• Expresión matemática de β. (Ácido monoprótico y su base conjugada)

Considerar una disolución que contiene C_a (HCl), C_b (NaOH) y C (HA), donde HA es un ácido monoprótico.

Reacciones involucradas
$$\begin{cases} HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- \\ NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^- \\ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \\ HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \end{cases}$$

Incognitas: $[Cl^-], [Na^+], [H^+], [OH^-], [HA]$ y $[A^-]$

i) Balance de electroneutralidad $\{$ $[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [A^-]$

ii) Balances de materia $\begin{cases} C_a = [Cl^-] \\ C_b = [Na^+] \end{cases}$ y $C = [HA] + [A^-]$

iii) Condiciones de equilibrio $\{$ $K_a = \dfrac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ y $K_w = [H^+][OH^-]$

• Se resolverá para C_b en términos de $[H^+]$.

- Para el sistema HA/A^-, de la K_a se despeja $[A^-]$:

$[A^-] = \dfrac{K_a \cdot [HA]}{[H^+]}$ y del balance de materia para $C = [HA] + [A^-]$
$[HA] = C - [A^-]$

$$[A^-] = \frac{K_a\,(C - [A^-])}{[H^+]} = \frac{K_a \cdot C - K_a \cdot [A^-]}{[H^+]} \Rightarrow [H^+][A^-] = K_a C - K_a [A^-]$$

$$[H^+][A^-] + K_a [A^-] = K_a C \Rightarrow [A^-]([H^+] + K_a) = K_a C \quad \therefore \quad [A^-] = \frac{K_a \cdot C}{[H^+] + K_a}$$

- Sustituyendo en la ecuación del BEN:

$$[H^+] + C_b = \frac{K_w}{[H^+]} + C_a + \frac{K_a \cdot C}{[H^+] + K_a} \quad \therefore \quad C_b = C_a - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_a \cdot C}{[H^+] + K_a}$$

- Considerando el caso donde sólo se adiciona una base fuerte Cb, i.e. $C_a = 0$.

$$C_b = \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] + \frac{K_a C}{[H^+] + K_a}$$

- Para obtener la expresión para β, utilizamos la "regla de la cadena":

$$\frac{dC_b}{dpH} = \left(\frac{dC_b}{d[H^+]}\right) \times \left(\frac{d[H^+]}{dpH}\right)$$

- Sabemos que, $pH = -\log[H^+] \therefore [H^+] = 10^{-pH}$ y para una función exponencial se conoce lo siguiente: $f(x) = a^u \Rightarrow f'(x) = u' \cdot a^u \cdot \ln a$, entonces:

$$\frac{d[H^+]}{dpH} = \frac{d(10^{-pH})}{dpH} = \frac{d(-pH)}{dpH} \cdot 10^{-pH} \cdot \ln(10) = -2.303 \cdot 10^{-pH} = -2.303[H^+]$$

- Ahora diferenciamos Cb en función de $[H^+]$:

$$\frac{dC_b}{d[H^+]} = \frac{d\left\{\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] + \frac{K_a C}{[H^+] + K_a}\right\}}{d[H^+]} = -\frac{K_w}{[H^+]^2} - 1 + K_a C\left\{\frac{d\, 1/([H^+] + K_a)}{d[H^+]}\right\}$$

$$= -\frac{K_w}{[H^+]^2} - 1 - \frac{K_a C}{(K_a + [H^+])^2}$$

- Por lo tanto, la capacidad amortiguadora obtenida es:

$$\frac{dC_b}{dpH} = (-2.303 \cdot [H^+])\left\{-\frac{K_w}{[H^+]^2} - 1 - \frac{K_a \cdot C}{(K_a + [H^+])^2}\right\}$$

$$\beta = 2.303\left\{\underset{\substack{\downarrow \\ OH^-}}{\frac{K_w}{[H^+]}} + \underset{\substack{\downarrow \\ H^+}}{[H^+]} + \underset{\substack{\downarrow \\ HA/A^-}}{\frac{K_a \cdot C[H^+]}{(K_a + [H^+])^2}}\right\}$$

- $\beta = \beta_{OH^-} + \beta_{H^+} + \beta_{HA/A^-}$ o de una manera más general:

$\beta = \beta_w + \sum_i \beta_i$ (otros ácidos y bases).