

QUIMICA ANALÍTICA
(63.05)

SOLUCIONES DE ANFOLITOS
63.05.11

Lic. Ana María Martín
Sr. Hernán Pellegrini

SOLUCIONES DE ANFOLITOS

Martín, Ana María y Pellegrini, Hernán

La teoría de Bronsted y Lowry define a las especies como un ácido o una base de acuerdo a su función en la reacción ácido-base de transferencia de un catión hidrógeno. Una especie anfiprótica es aquella que puede actuar tanto como ácido o como base (puede perder o ganar un H^+) dependiendo del otro reactante.

Por ejemplo, HCO_3^- actúa como un ácido en presencia de NaOH pero como una base en presencia de HCl.

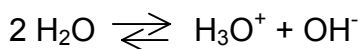
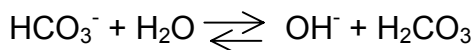
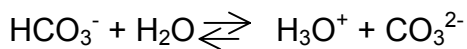
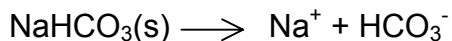
Los aniones que tienen hidrógenos ionizables son anfipróticos en ciertos solventes como el agua.

Las características anfipróticas del agua es una propiedad importante de este solvente.

Ejemplos de anfilitos en solución acuosa:

HCO_3^-	Hidrogeno carbonato
HS^-	Hidrogeno sulfuro
HPO_4^{2-}	Hidrógeno fosfato

La puesta en solución de $NaHCO_3$ provoca las reacciones siguientes:



$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad K_b = \frac{[OH^-][H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{k_w}{K_{a1}}$$

$$k_w = [H_3O^+][OH^-]$$

El balance de masa para este sistema es:

$$C_a = [Na^+]$$

$$C_a = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Y el balance de electro neutralidad es:

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}]$$

Si la concentración analítica de la sal es mayor que 10^{-3} M desestimamos los $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ pues podemos considerar que los cationes hidrógenos liberados por el HCO_3^- en la reacción como ácido son neutralizados por los HO^- que se forman por la reacción como base. Combinando el balance de electro neutralidad con el balance de masa y las desestimaciones propuestas y simplificando queda:

$$C_a = C_a - [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$k_{a1} k_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}k_{a1} + \text{p}k_{a2}}{2}$$

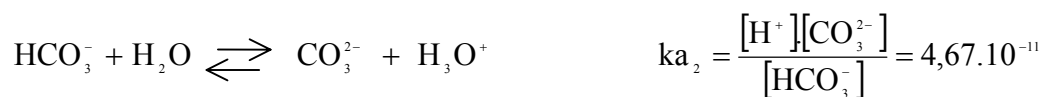
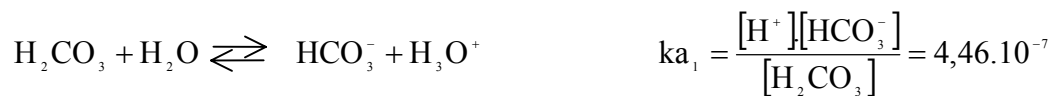
Sin embargo, no siempre puede desestimarse $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y $[\text{OH}^-]$; en los siguientes ejemplos se muestran algunas excepciones.

Ejemplo N°1:

Calcular el pH de una solución acuosa que es 0,1 M en carbonato ácido de sodio NaHCO_3 a 25°C .

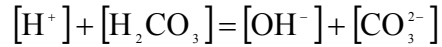
Datos: $k_{a1} = 4,46 \cdot 10^{-7}$; $k_{a2} = 4,67 \cdot 10^{-11}$; $k_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$.

Reacciones y Constantes:



Estimación:

Estudiando el comportamiento de la especie anfótera en agua puede advertirse que $k_{b2} \gg k_{a2}$ con lo que $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$.

Balance protónico:**Supuestos:**

$$[\text{HCO}_3^-] \cong C_0 = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] \ll [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{CO}_3^{2-}]$$

Reemplazando en el balance protónico los supuestos y luego las concentraciones molares de las demás especies, por las expresiones que involucran las constantes asociadas a las reacciones de equilibrio antes descritas queda:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\frac{C_0 \cdot [\text{H}^+]}{ka_1} = \frac{ka_2 \cdot C_0}{[\text{H}^+]}$$

$$\frac{C_0 \cdot [\text{H}^+]^2}{ka_1} = ka_2 \cdot C_0$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{ka_2 \cdot C_0 \cdot ka_1}{C_0}$$

$$[\text{H}^+]^2 = ka_1 \cdot ka_2$$

Cálculo del pH:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{ka_1 \cdot ka_2} = \sqrt{4,46 \cdot 10^{-7} \cdot 4,67 \cdot 10^{-11}} = 4,56 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 8,34$$

$$\text{De hecho } \frac{1}{2} (\text{p}ka_1 + \text{p}ka_2) = \frac{1}{2} (6,35 + 10,33) = 8,34.$$

Verificación de supuestos:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ M y } [\text{H}^+] = 4,56 \cdot 10^{-9} \text{ M por lo que } [\text{H}^+] \text{ es desestimable frente a } [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

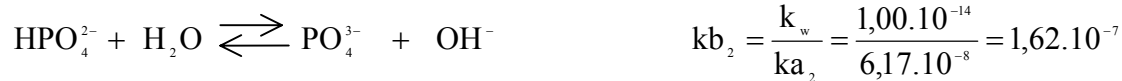
$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ M y } [\text{OH}^-] = 2,19 \cdot 10^{-6} \text{ M por lo que } [\text{OH}^-] \text{ es desestimable frente a } [\text{CO}_3^{2-}].$$

Ejemplo N°2:

Calcular el pH de una solución acuosa que es 0,001 M en di hidrógeno ortofosfato de sodio (NaH_2PO_4) a 25°C.

Datos: $k_{a_1} = 5,90 \cdot 10^{-3}$; $k_{a_2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$; $k_{a_3} = 4,80 \cdot 10^{-13}$; $k_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$.

Reacciones y Constantes:



Estimación:

Estudiando el comportamiento de la especie anfótera en agua puede advertirse que $k_{a_2} \gg k_{b_3}$, con lo que $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$.

Balance protónico:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

Supuestos:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cong C_0 = 0,01 \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] \ll [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{HPO}_4^{2-}]$$

Reemplazando en el balance protónico los supuestos y luego las concentraciones molares de las demás especies, por las expresiones que involucran las constantes asociadas a las reacciones de equilibrio antes descripta nos queda:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$[\text{H}^+] + \frac{C_0 \cdot [\text{H}^+]}{ka_1} = \frac{ka_2 \cdot C_0}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 + \frac{C_0 \cdot [\text{H}^+]^2}{ka_1} = ka_2 \cdot C_0$$

$$[\text{H}^+]^2 \cdot \left\{ 1 + \frac{C_0}{ka_1} \right\} = ka_2 \cdot C_0$$

$$[\text{H}^+]^2 \cdot \left\{ \frac{ka_1 + C_0}{ka_1} \right\} = ka_2 \cdot C_0$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{ka_1 \cdot ka_2 \cdot C_0}{ka_1 + C_0}} = \sqrt{\frac{5,90 \cdot 10^{-3} \cdot (6,17 \cdot 10^{-8}) \cdot 0,01}{5,90 \cdot 10^{-3} + 0,01}} = 7,26 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 5,14$$

Véase que si $C_0 \geq 10 \cdot ka_1$ podría desestimarse ka_1 frente a C_0 y de tal modo se llegaría a la expresión $[\text{H}^+] = \sqrt{ka_1 \cdot ka_2}$ con lo que $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}ka_1 + \text{p}ka_2)$.

Esto sucedería si $C_0 \geq 10 \cdot (5,90 \cdot 10^{-3}) = 5,90 \cdot 10^{-2}$ pero aquí esta aproximación no se cumple puesto que $C_0 = 0,001 \text{ M} < 0,059 \text{ M}$.

$$\text{De hecho } \frac{1}{2} (\text{p}ka_1 + \text{p}ka_2) = \frac{1}{2} (2,23 + 7,21) = 4,72 \neq 5,14.$$

Verificación de supuestos:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 8,50 \cdot 10^{-6} \text{ M} \text{ y } [\text{PO}_4^{3-}] = 5,62 \cdot 10^{-13} \text{ M} \text{ por lo que } [\text{PO}_4^{3-}] \text{ es desestimable frente a } [\text{HPO}_4^{2-}].$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 8,50 \cdot 10^{-6} \text{ M} \text{ y } [\text{OH}^-] = 1,38 \cdot 10^{-9} \text{ M} \text{ por lo que } [\text{OH}^-] \text{ es desestimable frente a } [\text{HPO}_4^{2-}].$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ M} \text{ y } [\text{H}^+] = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ M} \text{ por lo que } [\text{H}_3\text{PO}_4] \text{ no es desestimable frente a } [\text{H}^+].$$

Ejemplo N°3:

Calcular el pH de una solución acuosa que es 0,1 M en sulfuro ácido de sodio NaHS a 25°C.
 Datos: $ka_1 = 9,10 \cdot 10^{-8}$; $ka_2 = 1,20 \cdot 10^{-15}$; $k_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$.

Reacciones y Constantes:



Estimación:

Estudiando el comportamiento de la especie anfótera en agua puede advertirse que $kb_2 \gg ka_2$ con lo que $[H^+] \ll [OH^-]$.

Balance protónico:

$$[H^+] + [H_2S] = [OH^-] + [S^{2-}]$$

Supuestos:

$$[HS^-] \cong C_0 = 0,1 \text{ M}$$

$$[H^+] \ll [H_2S]$$

Reemplazando en el balance protónico los supuestos y las concentraciones molares de las demás especies, por las expresiones que involucran las constantes asociadas a las reacciones de equilibrio antes descriptas queda:

$$[H_2S] = [OH^-] + [S^{2-}]$$

$$\frac{C_0 \cdot [H^+]}{ka_1} = \frac{k_w}{[H^+]} + \frac{ka_2 \cdot C_0}{[H^+]}$$

$$\frac{C_0 \cdot [H^+]^2}{ka_1} = k_w + ka_2 \cdot C_0$$

$$[H^+]^2 = \frac{k_w \cdot ka_1 + ka_2 \cdot C_0 \cdot ka_1}{C_0}$$

Cálculo del pH:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_w \cdot ka_1}{C_0} + ka_2 \cdot ka_1} = \sqrt{\frac{1,00 \cdot 10^{-14} \cdot 9,10 \cdot 10^{-8}}{0,1} + 1,20 \cdot 10^{-15} \cdot 9,10 \cdot 10^{-8}} = 9,60 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 10,02$$

Véase que si $ka_2 \cdot ka_1 \geq 10 \cdot \frac{k_w \cdot ka_1}{C_0}$ podría desestimarse $\frac{k_w \cdot ka_1}{C_0}$ frente a $ka_2 \cdot ka_1$ y de tal modo se llegaría a la expresión $[H^+] = \sqrt{ka_1 \cdot ka_2}$ con lo que $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pka}_1 + \text{pka}_2)$.

Esto sucedería si $C_0 \geq \frac{10 \cdot k_w}{ka_2} = \frac{10 \cdot (1,00 \cdot 10^{-14})}{1,20 \cdot 10^{-15}} = 83,33 \text{ M}$ pero aquí ésta aproximación no se cumple puesto que $C_0 = 0,1 \text{ M} < 83,33 \text{ M}$.

$$\text{De hecho } \frac{1}{2}(\text{pka}_1 + \text{pka}_2) = \frac{1}{2}(7,04 + 14,92) = 10,98 \neq 10,02$$

Verificación de supuestos:

$[H_2S] = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $[H^+] = 9,60 \cdot 10^{-11} \text{ M}$ por lo que $[H^+]$ es desestimable frente a $[H_2S]$.

$[S^{2-}] = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y $[OH^-] = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ por lo que $[OH^-]$ no es desestimable frente a $[S^{2-}]$.

Bibliografía

Butler, J. N. Solubility and pH calculations. Addison – Wesley Publishing Company, Inc. 1964.

Ebbing, D. D. General Chemistry. Houghton Mifflin. 1993.