EQUILIBRIOS MÚLTIPLES

Ilustraremos un tratamiento general para obtener valores numéricos de $[H^{+1}]$ en soluciones de ácidos polipróticos, utilizaremos un ácido diprótico H_2B como ejemplo, suponiendo que las dos constantes de equilibrio son K_1 y K_2, siendo Ca la concentración analítica del ácido.

Es decir:

$$H_2B \leftrightarrow H^{+1} + HB^{-1}$$

luego: $K_1 = \dfrac{[H^{+1}][HB^{-1}]}{[H_2B]} \quad \therefore \quad [HB^{-1}] = \dfrac{K_1\,[H_2B]}{[H^{+1}]}$

$$HB^{-1} \leftrightarrow H^{+1} + B^{-2}$$

luego: $K_2 = \dfrac{[H^{+1}][B^{-2}]}{[HB^{-1}]} \quad \therefore \quad [B^{-2}] = \dfrac{K_2\,[HB^{-1}]}{[H^{+1}]} \quad \therefore \quad K_1\,K_2 \quad \dfrac{[H_2B]}{[H^{+1}]^2}$

La CONDICIÓN PROTÓNICA para este caso es:

$$[H^{+1}] = [OH^{-1}] + 2\,[B^{-2}] + [HB^{-1}]$$

A efecto de simplificar los cálculos consideramos $[OH^{-1}]$ despreciable, de manera que:

$$[H^{+1}] = 2\,[B^{-2}] + [HB^{-1}]$$

$$\therefore \boxed{\mathbf{[H^{+1}]} = 2\,K_1\,K_2\,\frac{[H_2B]}{[H^{+1}]^2} + K_1\,\frac{[H_2B]}{[H^{+1}]} = \mathbf{K_1\,\frac{[H_2B]}{[H^{+1}]}\left(\frac{2\,K_2}{[H^{+1}]} + 1\right)}} \qquad \mathbf{(1)}$$

Si $[H^{+1}] > K_1 > K_2$, el término $2\,K_2 / [H^{+1}]$ es despreciable, quedando:

$$[H^{+1}] = K_1\,\frac{[H_2B]}{[H^{+1}]} \quad \therefore \quad \boxed{\mathbf{[H^{+1}]^2 = K_1\,[H_2B]}} \qquad \mathbf{(2)}$$

O sea, si $2\,K_2 / [H^{+1}] \ll 1$ significa que la segunda disociación ha sido reprimida por la primera, reduciéndose el problema y:

$$[H^{+1}] = (Ca\,K_1)^{1/2}$$

Si $Ca \gg K_1$ al considerar el balance másico, el término H_2B (parte no disociada del ácido) será:

$$Ca = [H_2B] + [HB^{-1}] + [B^{-2}] \quad \therefore \quad [H_2B] = Ca - [HB^{-1}] - [B^{-2}]$$

quedando entonces:

$$\boxed{\mathbf{[H_2B] = Ca}} \qquad \mathbf{(3)}$$

Ya que Ca resultará mucho mayor que $[HB^{-1}]$ y $[B^{-2}]$ así que cuando es Ca >> K_1 y K_1 >> K_2, de (2) y (3) quedará:

$$\boxed{[H^{+1}] = (K_1\, Ca)^{1/2}} \quad \textbf{(4)}$$

Reduciéndose así al caso de los ácidos monopróticos débiles en que Ca >> K_1

Si $K_1 \not\gg K_2$ se tendrá en cuenta la ecuación (1) para resolver esta ecuación, se toma en cuenta el valor de la $[H^{+1}]$ dada por la ecuación (4), este valor se sustituye en la ecuación (1) del siguiente modo:

$$[H^{+1}] = \frac{K_1\,[H_2B]}{[H^{+1}]}\left(\frac{2\,K_2}{X} + 1\right) = \frac{2\,K_1\,K_2\,[H_2B]}{[H^{+1}]\,X} + \frac{K_1\,[H_2B]}{[H^{+1}]} =$$

$$= \frac{2\,K_1\,K_2\,[H_2B] + K_1\,[H_2B]\,X}{[H^{+1}]\,X} \quad \therefore\ [H^{+1}]^2 = \frac{2\,K_1\,K_2\,[H_2B] + K_1\,[H_2B]\,X}{X} \quad \text{entonces:}$$

$$\mathbf{[H^{+1}]^2 = \left|\frac{2\,K_1\,K_2\,[H_2B] + K_1\,[H_2B]\,X}{X}\right|^{1/2}} \qquad \textbf{(5)}$$

Observemos que X se reemplaza en $[H^{+1}]$ proveniente de la segunda constante de disociación, resultando esta parte del cálculo similar al método de las aproximaciones sucesivas.

Al obtener la ecuación (5) encontramos que no conocemos el valor para $[H_2B]$ así que:

<u>EVALUACIÓN DE $[H_2B]$:</u>

Comenzaremos escribiendo el Balance de Masas para nuestro ácido:

$$Ca = [H_2B] + [HB^{-1}] + [B^{-2}]$$

Escribiendo $[HB^{-1}]$ y $[B^{-2}]$ en función de $[H_2B]$ nos queda:

$$\therefore\ Ca = [H_2B] + \frac{K_1\,[H_2B]}{[H^{+1}]} + \frac{K_1\,K_2\,[H_2B]}{[H^{+1}]^2}$$

$$[HB^{-1}] = \frac{K_1\,[H_2B]}{[H^{+1}]} \quad \text{y} \quad [B^{-2}] = \frac{K_1\,K_2\,[H_2B]}{[H^{+1}]}$$

$$\therefore\ Ca = [H_2B]\left|1 + \frac{K_1}{[H^{+1}]} + \frac{K_1\,K_2}{[H^{+1}]^2}\right| = [H_2B]\left|\frac{[H^{+1}]^2 + K_1\,[H^{+1}] + K_1\,K_2}{[H^{+1}]^2}\right|$$

$$\therefore\ \mathbf{[H_2B] = Ca\,\frac{[H^{+1}]^2}{[H^{+1}]^2 + K_1\,[H^{+1}] + K_1\,K_2}}$$

Reemplazando este valor en la ecuación (5) se resuelve el problema que consideramos. Las concentraciones de protones de esta ecuación corresponden a los valores obtenidos de considerar la ecuación de segundo grado en función de K_1 y Ca, que se utilizaban en ácidos débiles monopróticos.

EJEMPLOS:

39) Calcular la $[H^{+1}]$ suponiendo un ácido diprótico H_2B de concentración analítica Ca = 10^{-6} M, cuyas $K_1 = 10^{-5}$ y $K_2 = 10^{-6}$.

Como los valores de K_1 y K_2 son muy próximos entre sí y la Ca no es mayor que K_1, se procedera como lo indicado, es decir:

a) Evaluamos $[H^{+1}]$ en la forma sencilla, según la ecuación (4):

$$[H^{+1}] = (10^{-5} \cdot 10^{-6})^{1/2} = 3{,}16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Es decir: $X = 3{,}16 \cdot 10^{-6}$ M

Si de aquí sacaríamos el pH sería 5,5

b) Evaluamos $[H_2B]$, para ello calculamos $[H^{+1}]$ en función de K_1 y Ca con la ecuación de segundo grado de ácidos débiles.

$$[H^{+1}] = \frac{-K_1 + (K_1^2 + 4\,K_1\,Ca)^{1/2}}{2} = \frac{-10^{-5} + [(10^{-5})^2 + 4{,}1.10^{-5} \cdot 10^{-6}]^{1/2}}{2} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Este resultado daría un pH = 6,045

Con este valor evaluamos $[H_2B]$ o sea, de la ecuación (6).

$$[H_2B] = 10^{-6} \frac{(9.10^{-7})^2}{(9.10^{-7})^2 + 10^{-5} \cdot 9.10^{-7} + 10^{-5} \cdot 10^{-6}} = 4.10^{-8} \text{ M}$$

c) Sustituimos el valor de $[H_2B]$ en la ecuación (5) obteniéndose:

$$[H^{+1}] = \left| \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^{-8} + 10^{-5} \cdot 4.10^{-8} \cdot 3{,}16.10^{-6}}{3{,}16.10^{-6}} \right|^{1/2} = 8{,}08\ 10^{-7} \text{ M}$$

Con lo que **pH = 6,09** **RESULTADO FINAL**

Obsérvese que el valor exacto obtenido, pH = 6,09 difiere lo suficiente con respecto al valor que se obtendría trabajando directamente, es decir, pH = 5,5

<u>Tomamos el valor de pH = 6,09 como valor real.</u>

40) Calcular el pH de una solución 0,1 M de ácido oxálico. $K_1 = 5{,}37.10^{-2}$, $K_2 = 5{,}37.10^{-5}$.

Aquí vemos que K_1 se puede considerar mucho mayor que K_2, pero Ca no es mucho mayor que K_1, por lo tanto, la ecuación (5) no se justificará aplicarla y el caso se simplifica bastante, pero, por ser Ca bastante próximo a K_1, se resolverá este caso con la ecuación de segundo grado para ácidos débiles monopróticos, es decir:

$$[H^{+1}] = \frac{- K_1 + (K_1^2 + 4\, K_1\, Ca)^{1/2}}{2} = \frac{- 5{,}37.10^{-2} + [(5{,}37.10^{-2})^2 + 4 \,.\, 5{,}37.10^{-2} \,.\, 0{,}1\,]^{1/2}}{2} =$$

$$\mathbf{[H^{+1}] = 5{,}11 \,.\, 10^{-2}\ M} \quad \mathbf{y} \quad \boxed{\mathbf{pH = 1{,}3}}$$

41) Calcular el pH de una solución 0,05 M de ácido carbónico. $K_1 = 3.10^{-7}$ y $K_2 = 6.10^{-11}$

Aquí, como vemos, $K_1 >> K_2$ y a su vez es mucho menor que Ca, así que ni la ecuación (5) ni la ecuación de segundo grado aplicada para ácidos monopróticos débiles cuando $Ca \not> K_1$ se justificarán aplicar, por tanto el cálculo se reduce al caso más sencillo, es decir que:

$$[H^{+1}] = (Ca\, K_1)^{1/2} = (0{,}05 \,.\, 3.10^{-7})^{1/2} = 1{,}225.10^{-4}\ M \quad y \quad \boxed{\mathbf{pH = 3{,}91}}$$

CÁLCULOS DE LAS FRACCIONES DE UN ÁCIDO POLIBÁSICO:

Vimos cómo se podían evaluar de un ácido diprótico H_2B, la parte no disociada, o sea, H_2B, para ello efectuábamos el balance másico y se escribían todos los términos en función de H_2B, evaluemos ahora los demás términos, esto es:

El balance másico para nuestro ácido dibásico sería:

$$Ca = [H_2B] + [HB^{-1}] + [B^{-2}]$$

ya que:

$$H_2B \leftrightarrow HB^{-1} + H^{+1}$$

$$HB^{-1} \leftrightarrow H^{+1} + B^{-2}$$

<u>EVALUACIÓN DE LA FRACCIÓN HB^{-1}:</u>

Se escribirá en el balance másico $[H_2B]$ y $[B^{-2}]$ en función de $[HB^{-1}]$.

$$K_1 = \frac{[H^{+1}][HB^{-1}]}{[H_2B]} \quad \therefore \quad [H_2B] = \frac{[H^{+1}][HB^{-1}]}{K_1}$$

$$K_2 = \frac{[H^{+1}][B^{-2}]}{[HB^{-1}]} \quad \therefore \quad [B^{-2}] = \frac{K_2\ [HB^{-1}]}{[H^{+1}]}$$

$$Ca = \frac{[H^{+1}][HB^{-1}]}{K_1} + [HB^{-1}] + \frac{K_2\,[HB^{-1}]}{[H^{+1}]}$$

Resolviendo queda:

$$\boxed{\mathbf{[HB^{-1}] = Ca \,.\, K_1 \frac{[H^{+1}]}{[H^{+1}]^2 + K_1\,[H^{+1}] + K_1\,K_2}}} \qquad \mathbf{(7)}$$

<u>EVALUACIÓN DE LA FRACCIÓN B^{-2}:</u>

Se despejará H_2B y HB^{-1} en función de B^{-2} de las constantes de equilirio del ácido diprótico H_2B, quedando:

$$[HB^{-1}] = \frac{[H^{+1}][B^{-2}]}{K_2} \qquad \text{y} \qquad [H_2B] = \frac{[H^{+1}]^2\,[B^{-2}]}{K_1\,K_2}$$

Estos valores se llevan al balance másico, es decir:

$$Ca = \frac{[H^{+1}]^2\,[B^{-2}]}{K_1\,K_2} + \frac{[H^{+1}]\,[B^{-2}]}{K_2} + [B^{-2}]$$

Resolviendo queda:

$$\boxed{\mathbf{[B^{-2}] = \frac{Ca\,K_1\,K_2}{[H^{+1}]^2 + K_1\,[H^{+1}] + K_1\,K_2}}} \qquad \mathbf{(8)}$$

Observemos que las ecuaciones definen a las fracciones de nuestro ácido diprótico, para H_2B, ecuación (6), para HB^{-1}, ecuación (7) y para B^{-2}, ecuación (8), poseen el mismo denominador. Generalizando este cálculo podemos escribir:

EXPRESIÓN GENERAL
DEL CÁLCULO DE LAS FRACCIONES PARA UN ÁCIDO POLIBÁSICO H_nB

Balance de Masas:

$$Ca = [H_nB] + [H_{n-1}B^{-1}] + ... + [HB^{-(n-1)}] + [B^{-n}]$$

$$\boxed{\mathbf{Ca = \sum_{i=0}^{i=n} [H_iB]}}$$

Evaluando cada término que define a Ca en el balance de masas, como hicimos para el ácido dibásico, tendremos, para cada término:

<u>Para H_nB:</u>

$$Ca = [H_nB]\,(1 + \frac{K_1}{} + \frac{K_1\,K_2}{} + ... + \frac{K_1\,K_2\,...\,K_{n-2}\,K_{n-1}\,K_n}{})$$

$$Ca = [H_nB] \left| 1 + \sum_{i=1}^{i=n} \frac{[H^{+1}]^2 \prod_{j=1}^{j=i} K_j}{[H^{+1}]} \right| \quad ó \quad \boxed{[H_nB] = Ca \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} \frac{[H^{+1}]^n \prod_{j=1}^{j=i}}{[H^{+1}]}}}$$

o también se puede expresar:

$$\boxed{[H_nB] = Ca \left| \frac{[H^{+1}]^n}{D_n} \right|}$$

Siendo:

$$D_n = [H^{+1}]^n + [H^{+1}]^{n-1} . K_1 + [H^{+1}]^{n-2} K_1 . K_2 + ... + [H^{+1}] K_1 . K_2 .... K_{n-1} + K_1 . K_2 . ... K_n$$

Para $H_{n-m}B$ es:

$$\boxed{\mathbf{[H_{n-m}B] = Ca \frac{[H^{+1}]^{n-m} K_1 K_2 .... K_n}{D_n}}} \quad \mathbf{m > 0 \ ¹ \ 1}$$

Para $H_{n-1}B$ es:

$$\boxed{\mathbf{[H_{n-1}B] = Ca \frac{[H^{+1}]^{n-1} K_1}{D_n}}} \quad \mathbf{m = 1}$$

Para B es:

$$\boxed{\mathbf{[H_{n-m}B] = Ca \frac{K_1 .... K_n}{D_n}}} \quad \mathbf{m = n}$$