

## Determinación de los $pK_a$ de un ácido diprótico mediante la curva teórica de valoración

Gracias a los métodos computacionales podemos ajustar la curva experimental de valoración a una curva teórica que permite eliminar el ruido de la señal experimental y expresar la curva de valoración mediante una expresión analítica (de tipo polinómico) que se conoce perfectamente.

En la figura 1 se puede apreciar el efecto de este ajuste teórico:

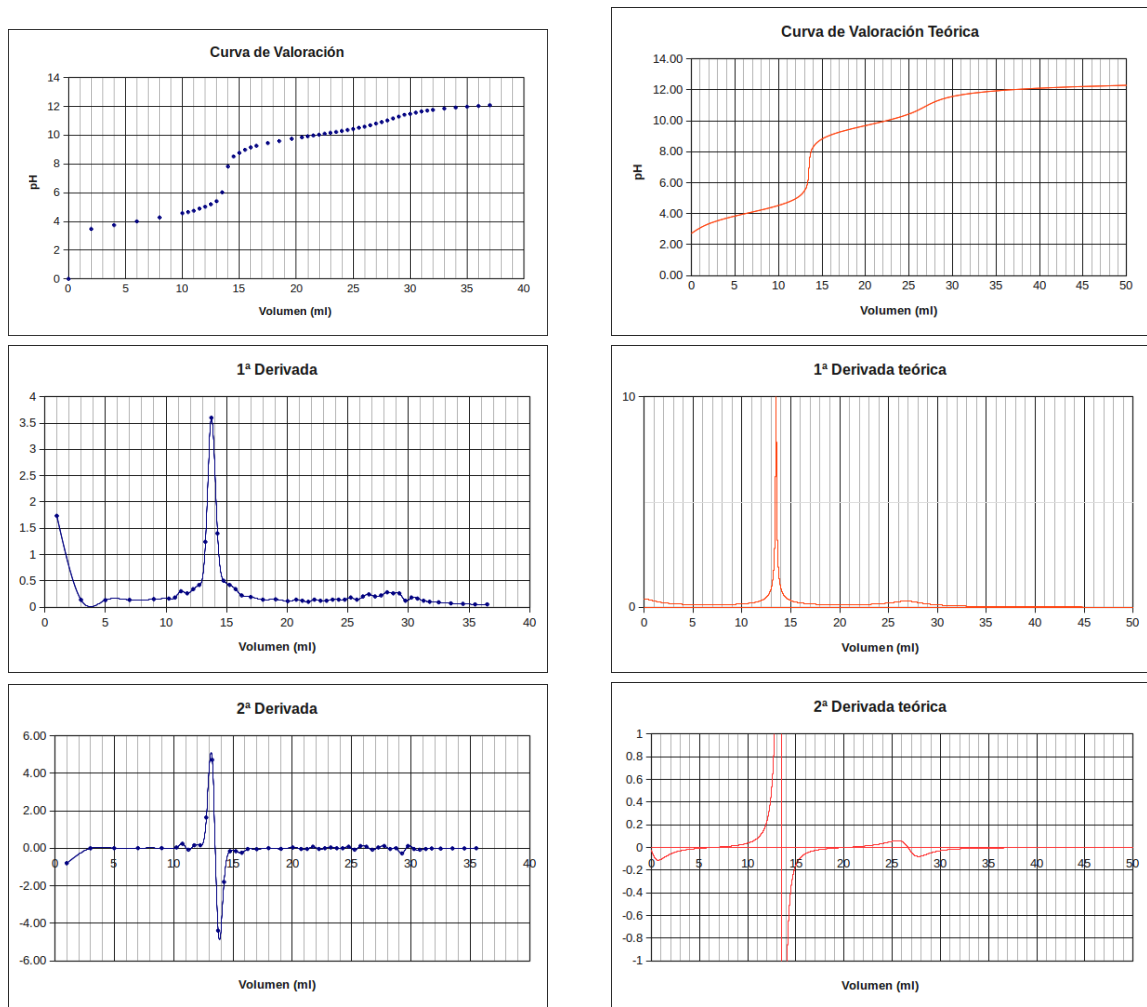


Table 1: Comparación entre los valores experimentales y los valores del ajuste teórico.

### Comportamiento de la curva de valoración en el punto $pH = pK_{a1}$

De la definición de la constante de equilibrio  $K_{a1}$  de un ácido podemos deducir fácilmente la ecuación de Henderson-Hasselbalch que nos informa de cómo varía el pH en función de las concentraciones relativas del ácido y su base conjugada:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad (2)$$

$$\log_{10} K_{a1} = \log_{10} \left( \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \right) = \log_{10} [\text{H}^+] + \log_{10} \left( \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \right) \quad (3)$$

, en consecuencia,

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log_{10} \left( \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \right) \quad (4)$$

En el punto de la curva de valoración donde  $pH = pK_{a1}$ , la ecuación de Henderson-Hasselbalch presentará un punto de inflexión.

Esto es debido a que la concentración del ácido  $[\text{H}_2\text{A}]$  en dicho punto es igual al de su base conjugada  $[\text{HA}^-]$ .

Un pequeño aumento en el  $pH$  hará aumentar la concentración de la base conjugada  $[\text{HA}^-]$  en la misma medida que disminuye la concentración de ácido  $[\text{H}_2\text{A}]$ .

Es decir, el sumando  $\log_{10} \left( \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \right)$  variará de la misma forma que lo hace la función  $\log_{10} \left( \frac{1+x}{1-x} \right)$  en las proximidades de  $x \approx 0$ .

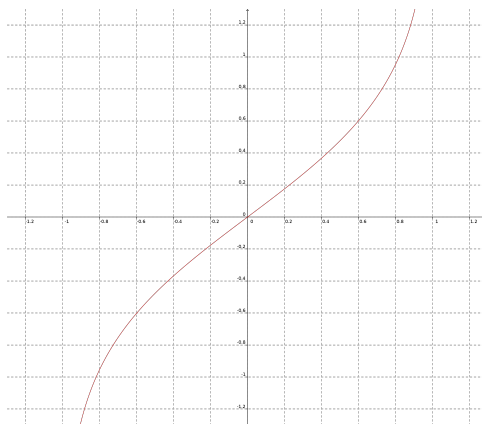


Figure 1: Comportamiento de la función  $\log_{10} \left( \frac{1+x}{1-x} \right)$  en el punto  $x = 0$ .

Este mismo razonamiento es aplicable cuando  $pH = pK_{a2}$ .

En la curva teórica de valoración del ácido diprótico, los únicos puntos de inflexión son los debidos a los puntos de equivalencia y a los puntos donde  $pH = pK_{a1}$  o el  $pH = pK_{a2}$ .

Por tanto, un método muy sencillo para calcular los  $pK_a$  consiste en buscar aquellos puntos de inflexión que no sean puntos de equivalencia.

Estos puntos son fácilmente detectables a través de la gráfica de la derivada segunda.