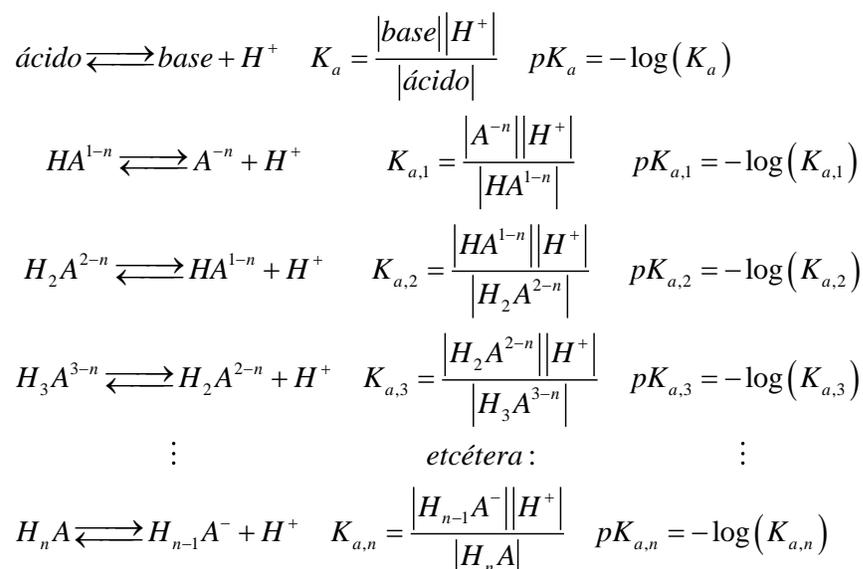


EQUILIBRIOS GLOBALES DE FORMACIÓN Y SUCESIVOS DE DISOCIACIÓN PARA POLIÁCIDOS TIPO H_nA

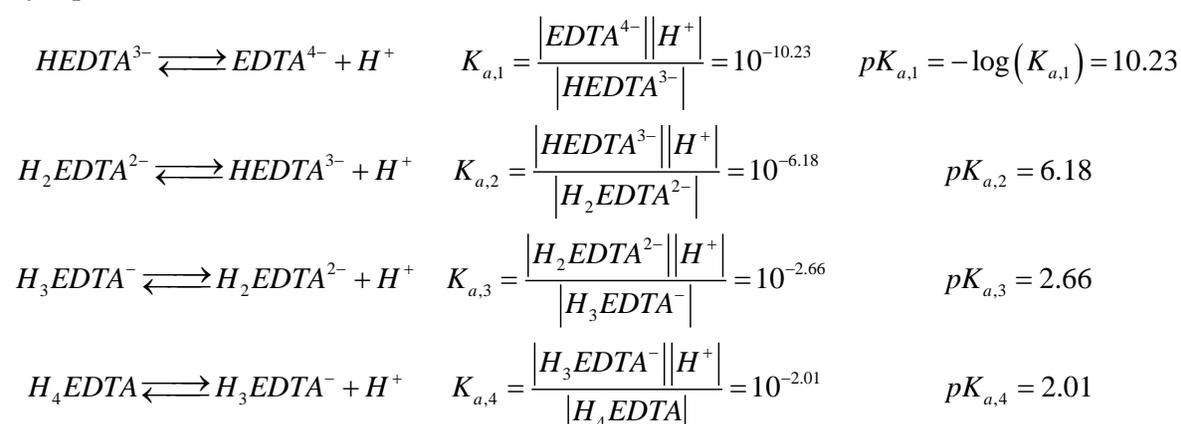
Existen diversas formas de representar un mismo conjunto de equilibrios. En particular, para equilibrios ácido-base es común usar las conocidas como “constantes de acidez”, representadas por “ pK_a ”. Estas constantes son muy útiles para predecir rápidamente, mediante escalas de pH, que reacciones ácido-base pueden ocurrir en un medio acuoso, así como también pueden utilizarse para predecir cualitativamente las especies predominantes en un medio acuoso. Sin embargo, para cálculos cuantitativos, es mucho más fácil utilizar otra notación: Las constantes globales de formación, representadas por “ β_n ”. En medios con muchos equilibrios ocurriendo de manera simultánea son particularmente útiles.

EQUILIBRIOS SUCESIVOS DE DISOCIACIÓN, CONSTANTES DE ACIDEZ PARA POLIÁCIDOS H_nA :

En estos casos, el subíndice indica el número de protones del ácido



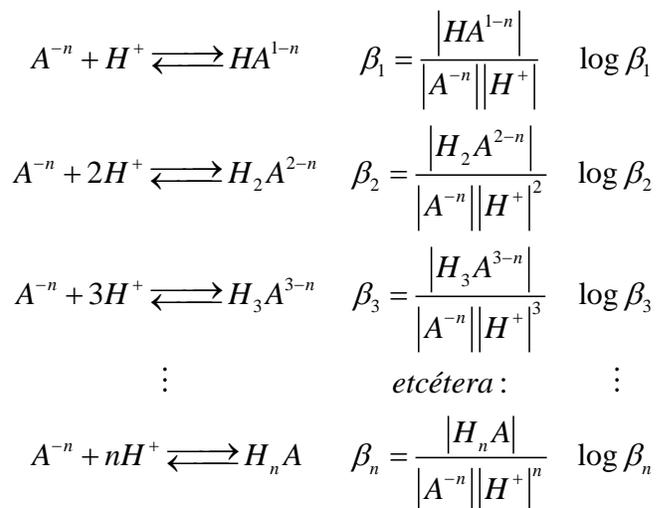
ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético, EDTA :



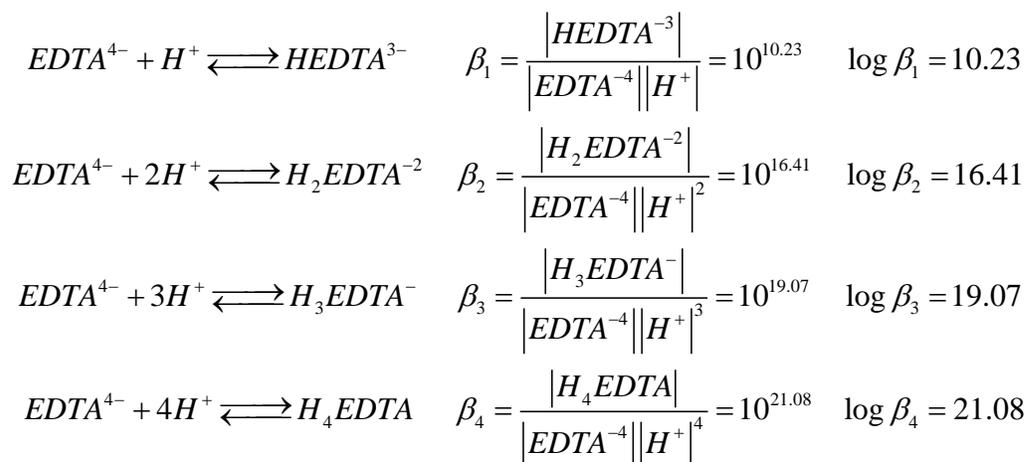
CONSTANTES GLOBALES DE FORMACIÓN PARA POLIÁCIDOS H_nA :

Para predecir cualitativamente reacciones ácido-base, y que especies predominan en un medio determinado, los valores de pKa son muy útiles. Cuando se tienen que hacer cálculos cuantitativos, el número de operaciones matemáticas crece exponencialmente con el número de protones intercambiables, "n". Por ello otra forma de representar el mismo conjunto de equilibrios es el de las constantes globales de formación. Con ellas se simplifican las operaciones.

En las constantes globales de formación, el subíndice indica el número de protones totales que se unen a la forma básica:



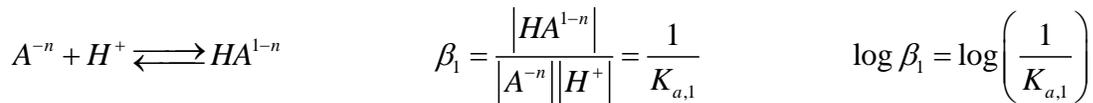
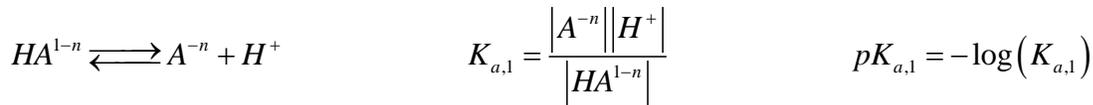
para el EDTA los equilibrios serían:



CONVERSIÓN DE EQUILIBRIOS SUCESIVOS DE DISOCIACIÓN A GLOBALES DE FORMACIÓN:

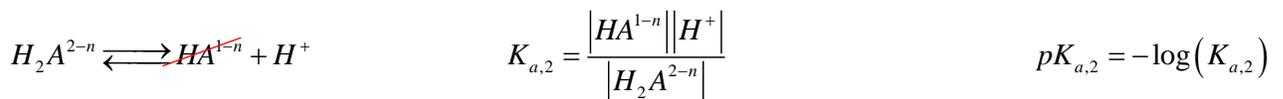
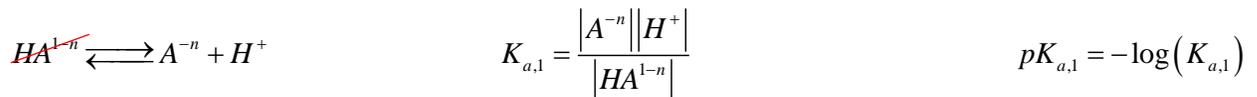
Dado que ambas son dos formas de representar el mismo conjunto de equilibrios, es posible, teniendo los datos de los primeros, obtener los segundos y viceversa.

Para el primer equilibrio, es evidente que una constante es la inversa de la otra:

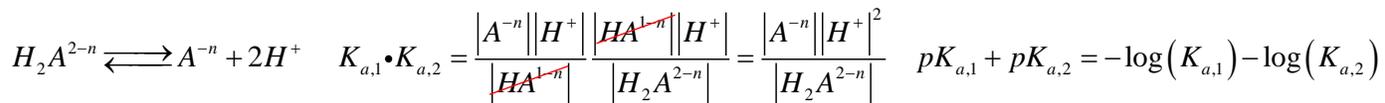


entonces: $\log \beta_1 = \log\left(\frac{1}{K_{a,1}}\right) = -\log(K_{a,1}) = pK_{a,1}$

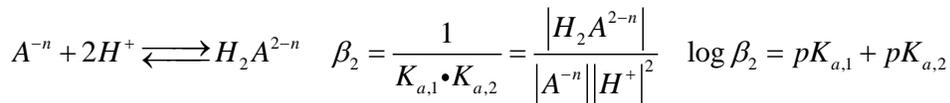
Para las demás constantes, es necesario sumar equilibrios, o multiplicar constantes, para la segunda constante global:



multiplicando:



finalmente:



En general, se puede calcular cualquier constante global de formación a partir de las constantes de acidez:

Para ácidos H_nA :

$$\log \beta_x = \sum_{i=1}^x pK_{a,i} \quad (1.1)$$

Es decir:

$$\log \beta_1 = pK_{a,1}$$

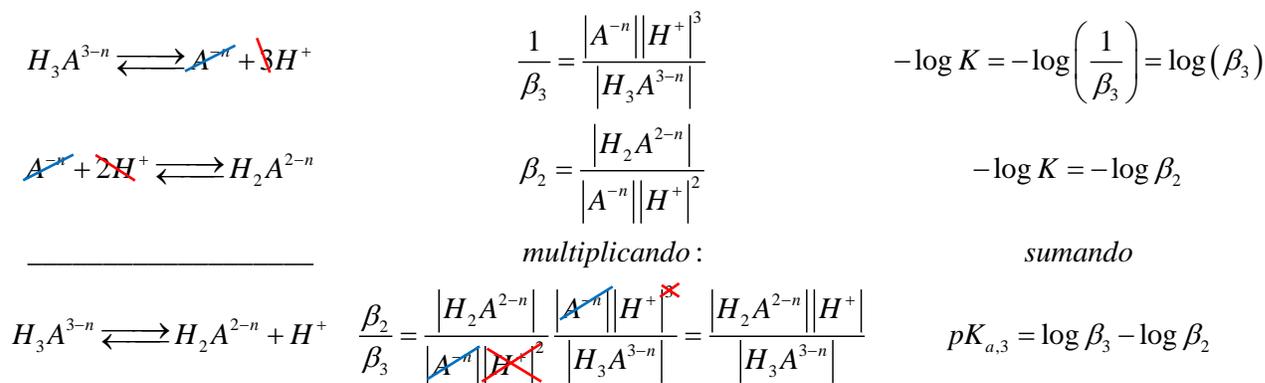
$$\log \beta_2 = pK_{a,1} + pK_{a,2}$$

$$\log \beta_3 = pK_{a,1} + pK_{a,2} + pK_{a,3}$$

etcétera

CONVERSIÓN DE EQUILIBRIOS SUCESIVOS DE DISOCIACIÓN A GLOBALES DE FORMACIÓN:

Cuando lo que se tienen son las β 's, y se quieren calcular los pK_a 's, entonces el tratamiento es la resta de equilibrios, o división de constantes globales, para el tercer pK_a sería:



En general, para calcular los pKa de ácidos H_nA , la fórmula resultante es:

$$\boxed{pK_{a,n} = \log \beta_n - \log \beta_{n-1}} \quad (1.2)$$

Es decir:

$$pK_{a,1} = \log \beta_1$$

$$pK_{a,2} = \log \beta_2 - \log \beta_1$$

$$pK_{a,3} = \log \beta_3 - \log \beta_2$$

etcétera

Aunque esta es la notación más común existen, como siempre, excepciones. La más frecuente es la acidez de cationes metálicos, que ocurre cuando un catión metálico se disuelve en medio acuoso, toma iones hidroxilo del agua y libera protones de ésta. Puede consultarlo en la sección 1.3 de estos apuntes. Otro caso son las especies tipo amino, el ejemplo 3 muestra uno de éstos casos

EJEMPLOS:

Ejemplo 1, se tienen los pK_a y se quieren las β 's :

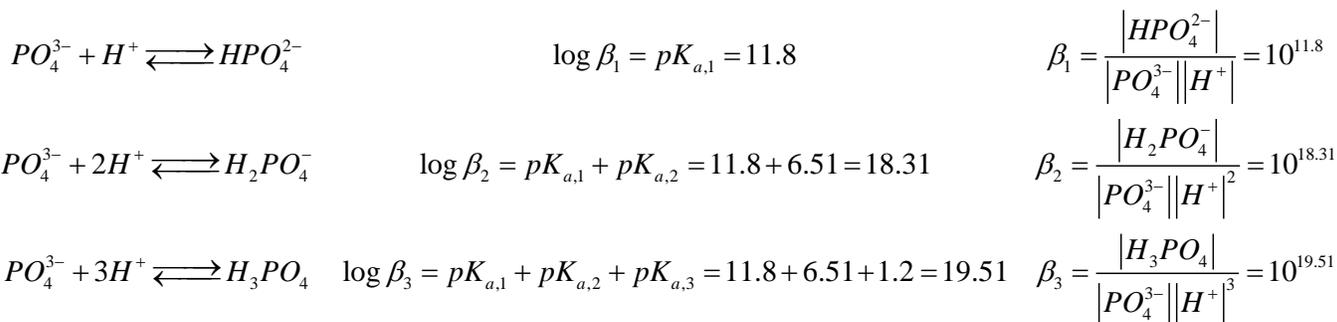
El ácido orto fosfórico es un ácido con las siguientes constantes de acidez:

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \quad K_{a,1} = \frac{|PO_4^{3-}||H^+|}{|HPO_4^{2-}|} = 10^{-11.8} \quad pK_{a,1} = 11.8$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \quad K_{a,2} = \frac{|HPO_4^{2-}||H^+|}{|H_2PO_4^-|} = 10^{-6.51} \quad pK_{a,2} = 6.51$$

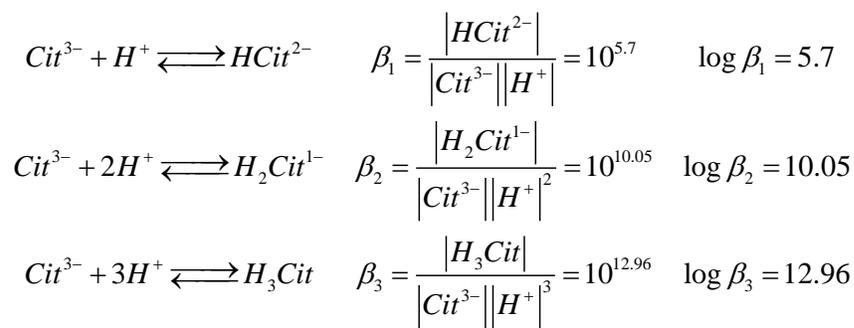
$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \quad K_{a,3} = \frac{|H_2PO_4^-||H^+|}{|H_3PO_4|} = 10^{-1.2} \quad pK_{a,3} = 1.2$$

Por lo que las constantes globales de formación serían:



Ejemplo 2, se tienen las β 's y se quieren los pK_a :

El ácido cítrico es un ácido con las siguientes constantes globales de formación:



Por lo que los pK_a serían:

