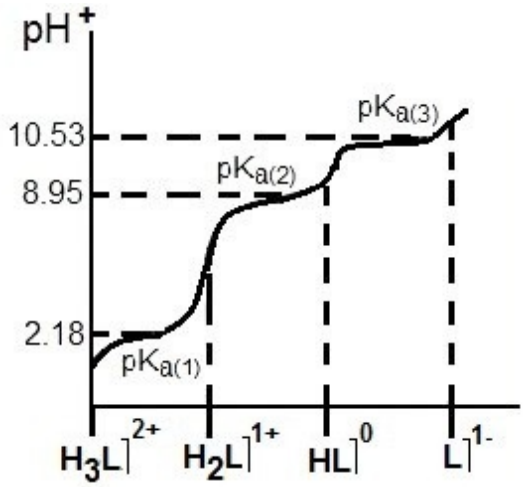
b) $H_3\overset{(+)}{N}-(CH_2)_4-\underset{\underset{NH_3^{(+)}}{|}}{CH}-COO^{(-)}\Big]^{1+}_{(ac)} \rightleftharpoons H^+_{(ac)} + H_3\overset{(+)}{N}-(CH_2)_4-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^{(-)}\Big]^{0}_{(ac)}$

$K_{a(2)}=10^{-8.95}$ (25^oC)

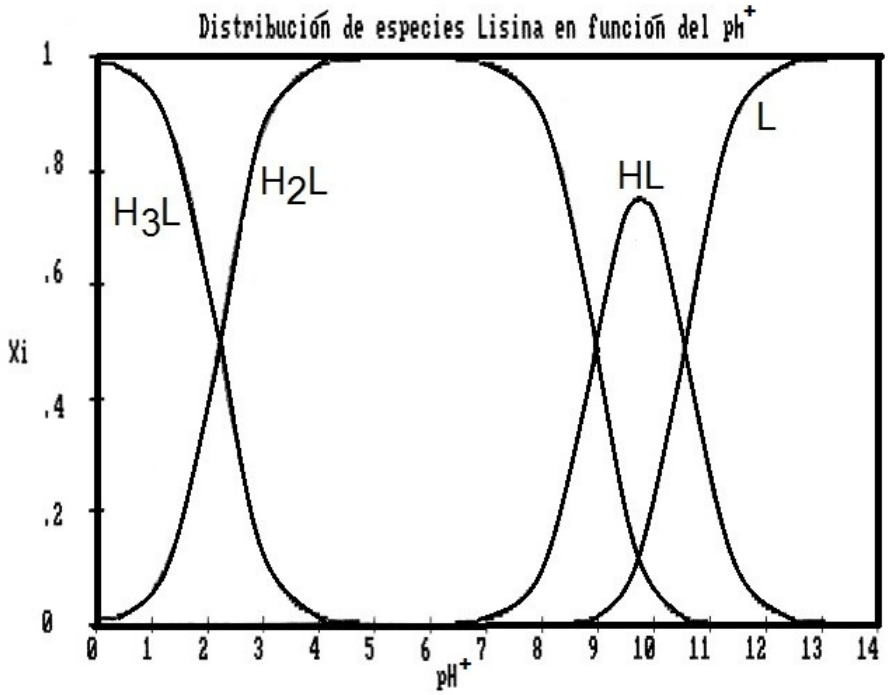
c) $H_3\overset{(+)}{N}-(CH_2)_4-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^{(-)}\Big]^{0}_{(ac)} \rightleftharpoons H^+_{(ac)} + H_2N-(CH_2)_4-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^{(-)}\Big]^{1-}_{(ac)}$

$K_{a(3)}=10^{-10.53}$ (25^oC)

Como se puede observar, en los equilibrios sucesivos b) y c) existe una especie química, que globalmente es neutra, pero intramolecularmente presenta un par iónico; es un zwitterión.
Para abundar en el análisis de estos tres equilibrios, en la figura siguiente se presenta un perfil de ellos, en términos del pH^+:



El predominio de $H_3L]^{2+}$, $H_2L]^{1+}$, $HL]^0$ y $L]^-$ en función del pH^+, se presenta en el diagrama $x_i - pH^+$ siguiente, construido con base en los valores antreriores de $pK_{a(i)}$ ($= -\log K_{a(i)}$):



Respecto al predomino de la especie HL$]^0$, es necesario acotar lo siguiente. El punto isoeléctrico (pI), es el valor del pH$^+$ al que un aminoácido (o un péptido) no posee carga eléctrica global alguna; esto es, las formas iónicas predominantes son precisamente las especies isoeléctricas. El pI puede también pensarse como el pH$^+$ de una disolución acuosa que contiene la forma isoeléctrica del aminoácido.
Para el caso que nos ocupa, el pI puede también obtenerse como la media aritmética de los valores de p$K_{a(2)}$ y p$K_{a(3)}$; esto es:

$$\text{pI} = \frac{\text{p}K_{a(2)} + \text{p}K_{a(3)}}{2} = \frac{8.95 + 10.53}{2} = 9.74$$

Así, a pH$^+$=9.74, se tiene el mayor predominio (x_i) de HL$]^0$. Véase la gráfica anterior para corroborarlo. La tabla siguiente puede ayudar también.

Distribución de especies predominantes
Lisina en función del pH+
K1 = 6.61E-3 K2 = 1.12E-9 K3 = 2.95E-11

pH+	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
0	.9934334	6.566596E-03	7.354586E-12	2.169603E-22	.999
.1	.9917471	8.252822E-03	1.163645E-11	4.32158E-22	.999
.2	.9896325	1.036753E-02	1.840321E-11	8.604301E-22	1
.3	.9869829	1.301701E-02	2.908903E-11	1.712187E-21	.999
.4	.9836677	.0163324	4.594814E-11	3.404787E-21	1
.5	.9795253	2.047468E-02	7.251623E-11	6.764835E-21	1
.6	.9743598	2.564017E-02	1.143244E-10	1.342644E-20	1
.700	.9679338	3.206618E-02	1.79997E-10	2.66126E-20	1
.800	.9599635	4.003652E-02	2.82927E-10	5.266189E-20	1
.900	.9501141	4.988585E-02	4.438083E-10	1.039962E-19	1
1	.9379984	6.200172E-02	6.944194E-10	2.048538E-19	1
1.1	.9231778	7.682224E-02	1.083191E-09	4.022789E-19	1
1.2	.9051728	9.482725E-02	1.68326E-09	7.869978E-19	1
1.3	.8834804	.1165195	2.603856E-09	1.532636E-18	.999
1.4	.8576066	.1423934	4.005974E-09	2.968454E-18	1
1.5	.8271116	.1728884	6.123281E-09	5.71224E-18	1
1.6	.7916723	.2083278	9.288925E-09	1.090907E-17	1
1.7	.751154	.2488461	1.396848E-08	2.065244E-17	1
1.8	.7056849	.2943151	2.079844E-08	3.871265E-17	1
1.9	.6557156	.3442843	3.062919E-08	7.177245E-17	1
2	.6020468	.3979532	4.457079E-08	1.314839E-16	.999
2.1	.5458068	.4541931	6.404109E-08	2.378378E-16	1
2.2	.4883731	.5116267	9.081786E-08	4.24613E-16	.999
2.3	.4312449	.5687551	1.270993E-07	7.481096E-16	1
2.4	.3758894	.6241105	1.755818E-07	1.301072E-15	1
2.5	.3235969	.676403	2.395649E-07	2.234832E-15	1
2.6	.2753693	.7246305	3.230979E-07	3.79451E-15	1
2.7	.2318654	.7681342	4.311763E-07	6.374946E-15	.999
2.8	.1934002	.8065992	5.700004E-07	1.060954E-14	1
2.9	.159987	.8400123	7.47314E-07	1.751155E-14	1
2.99	.1314061	.868593	9.728227E-07	2.869823E-14	1
3.09	.1072789	.8927199	1.25873E-06	4.6747E-14	1
3.19	8.713729E-02	.9128611	1.620399E-06	7.576053E-14	.999
3.29	.0704787	.9295192	2.077186E-06	1.222634E-13	1
3.39	5.680665E-02	.9431907	2.653484E-06	1.966244E-13	1
3.49	4.565656E-02	.9543401	3.380023E-06	3.153118E-13	1
3.59	.03661	.9633857	4.295534E-06	5.044733E-13	1
3.69	2.930098E-02	.9706936	5.448773E-06	8.055997E-13	1
3.79	2.341568E-02	.9765773	6.901177E-06	1.284528E-12	.999
3.89	.0186897	.9813016	8.730099E-06	2.04569E-12	1
3.99	1.490303E-02	.9850859	1.103292E-05	3.254697E-12	.999
4.09	1.187425E-02	.9881119	1.393229E-05	5.174196E-12	1
4.19	9.455114E-03	.9905273	1.758259E-05	8.22059E-12	1
4.29	7.525065E-03	.9924528	2.217819E-05	1.305408E-11	1
4.39	5.986601E-03	.9939854	2.796381E-05	2.072128E-11	.999
4.49	4.761158E-03	.9952036	3.524746E-05	3.288121E-11	1
4.59	3.785596E-03	.9961699	4.4417E-05	5.21637BE-11	.999
4.69	3.009313E-03	.9969348	5.596064E-05	8.273754E-11	1

Distribución de especies predominantes
Lisina en función del pH^+

pH+	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
4.79	2.391828E-03	.9975378	7.049287E-05	1.312094E-10	1
4.89	1.900799E-03	.9980104	8.878722E-05	2.08051E-10	1
4.99	1.510413E-03	.9983778	1.118177E-04	3.298604E-10	1
5.09	1.200102E-03	.9986591	1.408098E-04	5.229412E-10	.999
5.19	9.534761E-04	.9988693	1.773063E-04	8.289789E-10	1
5.29	7.574865E-04	.9990192	2.232489E-04	1.314041E-09	1
5.39	6.017525E-04	.9991172	2.810811E-04	2.082815E-09	1
5.49	4.780137E-04	.9991681	3.538778E-04	3.301202E-09	1
5.59	3.797022E-04	.9991748	4.455088E-04	5.23209E-09	.999
5.69	3.015968E-04	.9991375	5.608418E-04	8.292005E-09	.999
5.79	2.395472E-04	.9990545	7.059986E-04	1.314082E-08	1
5.89	1.902536E-04	.9989211	8.886813E-04	2.082403E-08	1
5.99	1.510951E-04	.9987303	1.118569E-03	3.29975E-08	1
6.09	1.19988E-04	.9984721	1.407831E-03	5.228404E-08	1
6.19	9.527744E-05	.9981329	1.771753E-03	8.283655E-08	.999
6.29	7.564841E-05	.9976947	2.229524E-03	1.312292E-07	.999
6.39	6.005599E-05	.9971346	2.805225E-03	2.078671E-07	1
6.49	4.767011E-05	.996423	3.529051E-03	3.292123E-07	1
6.59	3.783149E-05	.9955229	.0044388	5.212954E-07	1
6.69	3.001638E-05	.9943874	5.58174E-03	8.252537E-07	1
6.79	2.38086E-05	.9929579	7.016885E-03	1.306056E-06	.999
6.89	1.887762E-05	.9911613	8.817754E-03	2.066216E-06	1
6.99	1.49609E-05	.9889061	1.107564E-02	3.267283E-06	1
7.09	1.184989E-05	.9860794	1.390356E-02	5.163498E-06	1
7.19	9.378956E-06	.9825418	1.744071E-02	8.154195E-06	.999
7.29	7.416454E-06	.9781219	2.185779E-02	1.28654E-05	1
7.39	5.857908E-06	.9726116	2.736231E-02	2.027544E-05	.999
7.49	4.620323E-06	.9657591	3.420439E-02	3.190795E-05	1
7.59	3.63777E-06	.9572642	4.268202E-02	5.01259E-05	1
7.69	2.857916E-06	.9467739	5.314466E-02	7.857365E-05	1
7.79	2.239211E-06	.9338809	.065994	1.228348E-04	1
7.89	1.748666E-06	.918127	8.167992E-02	1.913955E-04	1
7.99	1.360095E-06	.8990132	.1006884	2.970275E-04	1
8.09	1.052737E-06	.8760231	.1235173	4.587162E-04	1
8.19	8.100901E-07	.8486536	.1506413	7.043065E-04	1
8.29	6.190754E-07	.816471	.1824545	1.073921E-03	.999
8.39	4.692842E-07	.7791719	.2192034	1.624296E-03	1
8.49	3.524278E-07	.7366611	.2609047	2.433885E-03	1
8.59	2.618792E-07	.6891263	.307265	3.608539E-03	.999
8.69	1.923116E-07	.6370948	.3576177	5.28735E-03	.999
8.79	1.394178E-07	.5814558	.410896	7.648058E-03	1
8.89	9.969116E-08	.5234263	.465662	1.091164E-02	1
8.99	7.026681E-08	.464461	.5201934	1.534562E-02	1
9.09	4.880324E-08	.4061149	.572619	2.126604E-02	1
9.19	3.339849E-08	.3498866	.6210755	2.903791E-02	1
9.29	2.252457E-08	.2970688	.6638565	3.907468E-02	1
9.39	1.49755E-08	.2486464	.699519	5.183473E-02	1
9.5	9.819232E-09	.2052481	.7269378	6.781401E-02	.999
9.60	6.352124E-09	.1671555	.7453135	8.753088E-02	.999

Distribución de especies predominantes
Lisina en función del pH^+

pH^+	H 3 L	H 2 L	H L	L	SUMA
9.70	4.055416E-09	.1343501	.7541486	.1115013	1
9.80	2.555635E-09	.1065862	.7532158	.1401981	.999
9.90	1.589633E-09	.0834641	.7425386	.1739973	1
10	9.757762E-10	6.449913E-02	.7223937	.2131072	1
10.1	5.909042E-10	.0491724	.6933336	.257494	1
10.2	3.52878E-10	3.696821E-02	.6562191	.3068127	1
10.3	2.077285E-10	2.739679E-02	.6122372	.360366	1
10.4	1.205017E-10	2.000777E-02	.5628862	.4171061	1
10.5	6.887643E-11	1.439712E-02	.5099143	.4756886	1
10.6	3.879455E-11	1.020884E-02	.4551962	.534595	1
10.7	2.154124E-11	7.13635E-03	.400588	.5922756	1
10.8	1.179937E-11	4.921131E-03	.3477663	.6473126	1
10.9	6.381711E-12	3.350765E-03	.2981037	.6985455	1
11.0	3.411821E-12	2.255245E-03	.252591	.7451538	1
11.1	1.805252E-12	1.50226E-03	.2118209	.7866769	1
11.2	9.465256E-13	9.916085E-04	.1760211	.8229873	.999
11.3	4.923902E-13	6.494086E-04	.1451253	.8542252	.999
11.4	2.544358E-13	4.224608E-04	.1188533	.8807243	1
11.5	1.307355E-13	2.732767E-04	9.678946E-02	.9029372	1
11.6	6.686036E-14	1.759456E-04	7.845213E-02	.921372	1
11.7	3.406146E-14	1.128425E-04	6.334297E-02	.9365442	1
11.8	1.729715E-14	7.214139E-05	5.098133E-02	.9489465	.999
11.9	8.761161E-15	4.600156E-05	4.092606E-02	.959028	1
12.0	4.428344E-15	2.927196E-05	3.278527E-02	.9671854	1
12.1	2.23451E-15	1.859489E-05	2.621931E-02	.9737621	1
12.2	1.125982E-15	1.179623E-05	2.093976E-02	.9790485	1
12.3	5.667729E-16	7.47516E-06	1.670508E-02	.9832874	1
12.4	2.850379E-16	4.732765E-06	1.331508E-02	.9866801	.999
12.5	1.432492E-16	2.994368E-06	1.060559E-02	.9893914	1
12.6	7.195131E-17	1.893444E-06	8.442726E-03	.9915553	.999
12.7	3.612394E-17	1.196764E-06	6.717973E-03	.9932808	1
12.8	1.812982E-17	7.561493E-07	5.343652E-03	.9946556	.999
12.9	0	4.776214E-07	4.249277E-03	.9957502	.999
13.0	0	3.016229E-07	3.378277E-03	.9966214	1
13.1	0	1.904429E-07	2.685323E-03	.9973145	1
13.2	0	1.20228E-07	2.134208E-03	.9978656	.999
13.3	0	7.589137E-08	1.695999E-03	.9983039	.999
13.4	0	4.790102E-08	1.347651E-03	.9986523	1
13.5	0	3.023178E-08	1.070772E-03	.9989292	1
13.6	0	1.90792E-08	8.50733E-04	.9991492	.999
13.7	0	1.204023E-08	6.758784E-04	.9993241	1
13.8	0	7.5979E-09	5.36943E-04	.999463	1
13.9	0	4.79449E-09	4.265565E-04	.9995734	1
14.0	0	3.025389E-09	3.388559E-04	.9996611	.999

De esta forma y como un complemento experimental a lo expuesto anteriormente, en el protocolo presente se construirá una disolución acuosa de cierta molaridad total analítica para el aminoácido DL-lisina, y llevada a un valor de pH^+=pI, se calcularán las fracciones molares (x_i) y las molaridades M_i de las especies químicas bajo dichas condiciones experimentales.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa (masas patrón)
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 6$ cm)
- 1 frasco lavador (capacidad ~ 0.5 L) para H_2O(l) monodestilada
- 1 garrafa con H_2O(l) monodestilada (~ 3 L)
- 1 frasco lavador (Nalgene, capacidad ~ 0.5 L) para H_2O(l) desmineralizada
- 1 garrafa con H_2O(l) desmineralizada (Nalgene, ~ 2 L)
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 matraces aforados (50, 100, 250 mL)
- 1 juego de vasos (25, 50, 100, 150, 250 mL)
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 lupa de mano
- 1 jeringa (0.3 mL)
- 1 agitador magnético-parrilla
- 1 juego de magnetos para agitación (pequeños)
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 pHmetro (calibrado a pH^+=10.00, $\theta = 25.0$°C)
- 1 termómetro (calibración previa)
- 2 soportes con base
- 3 pinzas (3 dedos)
- 1 ventilador-radiador
- 1 frasco con DL-lisina (pureza elevada)
- 1 frasco con NaOH (acuoso, concentrado, pureza elevada)
- 1 frasco con HCl (acuoso, concentrado, pureza elevada)

B. Técnica

1. Cuantificar la masa necesaria de DL-lisina, para construir una disolución acuosa ($V_T = 0.1$ L) con $[M]_{\mathrm{T,lisina}} = 0.01$ mol L^{-1}.
2. Transferir esta masa a un vaso ($V \sim 150$ mL) conteniendo 60-70 mL de H_2O(l) desmineralizado.
3. Bajo agitación magnética, disolver el soluto.
4. A las condiciones de agitación y $\theta = 25.0$°C, llevar el pH^+ de la disolución al valor de 9.74. Llevar el volumen total a $\sim$ 80-90 mL, con H_2O(l) desmineralizada.
5. Transferir la disolución a un matraz ($V = 0.1$ L) y ajustar el volumen con H_2O(l) desmineralizada. Corroborar que el pH^+ ($\theta = 25.0$°C) es de 9.74.

6. Se ha construido así una disolución acuosa, con $[\text{lisina}]_T = 0.01$ M, $\theta = 25.0°\text{C}$ y pH^+=9.74, que es el punto isoeléctrico.
7. Preservar la disolución, para estudios ulteriores eventuales.
8. Restituir el estado inicial de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH^+
- con compensación automática de θ ($0°\text{C} - 100°\text{C}$)
- calibración a pH^+=10.00 ($\theta = 20.0°\text{C}$)

II. Termómetro

- marca: Fisher-ERTCO
- modelo: 1003-3-BF
- número de serie: 15000A/L96-850
- rango: $(-10.0°\text{C}) - (+50.0°\text{C})$
- resolución: $0.1°\text{C}$
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolventes

1. DL-lisina
   %m =99.5
   Sigma
2. NaOH(s)
   %m =99.5
   J.T. Baker
3. HCl (acuoso, concentrado)
   %m =37.0
   Merck

4. $H_2O(l)$
   $\Omega^{-1}(23°C)= 0.6\mu S$
   fuente: laboratorio de los autores

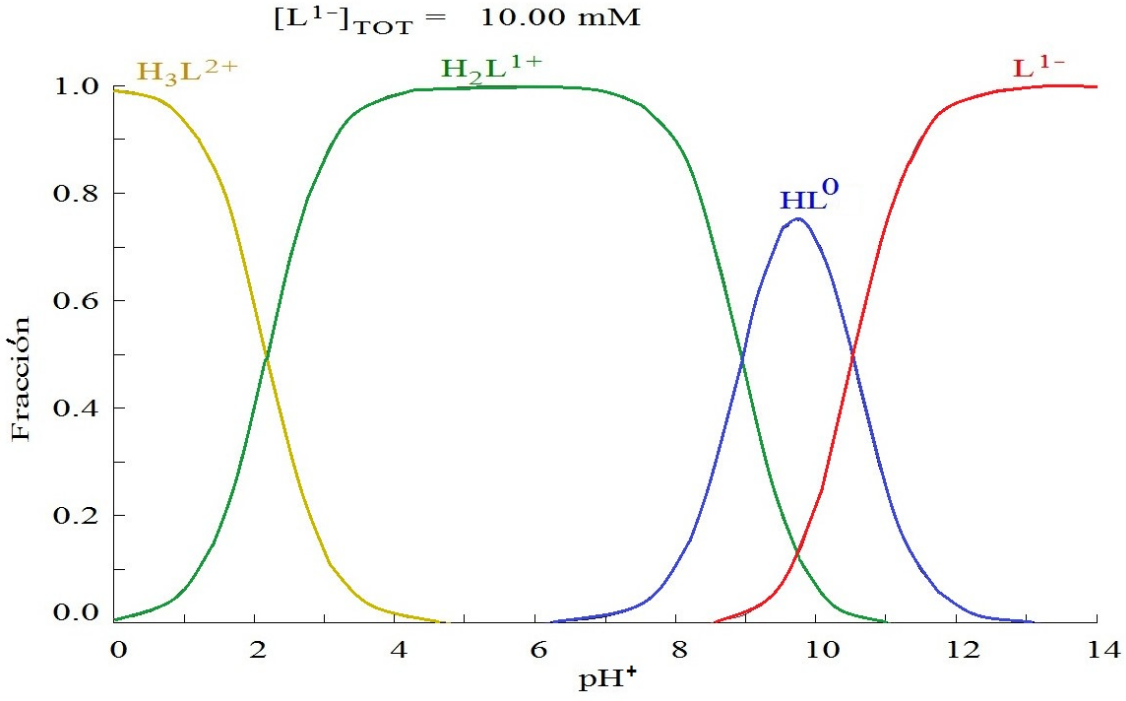
C. Datos experimentales y Resultados

Propiedades de la disolución acuosa construida.

a) $\theta = 25.0°C$
b) $V_T = 0.1$ L
c) pH^+ (=PI) = 9.74
d) $[\text{lisina}]_T = 0.01$ M
e) $\mu_T \simeq 2.4 \times 10^{-3}$ M

Comentarios

La disolución elaborada en el apartado **Experimental**, se encuentra a un valor de pH^+ (=9.74), que es a su vez el punto isoeléctrico. Es el pH^+ al que predomina la especie isoeléctrica $HL]^0$, que aún posee un protón disociable en el grupo $\epsilon-NH_3^{(+)}$. El predominio de $HL]^0$ se reitera en la gráfica x_i-pH^+ siguiente[1]:



[1]I. Puigdomenech, Sotware libre Hydra & Medusa, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockhholm, Sweden

De la misma gráfica se observa que el predominio de $HL\rceil^0$ no es absoluto: contribuyen (aunque en menor medida) también $H_2L\rceil^{1+}$ y $L\rceil^{1-}$. A dicho valor de $pH^+(=pI)$, las fracciones molares son:

$$x_{H_2L\rceil^{1+}} = 0.1225$$

$$x_{HL\rceil^0} = 0.7550$$

$$x_{L\rceil^{1-}} = 0.1225$$

Así que para $[L]_T \simeq 10^{-2}$M, las molaridades respectivas son:

$$[H_2L^{1+}] \simeq 1.2 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

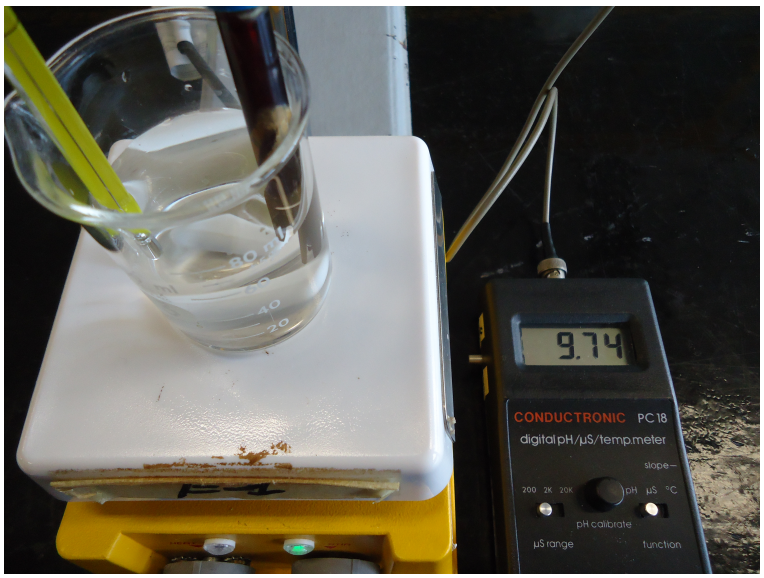
$$[HL^0] \simeq 7.5 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[L^{1-}] \simeq 1.2 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

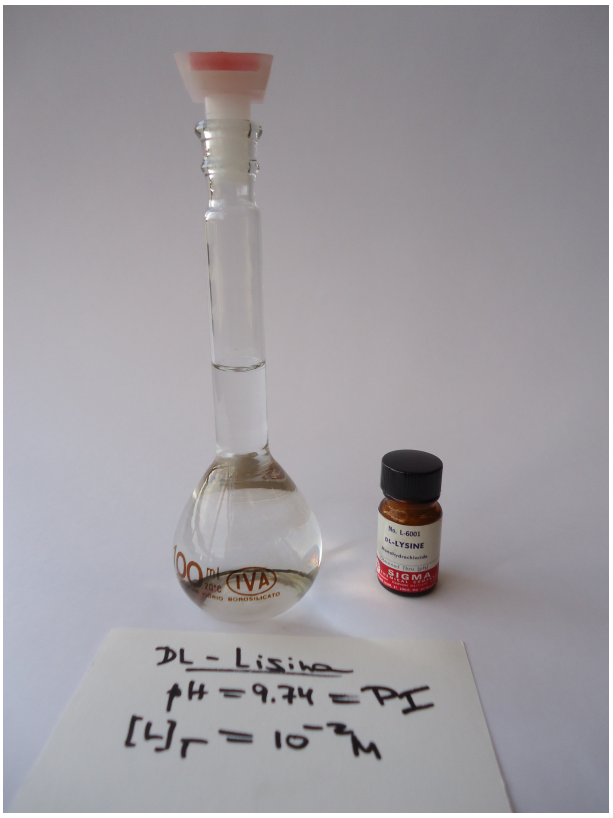
de esta forma, y de todo lo aquí expuesto, se puede concluir lo siguiente:

a) Con una infraestructura computacional y experimental accesible hoy día, es factible explorar ciertas facetas de los equilibrios ácido−base de los aminoácidos en disolución acuosa.
b) Del estudio realizado, destaca el pI, que caracteriza el predominio de especies zwitteriónicas.
c) El estudio revela que aunque $HL\rceil^0$ es predominante, existen otras especies (con carga eléctrica global diferente a cero) que coexisten en la disolución bajo las condiciones de pH^+ impuestas.

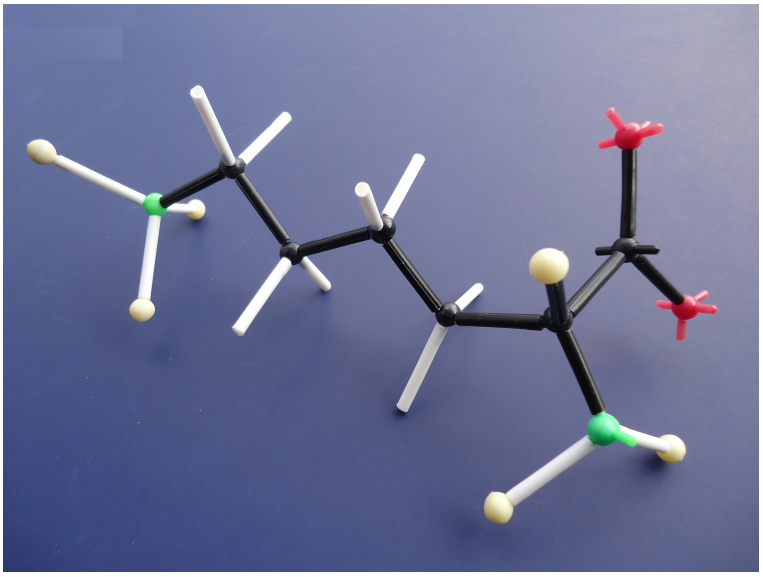
Como colofón a lo anterior, en las fotografías que siguen se muestran facetas del experimento aquí presentado.



Disolución de DL-lisina construida y su pH^+



Disolución acuosa de DL-lisina preparada en el experimento



Modelo (no a escala) de la especie isoeléctrica $HL]^0$ (un estado conformacional)

En función de los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización respectiva, extraer las conclusiones pertinentes.

Experimento 33. Composición de una disolución acuosa de aminoácidos en el punto isoeléctrico común

Antecedentes

Una clase de equilibrios químicos de importancia capital en cursos diversos del conocimiento científico y tecnológico, es la de los sistemas ácido−base (entendidos aquí como especies intercambiadoras de la partícula protón). Una subclase corresponde a los equilibrios químicos ácido−base en disolución acuosa, donde el disolvente mismo es un ácido−base.
Con la intención de explorar ciertos aspectos del Equilibrio Químico, con base en el empleo de sistemas ácido−base en medio acuoso, es que aquí se aborda un esquema de equilibrios sucesivos de disociación protónica en medio acuoso.
Considérese un ácido poliprótico en medio acuoso, para el cual se presenta el esquema siguiente:

$$H_3L^{3+}_{(ac)} \rightleftharpoons H_2L^{2+}_{(ac)} + H^+_{(ac)}; \quad K_{a(1)} = \frac{(a_{H_2L^{2+}})(a_{H^+})}{(a_{H_3L^{3+}})} \tag{1}$$

$$H_2L^{2+}_{(ac)} \rightleftharpoons HL^{1+}_{(ac)} + H^+_{(ac)}; \quad K_{a(2)} = \frac{(a_{HL^{1+}})(a_{H^+})}{(a_{H_2L^{2+}})} \tag{2}$$

$$HL^{1+}_{(ac)} \rightleftharpoons L^0_{(ac)} + H^+_{(ac)}; \quad K_{a(3)} = \frac{(a_{L^0})(a_{H^+})}{(a_{HL^{1+}})} \tag{3}$$

Las constantes $K_{a(1)}$, $K_{a(2)}$ y $K_{a(3)}$ denotan a las constantes de los equilibrios químicos sucesivos de disociación protónica de H_3L^{3+} em medio acuoso, en términos de las actividades de las especies químicas. A este respecto, considerando que $a_i = \gamma_i[i]$ donde γ_i denota el coeficiente de actividad de i, y $[i]$ es la concentración analítica de i, se tiene para las expresiones (1)-(3):

$$K_{a(1)} = \left(\frac{\gamma_{H_2L^{2+}}\gamma_{H^+}}{\gamma_{H_3L^{3+}}}\right)\left(\frac{[H_2L^{2+}][H^+]}{[H_3L^{3+}]}\right) \tag{4}$$

$$K_{a(2)} = \left(\frac{\gamma_{HL^{1+}}\gamma_{H^+}}{\gamma_{H_2L^{2+}}}\right)\left(\frac{[HL^{1+}][H^+]}{[H_2L^{2+}]}\right) \tag{5}$$

$$K_{a(3)} = \left(\frac{\gamma_{L^0}\gamma_{H^+}}{\gamma_{HL^{1+}}}\right)\left(\frac{[L^0][H^+]}{[HL^{1+}]}\right) \tag{6}$$

En el límite de disoluciones acuosas diluidas ideales ($\gamma_i \to 1.0$), se tiene entonces que:

$$K_{a(1)_{\lim\gamma_i \to 1.0}} = \left(\frac{[H_2L^{2+}][H^+]}{[H_3L^{3+}]}\right) \tag{7}$$

$$K_{a(2)_{\lim\gamma_i\to 1.0}} = \left(\frac{[\mathrm{HL}^{1+}][\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{H_2L}^{2+}]}\right) \tag{8}$$

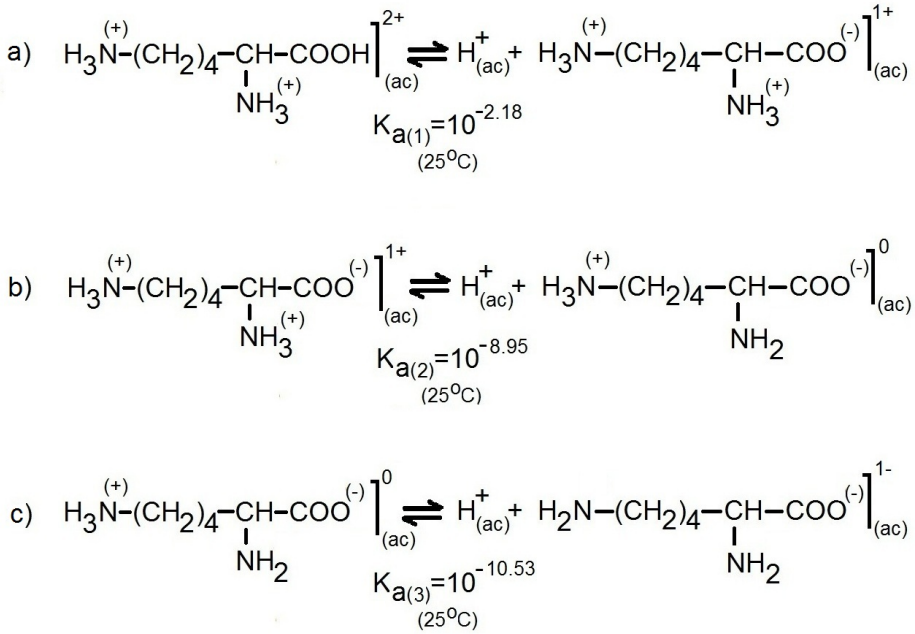
$$K_{a(3)_{\lim\gamma_i\to 1.0}} = \left(\frac{[\mathrm{L}^{0}][\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{HL}^{1+}]}\right) \tag{9}$$

Para un sistema ácido−base dado en medio acuoso, los valores de $K_{a(i)}$ son función de la temperatura, y del ambiente iónico (inerte) de las especies en cada uno de los equilibrios químicos.

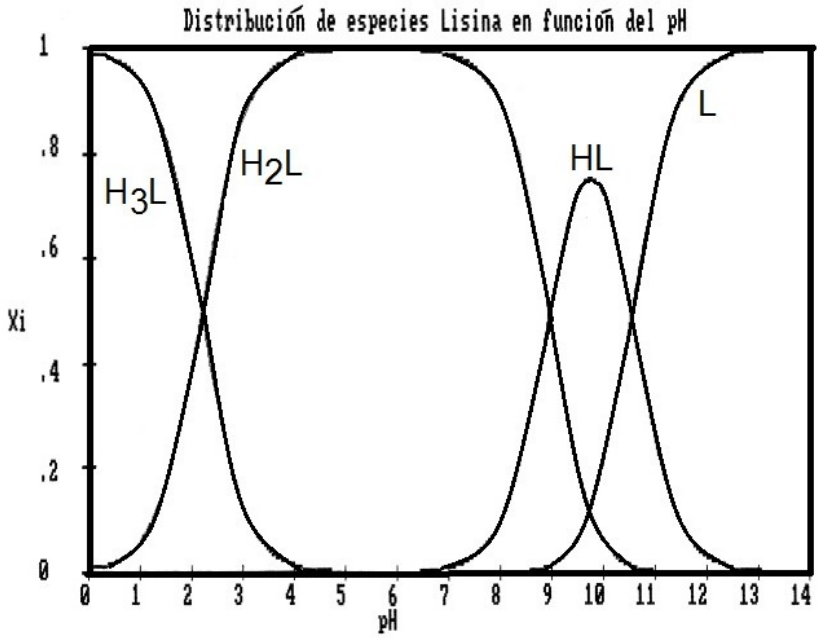
Como se comprenderá, los equilibrios químicos sucesivos son acoplados, y así también las ecuaciones anteriores. De esta forma, es posible desarrollar el álgebra correspondiente, que permite conocer la composición química del sistema, en función del pH^+. Hoy día existen programas de cómputo que permiten resolver las ecuaciones para un sistema dado, a partir del conocimiento de los valores de las $K_{a(i)}$, y de la "concentración" iónica inerte particular en un experimento.

Dentro de este mismo tema, existen ácidos politrópicos que poseen ciertas particularidades, como la de presentar como especie predominante en uno de los equilibrios sucesivos a una que, siendo isoeléctrica (neutra), en un par iónico intramolecular. A este tipo de especies químicas, se les conoce generalmente como Zwitteriónicas (del alemán Zwitter: hermafrodita, híbrido). En Bioquímica son muy populares; se conocen como aminoácidos. Como una experiencia pedagógica válida, a continuación se abordará el estudio de un sistema politrópico aminoácido, como lo es la lisina.

El esquema de equilibrios químicos sucesivos de disociación protónica en medio acuoso, es el siguiente:



Como se puede observar, en los equilibrios sucesivos b) y c) existe una especie química, que globalmente es neutra, pero intramolecularmente presenta un par iónico; es un zwitterión.
Para ahondar en el análisis de estos tres equilibrios, en la figura siguiente se presenta un perfil de ellos, en términos del pH^+:

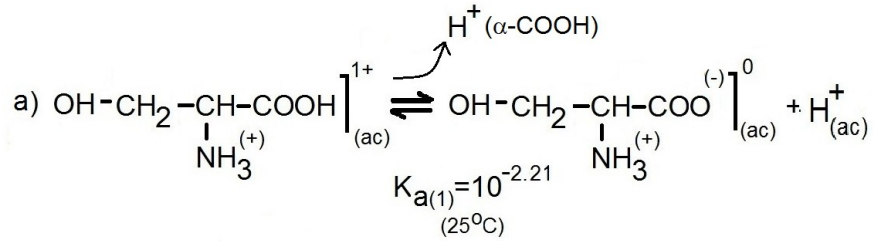


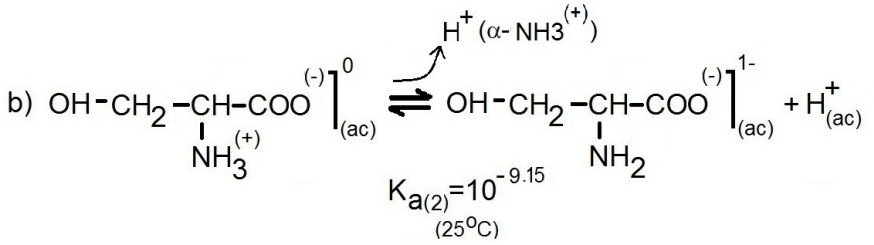
La gráfica anterior presenta a las fracciones molares (x_I) de todas las especies orgánicas participantes en los tres equilibrios químicos a), b) y c), en función del pH^+. De particular interés resulta la zona de pH^+ correspondientes a los límites 9.0 y 11.0. Esta es la zona de predominio de la especie zwitteriónica $HL\rceil^0$. De hecho, y a pH^+=9.74, su predominio es el mayor ($x_{HL\rceil^0} = 0.7550$; $x_{H_2L\rceil^{1+}} = 0.1225 = x_{L\rceil^{1-}}$). Otras zonas en la escala del pH^+, muestran el predominio de otras especies. Así por ejemplo y a $pH^+ \sim 0.0$, predomina el diclorhidrato de lisina, y a $pH^+ > 12$, el lisirato de sodio (asumiendo aquí como contraiones a Cl^- y Na^+).
Respecto al predomino de la especie $HL\rceil^0$, es necesario acotar lo siguiente. El punto isoeléctrico (pI), es el valor del pH^+ al que un aminoácido (o un péptido) no posee carga eléctrica global alguna; esto es, las formas iónicas predominantes son precisamente las especies isoeléctricas. El pI puede también pensarse como el pH^+ de una disolución acuosa que contiene la forma isoeléctrica del aminoácido.
Para el caso que nos ocupa, el pI puede también obtenerse como la media aritmética de los valores de $pK_{a(2)}$ y $pK_{a(3)}$; esto es:

$$pI = \frac{pK_{a(2)} + pK_{a(3)}}{2} = \frac{8.95 + 10.53}{2} = 9.74$$

Así, a pH^+=9.74, se tiene el mayor predominio (x_i) de $HL]^0$. Véase la gráfica anterior para corroborarlo.
De interés central para el protocolo presente, es el establecimiento de los esquemas de equilibrios químicos de disociación protónica sucesiva en medio acuoso, para dos aminoácidos, como lo son la serina y la tirosina.

I. Serina





y que bajo otra notación, se pueden escribir como:

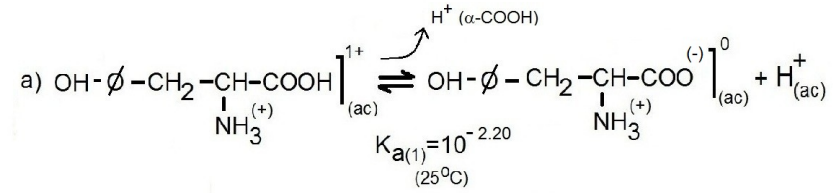
a) $H_2L]^{1+}_{(ac)} \rightleftharpoons HL]^0_{(ac)} + H^+_{(ac)}$; $pK_{a(1)}(\alpha-COOH)=2.21$

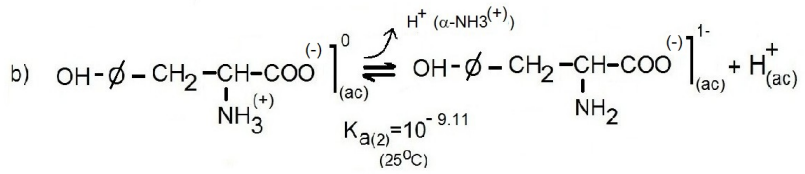
b) $HL]^0_{(ac)} \rightleftharpoons L]^{1-}_{(ac)} + H^+_{(ac)}$; $\quad pK_{a(2)}(\alpha-NH_3^{(+)}) = 9.15$

Para estos equilibrios:

$$PI = \frac{pK_{a(1)} + pK_{a(2)}}{2} = 5.68$$

II. Tirosina





y que también se pueden representar por:

a) $\mathrm{H_3L}\rceil^{1+}_{(\mathrm{ac})} \rightleftharpoons \mathrm{H_2L}\rceil^{0}_{(\mathrm{ac})} + \mathrm{H}^{+}_{(\mathrm{ac})}$; $\mathrm{pK}_{a(1)}(\alpha{-}\mathrm{COOH}){=}2.20$

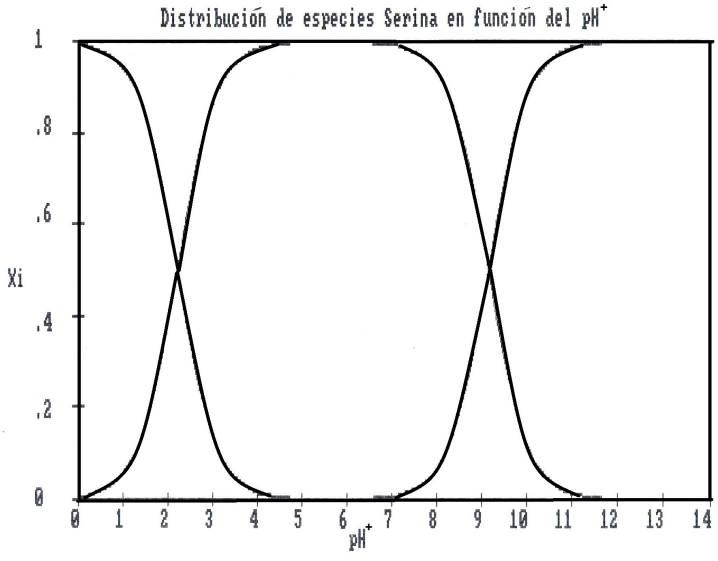
b) $\mathrm{H_2L}\rceil^{0}_{(\mathrm{ac})} \rightleftharpoons \mathrm{HL}\rceil^{1-}_{(\mathrm{ac})} + \mathrm{H}^{+}_{(\mathrm{ac})}$; $\mathrm{pK}_{a(2)}(\alpha{-}\mathrm{NH}_3^{(+)}) = 9.11$

c) $\mathrm{HL}\rceil^{1-}_{(\mathrm{ac})} \rightleftharpoons \mathrm{L}\rceil^{2-}_{(\mathrm{ac})} + \mathrm{H}^{+}_{(\mathrm{ac})}$; $\mathrm{pK}_{a(3)}(\mathrm{HO\text{-}R}){=}\ 10.07$

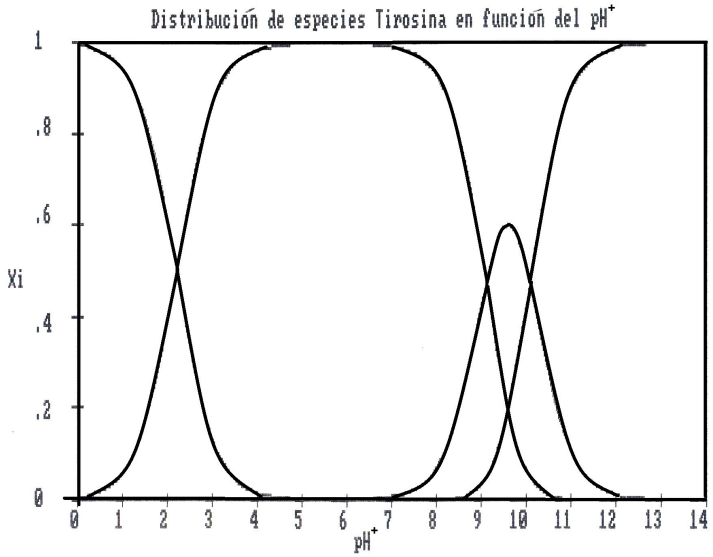
Así también, y para estos equilibrios:

$$\mathrm{PI} = \frac{\mathrm{pK}_{a(1)} + \mathrm{pK}_{a(2)}}{2} = 5.65$$

Respecto a los casos I y II, ambas series de equilibrios químicos pueden tratarse, y expresar los valores de x_i en términos del pH^+. Las dos gráficas[1] que siguen muestran (en el formato de salida original) la distribución de especies (x_i) en función del pH^+, para la serina y



[1]programa DISTRI: Rodolfo Acevedo-Chávez y María Eugenia Costas.



De las gráficas resalta el que para un $pH^+ \simeq 5.66$, en ambas disoluciones acuosas la especie predominante en forma absoluta ($x_i - 1.00$) es la zwiteriónica.
De esta forma,y como objetivo central del protocolo presente, se construirá una disolución acuosa de cierta molaridad (común) para serina y tirosina, y llevada a cierto pH^+=pI de ambos aminoácidos. Bajo estas condiciones, las especies zwitteriónicas de ambos aminoácidos son las preponderantes, y es factible conocer con detalle la composición de la disolución bajo estudio.

Experimental

A. Infraestructura

- 1 balanza analítica ($S = 0.0001$ g) con calibración previa
- 1 juego de espátulas (balanza analítica)
- papel para cuantificación de masas (balanza analítica)
- 1 embudo para polvos ($\phi \sim 3$ cm)
- 1 frasco lavador (capacidad ~ 0.5 L) para H_2O(l) monodestilada
- 1 garrafa con H_2O(l) monodestilada (~ 3 L)
- 1 frasco lavador (Nalgene, capacidad ~ 0.5 L) para H_2O(l) desmineralizada
- 1 garrafa con H_2O(l) desmineralizada (Nalgene, ~ 3 L)
- 1 rollo de papel absorbente
- 1 matraces aforados (50, 100, 250 mL)
- 1 juego de vasos (25, 50, 100, 150, 250 mL)
- 1 juego de pipetas Pasteur (con bombilla)
- 1 lupa de mano
- 1 jeringa (0.3 mL)
- 1 agitador magnético-parrilla

- 1 juego de magnetos para agitación (pequeños)
- 1 imán flexible para extracción de magnetos
- 1 pHmetro (calibrado a pH^+=4.00, $\theta = 25.0°C$)
- 1 termómetro (calibración previa)
- 2 soportes con base
- 3 pinzas (3 dedos)
- 1 ventilador-radiador
- 1 frasco con DL-serina (pureza elevada)
- 1 frasco con DL-tirosina (pureza elevada)
- 1 frasco con NaOH (acuoso, concentrado, pureza elevada)
- 1 frasco con HCl (acuoso, concentrado, pureza elevada)

B. Técnica

1. Cuantificar las masas necesarias de DL-serina y DL-tirosina, para construir una disolución acuosa ($V_T = 0.1$ L) con $[\text{serina}]_T = [\text{tirosina}]_T = 0.01$ M.
2. Agregar ambas masas al interior de un vaso ($V \sim 150$ mL) conteniendo 80-90 mL de $H_2O(l)$ desmineralizada. Disolver ambos aminoácidos bajo agitación magnética.
3. Llevar la disolución a $\theta = 25.0°C$, y ajustar el pH^+ al valor de 5.66. Corroborar su constancia.
4. Transferir la disolución a un matraz aforado ($V = 0.1$ L) y ajustar el volumen con $H_2O(l)$ desmineralizada. Corroborar que el pH^+=5.66.
5. Se ha construido así una disolución acuosa con dos aminoácidos (serina y tirosina) con molaridades respecticas 10^{-2} M, y a un pH^+=punto isoeléctrico de ambas especies isoeléctricas (ver **Comentarios**).
6. Preservar la disolución, para estudios ulteriores eventuales.
7. Restituir el estado inicial de la infraestructura empleada.

Resultados

En un experimento realizado, se obtuvieron los datos siguientes.

A. Instrumentación

I. pHmetro

- marca: CONDUCTRONIC
- modelo: PC18-CL7
- rango: $00.00 - 14.00$
- resolución: ± 0.01
- ajuste de pendiente: $50 - 59$ mV/pH^+

- con compensación automática de θ (0°C−100°C)
- calibración a pH^+=4.00 ($\theta = 25.0$°C)

II. Termómetro

- marca: Fisher-ERTCO
- modelo: 1003-3-BF
- número de serie: 15000A/L96-850
- rango: (−10.0°C) − (+50.0°C)
- resolución: 0.1°C
- calibrado de fábrica

B. Reactivos y disolventes

1. DL-serina
   %m =99.5
   Sigma
2. DL-tirosina
   %m =99.5
   Sigma
3. NaOH(s)
   %m =99.9
   J.T. Baker
4. HCl (acuoso, concentrado)
   %m =37.0
   Merck
5. H_2O(l)
   Ω^{-1}(23°C)= 0.6μS
   fuente: laboratorio de los autores

C. Datos experimentales y Resultados

Propiedades de la disolución acuosa construida.

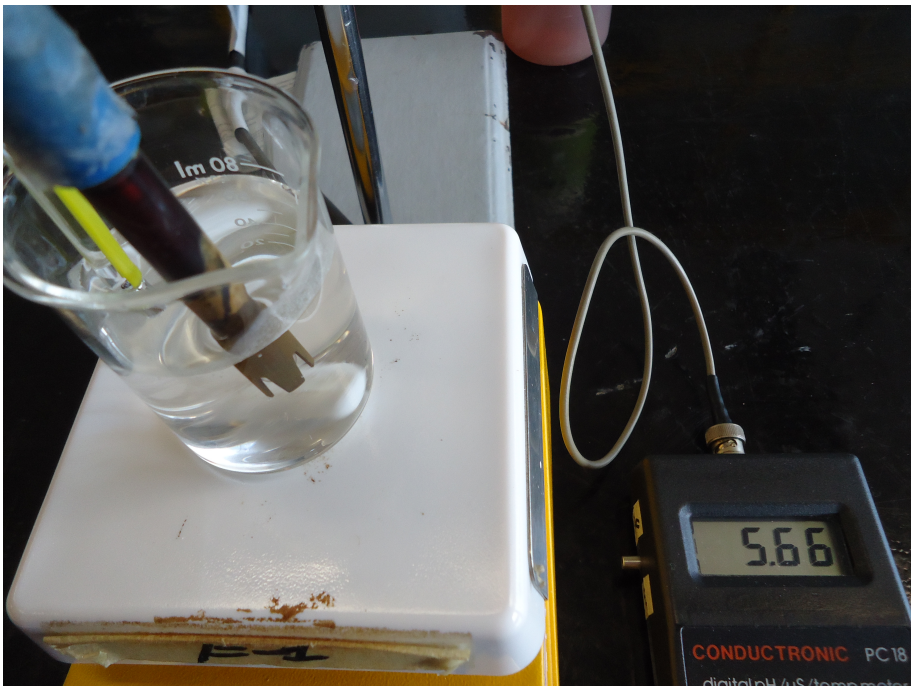
a) $\theta = 25.0$°C
b) $V_T = 0.1$ L
c) pH^+ (=PI) = 5.66
d) $[\text{serina}]_T$=$[\text{tirosina}]_T$ = 0.01 M

Comentarios

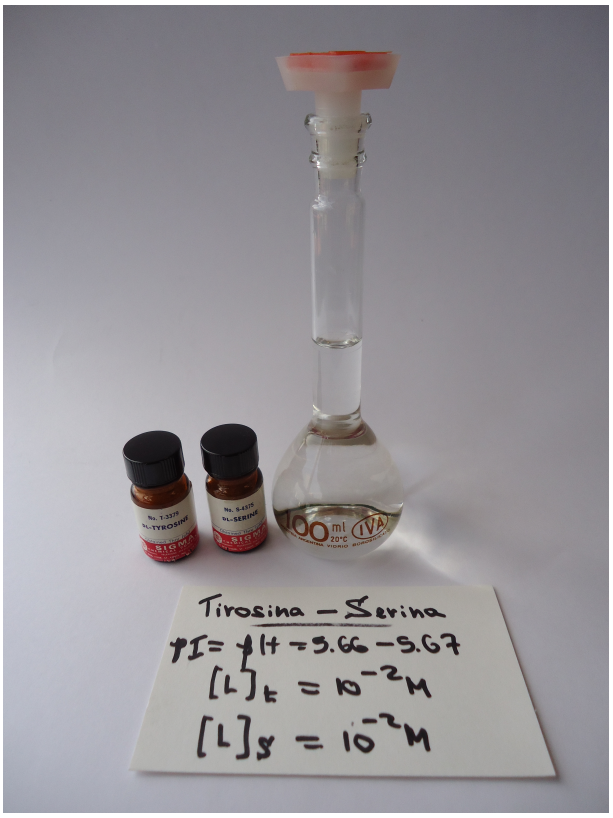
Del experimento desarrollado y mostrado, destaca el hecho de haber construido una disolución acuosa de dos aminoácidos, y cuyo pH^+ corresponde justamente al punto isoeléctrico de ambos. A este valor de pH^+, las especies respectivas predominantes son las isoeléctricas $HL\rceil^0$ de serina y $H_2L\rceil^0$ de tirosina; ambas zwitteriónicas, que poseen intramolecularmente un grupo $NH_3^{(+)}$ (ácido conjugado) y un grupo $COO^{(-)}$ (base conjugada). A este valor de pH^+ (=5.66), $x_{HL\rceil^0} = x_{H_2L\rceil^0} = 1.00$. Así, las concentraciones son: [serina]$\rceil^0$=[tirosina]$\rceil^0 = 1 \times 10^{-2}$ M.
De esta forma, con una infraestructura computacional y experimental accesible hoy día, es factible revisar ciertos tópicos del Equilibrio Químico, sobre la base del empleo de ácidos polipróticos (en este caso, aminoácidos) y su conducta ácido−base en disolución acuosa.
Como colofón a lo anterior, en las fotografías que siguen se muestran facetas del experimento aquí presentado.

Lote de aminoácidos (laboratorio de los autores)

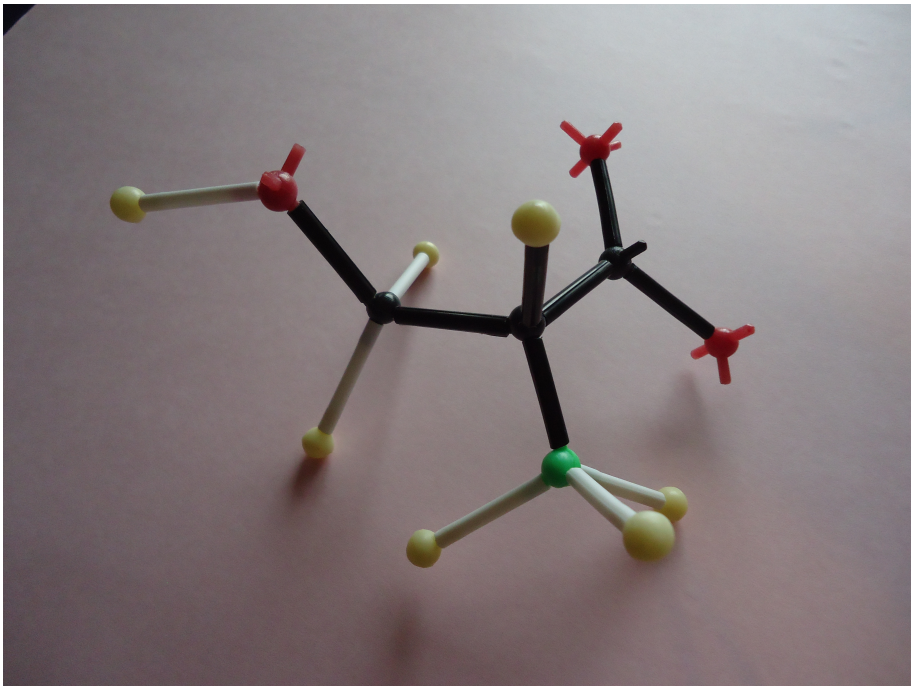
Arreglo experimental para la medición de pH^+



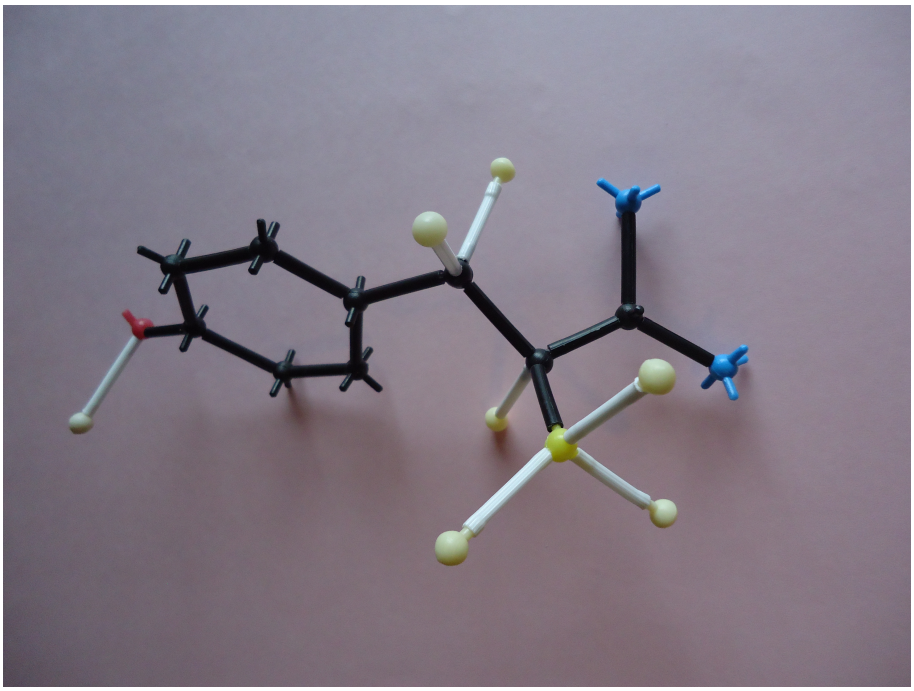
pH^+ (=5.66) de la disolución construida



La disolución acuosa de serina y tirosina construida en el experimento



Modelo (no a escala) de la estructura conformacional de la serina zwitteriónica



Modelo (no a escala) de la estructura conformacional de la tirosina zwitteriónica

Con base en los objetivos planteados en el protocolo presente y de su realización respectiva, extraer las conclusiones pertinentes.

Experimento 34. Computacional. El sistema ácido débil (HA^0)−OH^-: estados de equilibrio químico en el curso de una reacción de titulación

Antecedentes

En los cursos introductorios sobre la Fisicoquímica del Equilibrio Químico, es dado elegir algunos esquemas de reacciones químicas elementales (sobre todo en fase gas), para así establecer ciertas definiciones, y realizar también la caracterización termodinámica clásica en torno a la condición de equilibrio de los sistemas reactivos, y que es el Equilibrio Químico.
Particularmente y para las condiciones de T y P constantes, se desarrolla la relación entre el $\Delta\overline{G}^0$ de una reacción química y el parámetro constante de equilibrio químico, K^0_{eq}. Para K^0_{eq} se desarrollan a su vez las expresiones tanto de equilibrios químicos bajo condiciones de idealidad, como fuera de esta condición límite. Con estos fundamentos, se abordan entonces ejemplos típicos de equilibrios químicos, preponderantemente en fase homogénea (no condensada y condensada).
No obstante estos avances, categorías como la de los equilibrios químicos ligante−protón y su conducta ante el mismo pH^+, son considerados a pertenecer al ámbito de la Química, y por tanto son obviados de los cursos referidos anteriormente. Esta y varias omisiones más, provoca entonces una visión trunca (y distorsionada) del equilibrio químico, que es Fisicoquímica.
En contraposición a dicha óptica tradicionalista, aquí los autores consideran que en los cursos introductorios, es importante mostrar un abanico lo más amplio y representativo posible acerca de las categorías diferentes del equilibrio químico. No debemos olvidar que después de todo, el equilibrio químico es inherente a toda reacción química, al margen del tipo, clase o categoría a la que ella pertenezca.
En concordancia con lo anterior, mostraremos en este protocolo un ejemplo de carácter computacional, consistente en el estudio de los estados de equilibrio químico en disolución acuosa, en el curso de una reacción de neutralización (titulación) entre un ácido débil monoprótico (HS^0) y la base fuerte OH^-.

Metodología

Como se refirió en el apartado anterior, el objetivo del protocolo es estudiar los diferentes estados de equilibrio en disolución acuosa de una reacción química llevada a cabo, etapa por etapa, entre un ácido débil tipo monoprótico (HA^0) y la base fuerte OH^-. Esta reacción química considera tres fases: titulación del ácido antes del punto de equivalencia, titulación en el punto de equivalencia, y titulación posterior a dicho punto.
En la primera fase, se calcula el pH^+ al equilibrio para cada una de las etapas de la titulación, partiendo de 100.0 mL de HA^0 (0.1 M), e incorporando progresivamente al titulante NaOH (0.1 M). Por tanto, en cada etapa, se presentan al equilibrio valores

diferentes de la relación $[A^-]/[HA^0]$, y por tanto, de pH^+.
En la segunda fase, se calcula el pH^+ al equilibrio, para cuando (y asumiendo una cuantitatividad al 100 % de conversión $HA^0 \rightarrow A^-$) todo el HA^0 se ha convertido en la base conjugada A^-.
En la tercera fase, se incorporan ahora y en forma progresiva al titulante en exceso. En cada etapa de incorporación, se calcula el pH^+.
En todos los cálculos, se considera la dilución de la disolución, con una única aproximación, que es la de considerar la aditividad de volúmenes. En los apartados que siguen se presentan los considerandos para cada fase, así como cálculos ilustrativos, y tablas respectivas. Al final, se presentan y comentan los resultados globales.

Resultados

Primera fase: Titulación antes del punto de equivalencia

En esta fase, el pH^+ se calcula (para cada etapa de equilibrio químico), sobre la base de considerar que éste depende exclusivamente de la proporción entre A^- y HA^0, y no de las molaridades de A^- y HA^0. La ecuación que sigue así lo ilustra:

$$K_a^{0\,\prime}{}_{(\mu>0)} = 10^{-5.0} = \frac{[H]^+[A]^-}{[HA^0]}$$

Para efectos de claridad al interesado, a continuación se muestran dos ejemplos de cálculo:

Primera fase

Etapa 0:
En esta etapa, se tiene solamente HA^0 0.1 M en disolución acuosa (V = 100.0 mL). La disociación parcial de HA^0, produce H^+ y A^- en la misma relación molar; esto es $[H^+]$=$[A^-]$. Por tanto, se tiene entonces que:

$$10^{-5.0} = \frac{[H^+]^2}{[HA^0]} = \frac{[H^+]^2}{0.1} \quad \therefore [H^+] = 10^{-3}$$

$$\therefore pH^+ = -\log[H^+] = 3.0$$

Etapa 5:

$$K_a^{0\prime} = 10^{-5.0} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA^0]}$$

$$10^{-5.0} = \frac{[H^+](50)}{(50)} = [H^+]$$

$$\therefore pH^+ = -\log[H^+] = 5.0 \quad (= pK_a^{0\prime} \text{de } HA^0)$$

La tabla siguiente presenta tanto los datos como los resultados obtenidos para una serie ilustrativa de etapas de titulación de 100.0 mL de HA^0 (0.1 M) con NaOH (0.1 M).

etapa	$[HA^0]$	% de concentración molar inicial de HA^0	$[A^-]$	% de la concentración molar acumulada de A^- (% de titulación)	pH^+
0	0.100	100	0.000	0	3.00
1	0.090	90	0.010	10	4.05
2	0.080	80	0.020	20	4.39
3	0.070	70	0.030	30	4.63
4	0.060	60	0.040	40	4.82
5	0.050	50	0.050	50	5.00[1]
6	0.040	40	0.060	60	5.18
7	0.030	30	0.070	70	5.37
8	0.020	20	0.080	80	5.60
9	0.010	10	0.090	90	5.95
10	0.005	5	0.095	95	6.28
11	0.001	1	0.099	99	6.99

Segunda fase: Titulación en el punto de equivalencia

Aquí se considera que la reacción de HA^0 y OH^-, en el punto de equivalencia, al ser de una cuantitatividad virtualmente del 100 %, conduce al agotamiento de HA^0, y su conversión a A^-:

$$1HA^0_{(ac)} + 1NaOH_{(ac)} \Longrightarrow 1Na^+_{(ac)} + 1A^-_{(ac)} + H_2O(l)$$

Ello implica que en la disolución, existe solamente A^-. A este respecto, se tiene que considerar ahora el esquema siguiente para A^-:

$$A^-_{(ac)} + H_2O(l) = AH^0_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$$

y para el cual se tiene:

$$K_b^{0\prime} = \frac{[AH^0][OH^-]}{[A^-]}$$

Por otro lado se tiene:

$$(K_b^{0\prime})(K_a^{0\prime}) = 10^{-14.0}$$

[1] valor del $pK_a^{0\,\prime}$ de HA^0

y por tanto:

$$K_b^{0\prime} = \frac{10^{-14.0}}{K_a^{0\prime}} = \frac{10^{-14.0}}{10^{-5.0}} = 10^{-9.0}$$

Además, y del esquema previo, se desprende que $[AH]^0$=$[OH]^-$, y

$$10^{-9.0} = \frac{[AH^0][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]}$$

En este punto, sí es importante considerar la dilución explícita del sistema: se partió de 100.0 mL de HA^0 (0.1 M), y se agregaron 100.0 mL de NaOH 0.1 M. Asumiendo que los dos volúmenes son aditivos, se tiene entonces que en este punto, el volumen total del sistema es de 200.0 mL. Por tanto,

$$[A^-] = \frac{0.01 \text{ mol}}{0.2 \text{ L}} = 0.05 \text{ M}$$

Entonces y de la ecuación anterior, se tiene que:

$$[OH^-] = 2.23 \times 10^{-5.5} \text{M}$$
$$\therefore \text{pOH}^- = 5.15$$
$$\therefore \text{pH}^+ = 8.85$$

Así, y en la tabla siguiente, se presentan los datos y resultados correspondientes a esta fase:

etapa	$[HA^0]$	% de concentración molar inicial de HA^0	$[A^-]$	% de la concentración molar acumulada de A^- (% de titulación)	pH^+
12	0.0	0	0.05	100	8.85

Tercera fase: Titulación posterior del punto de equivalencia

La disolución acuosa es ahora una mezcla de $Na^+_{(ac)}$ y $A^-_{(ac)}$, y exceso de NaOH. Como el grupo OH^- es una base más fuerte que la base A^-, el pH^+ se calcula teniendo en cuenta únicamente la concentración molar del grupo OH^- (es decir, la concentración de NaOH como agente titulante). Como ejemplo, se calculará aquí una primera etapa posterior al punto de equivalencia, y que aquí llamaremos "titulación al 110 %"(es decir, 10 % de exceso de NaOH respecto al punto de equivalencia).
Consideraciones:

1. Se inició la titulación con 100.0 mL de AH^0 (0.1 M).

2. Cuando se neutralizó el total virtual (100 %) de HA^0, se agregaron 100.0 mL de NaOH 0.1 M.

3. Lo anterior implica que en este punto de equivalencia, el volumen total de la disolución sea 200.0 mL (asumiendo aditividad de volúmenes).

4. Ahora, y para una titulación del 110 %, se han agregado 10.0 mL más de NaOH 0.1 M, y entonces, el volumen total es ahora de 210.0 mL (en ésta y las etapas posteriores, se asumirá aditividad de volúmenes).

5. Por tanto, la concentración molar de OH^- (como NaOH), es:

$$\begin{aligned} M_0V_0 &= M_fV_f \\ \therefore M_f &= \frac{M_0V_0}{V_f} = \frac{(0.1)(10)}{(210)} = 0.00476 \text{ M} \\ \therefore [OH^-] &= 0.00476 \text{ M} \\ \therefore [pOH^-] &= 2.32 \\ \therefore [pH^+] &= 11.68 \end{aligned}$$

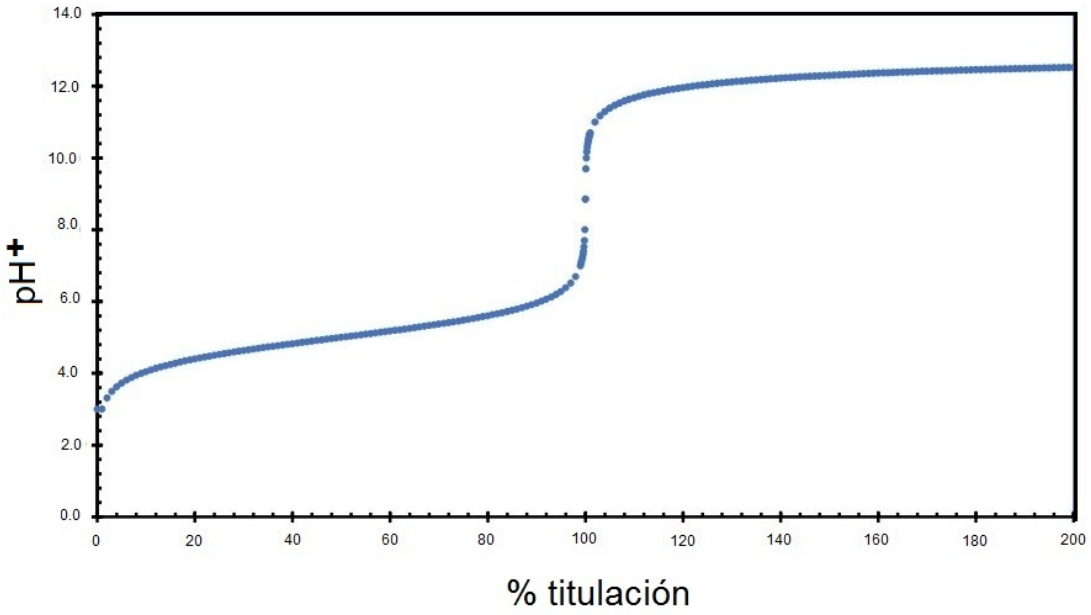
De esta manera, se calculó el pH^+ de etapas subsecuentes de titulación, posteriores al punto de equivalencia. La tabla siguientes muestra algunas etapas representativas:

etapa	% titulación	$[OH^-]$	pOH^-	pH^+
13	110	4.76×10^{-3}	2.32	11.68
14	120	9.10×10^{-3}	2.04	11.96
15	130	1.30×10^{-2}	1.88	12.11
16	140	1.60×10^{-2}	1.78	12.22
17	150	2.00×10^{-2}	1.69	12.30
18	160	2.30×10^{-2}	1.64	12.36
19	170	2.60×10^{-2}	1.59	12.41
20	180	2.80×10^{-2}	1.54	12.45
21	190	3.10×10^{-2}	1.51	12.49
22	200	3.30×10^{-2}	1.48	12.52

Resultados globales

En apartados anteriores, se abordó un conjunto de estados de equilibrio químico en disolución acuosa ($\theta = 25.0°C$, $\mu_T = 0.5$ M), para una reacción entre un ácido monoprótico ($K_a^{0\prime} = 10^{-5.0}$) y el grupo OH^-. Aunque las tablas anteriores (fases primera

y tercera) mostraron estados suficientemente representativos, los cálculos para ellas fueron ampliados, considerando etapas mucho más cercanas, unas de otras.
Todo el conjunto de los estados de equilibrio termodinámico (tanto reactivos, como no reactivos) han sido compendiados en forma gráfica, en la modalidad pH^+ en función del % de titulación, y que se presenta a continuación:



De esta forma y con base en lo expuesto con antelación, se puede concluir que con ayuda de una infraestructura documental y computacional accesible, es factible realizar un estudio sistemático, exhaustivo y pormenorizado de los diferentes estados de equilibrio termodinámico, correspondientes a la reacción de titulación de un ácido débil tipo monoprótico, por la base fuerte OH^-. En el estudio, el empleo de la fisicoquímica y termodinámica del equilibrio, ha sido fundamental. Todo lo anterior pudiera significar una experiencia pedagógica en otras áreas y disciplinas.
En función de los objetivos planteados en la realización del protocolo presente, y su realización respectiva por interesados, extraer las conclusiones correspondientes.

Bibliografía

- Arata, K. *Metal Oxide Catalysis*, **2**, 665 (2009).
- Atkins, P.W., de Paula, J., *Physical Chemistry*, 8th Ed., W.H. Freeman and Company, New York, USA (2006).
- Charlson, R.J., Rodhe, H. *Nature*, **295**, 683 (1982).
- Devanathan, R. *Energy Environ. Sci.*, **1**, 101 (2008).
- Denbigh, K.G. *The Principes of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press, UK (1981).
- Helgeson, H.C., Kirkham D.H., Flowers, G.C. *Amer. Jour. Sci.*, **281**, 1249 (1981).
- Jones, L., Atkins, P. *Chemistry. Molecules, Matter and Change*, 4th Ed. W.H. Freeman and Company, New York (1999).
- Kielland, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).
- Klotz, I.M., Rosenberg, R.M., *Chemical Thermodynamics*, 5th Ed., Wiley Interscience Pub, USA (1994).
- Kuhn, H., Försterling, H.D., Waldeck, D.H., *Principios de Fisicoquímica*, 2a Ed. Cengage Learning, Inc. México (2012).
- Ladd M., *Introduction to Physical Chemistry*, Cambridge University Press, UK (1998).
- Maréchal, Y. *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*, Elsevier. The Netherlands (2007).
- Martell, A.E., Motekaitis, R.J. *Stability Constants*, 2nd Ed. Wiley-VCH. USA (1992).
- Murrell, J.N., Jenkins, A.D. *Properties of Liquids and Solutions*, John Wiley & Sons, UK (1994).
- Rilbe, H. *pH and Buffer Theory*, Wiley Series in Solution Chemistry, Volume 1, John Wiley & Sons Ltd., England (1996).
- Ritchie, C.D. *Physical Organic Chemistry*, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc. USA (1990).
- Robson M., *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*, John Wiley & Sons Ltd., England (2007).

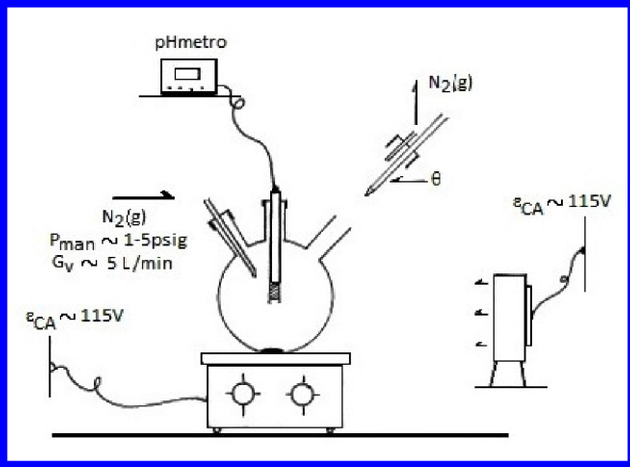
- Sohn, J.R. *Trends Chem. Eng.*, **8**, 105 (2003).
- Urbansky, E.T., Schock, M.R. *Journal of Chemical Education*, **77** (12) 1640 (2000).
- Wright, M.R. *An Introduction to Aqueous Electrolite Solutions*, John Wiley & Sons, Ltd. UK (2007).
- Yamamoto, H., Ishihara, K. en *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).

Equilibrios Químicos Ligante-Protón. Volumen I
es una obra editada por la Facultad de Química, UNAM.
Se utilizó la familia de la fuente Computer Modern de 12 puntos.
Edición en LaTeX.

El cuidado de la edición estuvo a cargo de
María Eugenia Costas Basín

Publicación autorizada por el Comité Editorial de la Facultad de Química.

Marzo 2020



Dirección General de Asuntos
del Personal Académico

9 786073 030847