

DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN USANDO EL MÉTODO DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN

*Germania Micolta S.
Departamento de Química,
Universidad del Valle.*

RESUMEN

Cuando se titula una solución de un ácido débil con una base fuerte y el proceso se sigue potenciométricamente, un análisis matemático del sistema en-vuelto, permite calcular las constantes de disociación del ácido que se titula a partir de los datos registrados, sin necesidad, de ningún trabajo experimental adicional. El método consiste en resolver simultáneamente un sistema de ecuaciones las cuales incluyen ecuaciones de constantes de equilibrio, el principio de conservación de las especies apropiadas, el principio de neutralidad eléctrica y el uso de las funciones de distribución conocidas como fracciones α

Descripción del método

Se considera el cálculo de una curva de titulación potenciométrica, en el cual un volumen inicial V_a mL de una solución C_a molar de un ácido débil poliprotico H_nA , se titula con una solución C_b molar de $NaOH$. Cuando se han añadido V_b mL de la solución de $NaOH$, podemos escribir las siguientes ecuaciones.

1. Conservación de especies.

a) Para el ácido:

$$[H_n A] + [H_{n-1} A^-] + \dots + [A^{n-}] = V_a C_a / (V_a + V_b) \quad (1)$$

b) Para la base:

$$[N_a^+] = V_b C_b / (V_a + V_b) \quad (2)$$

2. Neutralidad eléctrica.

$$[H^+] + [N_a^+] = [OH^-] + [H_{n-1} A^-] + 2[H_{n-2} A^{2-}] + \dots + n[A^{n-}] \quad (3)$$

Las ecuaciones (1), (2) y (3) se pueden combinar para obtener:

$$[H^+] + V_b C_b / (V_a + V_b) = [OH^-] + [V_a C_a / (V_a + V_b)] (\alpha_1 + 2\alpha_2 + \dots + n\alpha_n) \quad (4)$$

donde

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1} A^-]}{[H_n A] + [H_{n-1} A^-] + \dots + [A^{n-}]}$$

es la fracción de anión total presente como $H_{n-1} A^-$ y así sucesivamente¹.

El progreso de una titulación usualmente se indica por medio del volumen V_b de solución de base añadida. Una forma alterna es utilizar la razón de titulación $F = V_b C_b / V_a C_a = V_b / V_E$, donde V_E es el volumen de base requerido para alcanzar el punto de equivalencia.

Aquí en este artículo, un nuevo parámetro δ se presenta y está definido en la siguiente forma:

$$\delta = \alpha_1 + 2\alpha_2 + \dots + n\alpha_n = \sum_{i=1}^n i\alpha_i \quad (5)$$

Reemplazando esta definición en la ecuación (4), podemos despejar el valor de δ y obtendremos la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{V_b C_b}{V_a C_a} + \frac{d(V_a + V_b)}{V_a C_a} = F \left(1 + \frac{d}{C_b}\right) + \frac{d}{C_a} \quad (6)$$

donde $d = [H^+] - [OH^-]$.

Las cantidades V_b , F y δ , están linealmente relacionadas entre sí y cualquiera de ellas puede servir como la variable independiente para describir la curva de titulación. Sin embargo para el caso del cálculo de las constantes de disociación, el uso del parámetro δ es más ventajoso.

Utilizando la definición de las constantes de disociación, podemos escribir una relación entre el parámetro δ y la concentración de iones H^+ .

$$\delta = \frac{K_1[H^+]^{n-1} + 2K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + nK_1K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n} \quad (7)$$

La cual puede escribirse como sigue:

$$K_1(1 - \delta)[H^+]^{n-1} + K_1K_2(2 - \delta)[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n(n - \delta) = \delta[H^+]^n \quad (8)$$

Y poder calcular las constantes de disociación K_1 , K_2 , etc.

Aplicación del método

1. Acido monoprótico.

En este caso $n = 1$ y los valores de K_2 , K_3 , etc. se hacen iguales a cero. La ecuación (8) entonces queda expresada simplemente como:

$$K_1 = \frac{\delta[H^+]}{1 - \delta} \quad (9)$$

Se selecciona un punto en la curva de titulación, se calcula δ utilizando la ecuación (6) y un valor de K_1 se obtiene con la ecuación (9).

Más de un punto se puede utilizar de la curva de titulación para obtener el valor de K_1 más precisamente como un valor promedio. La Tabla 1 contiene datos representativos utilizados para calcular δ con la ecuación (6) (columna 3) y los valores obtenidos para K_1 con la ecuación (9) (columna 4).

TABLA 1

Cambio de pH durante la titulación de 100 mL de una solución 0.100 M de ácido acético con solución de $NaOH$, 0.100 M.

$NaOH$ añadido V_b (mL)	pH	δ	pK_1
10	3.80	0.1017	4.75
50	4.75	0.5003	4.75
90	5.70	0.9000	4.75
99	6.75	0.9900	4.75

2. Acidos dipróticos.

En este caso $n = 2$ y los valores de K_3 en adelante se hacen cero. Los valores de K_1 y K_2 se pueden determinar a partir de dos puntos de la curva de titulación. Uno de ellos se puede tomar antes del primer punto de equivalencia (subíndice 1) y el otro tomarse entre los dos puntos de equivalencia (subíndice 2). Esto permite, con el uso de la ecuación (6) calcular δ_1 y δ_2 . Insertando el par de parámetros δ_1 , $[H^+]_1$ y δ_2 , $[H^+]_2$ en la ecuación (8), se obtienen las siguientes ecuaciones

$$K_1[H^+]_1(1 - \delta_1) + K_1K_2(2 - \delta_1) = \delta_1[H^+]_1^2 \quad (10)$$

$$K_1[H^+]_2(1 - \delta_2) + K_1K_2(2 - \delta_2) = \delta_2[H^+]_2^2 \quad (11)$$

las cuales se pueden resolver simultáneamente para K_1 y K_2 y obtener

$$K_1 = \frac{\delta_1[H^+]_1^2(2 - \delta_2) - \delta_2[H^+]_2^2(2 - \delta_1)}{(1 - \delta_1)(2 - \delta_2) - [H^+]_2(1 - \delta_2)(2 - \delta_1)} \quad (12)$$

$$K_2 = \frac{(1 - \delta_1)\delta_2[H^+]_2^2 - [H^+]_2(1 - \delta_2)\delta_1[H^+]_1^2}{\delta_1[H^+]_1^2(2 - \delta_2) - \delta_2[H^+]_2^2(2 - \delta_1)} \quad (13)$$

La Tabla 2 muestra datos experimentales con los valores δ calculados de la ecuación (6) (columna 3) y los valores de pK_1 y pK_2 calculados de las ecuaciones (12) y (13) (columnas 4 y 5).

TABLA 2

Cambio de pH durante la titulación de 50 mL³ de una solución 4.72×10^{-3} M de $Cr(HY)(H_2O)$ con una solución 0.103 M de $NaOH$. (Datos tomados de la referencia 2).

$NaOH$ añadido V_b mL	pH	δ	pK_1	pK_2
0.50	2.65	0.697	2.28	
1.00	2.81	0.771	2.28	
1.50	3.02	0.863	2.22	
2.00	3.54	0.936	2.37	
2.50	6.40	1.091		7.40
3.00	7.01	1.309		7.36
3.50	7.50	1.528		7.45
4.00	7.85	1.746		7.38
Promedio			2.29	740

Conclusión

Las Tablas 1 y 2 muestran que el método se puede usar satisfactoriamente para determinar las constantes de disociación de cualquier ácido, usando el método de titulación potenciométrica con una base fuerte, con un error menor del 1%. Un método alternativo utilizado el llamado método del volumen medio aparece descrito en la literatura³ pero su uso puede ser impreciso, particularmente cuando la solución es muy diluída y la curva de titulación no presenta un punto de inflexión muy bien definido.

Bibliografía

1. Laitinen, H. A. and Harris, W. E. , *Chemical Analysis*, 2nd, McGraw-Hill Book Company, London, 1975, p.41-42.
2. Hoppe, J. and Howell, P.J. , *Educ. Chem.*, 1975, 12.12.
3. Stephens, S.J. and Joncich, M.J. , *Chem. Educ.*, 1977, 54, 711.