

# TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE POLIELECTROLITOS LINEALES DÉBILES EN SOLUCIÓN CON CONTRAIONES DE VALENCIA MIXTA

R. Porasso\*, S. Pantano y J. C. Benegas

Departamento de Física - IMASL - Universidad Nacional De San Luis - CONICET  
Ejército De Los Andes 950 - (5700) - San Luis - Argentina  
e-mail: rporasso@unsl.edu.ar

En el presente trabajo se propone una extensión de la teoría de Condensación de Contraiones (CC) para calcular la variación de la constante aparente de disociación,  $pK_a(\alpha)$ , con el grado de disociación  $\alpha$  en una solución conteniendo contraiones de distinta valencia. Se incluye en el modelo la posibilidad de una selectividad del polielectrolito por alguna de las especies de contraiones presentes en la solución. Se presentan resultados que describen la influencia de las distintas variables físico-químicas de la solución. Los resultados teóricos son utilizados para describir datos experimentales de titulación potenciométrica del ácido poliacrílico (PAA) en solución con contraiones mono y divalentes.

In this paper we present an extension of the Counterion Condensation (CC) theory of linear polyelectrolytes in order to calculate the apparent ionization constant  $pK_a(\alpha)$  for a polyion in solution with counterions of mixed valency. The model includes the possibility of affinity interactions between the polyelectrolyte and the counterions of one the species. The functional dependence of  $pK_a(\alpha)$  with the different solutions and polymer parameters is obtained. The results of the calculations are compared with potentiometric titration data for poly(acrylic acid) (PAA) in solution with mono and divalent counterions.

## I. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se propone una extensión de la teoría de Condensación de Contraiones (CC)<sup>1</sup>, de polielectrolitos lineales en solución para el proceso de ionización de un polielectrolito débil lineal en el caso en que en la solución polimérica se incluyan sales simples conteniendo contraiones de valencia  $z_i$  y  $z_j$  con concentraciones  $C_i$  y  $C_j$ . El modelo considera la posibilidad de una afinidad o preferencia del polielectrolito por una de estas especies de contraiones. Bajo estas condiciones se obtiene la dependencia de la constante aparente de ionización  $pK_a(\alpha)$  con las variables físico-químicas de la solución y con la interacción específica polion-contraion. En la sección III el modelo es utilizado para interpretar los datos experimentales de la titulación potenciométrica del ácido poliacrílico (PAA) en presencia de contraiones monovalentes y distintos contraiones divalentes.

## II. MODELO

El presente modelo se plantea en el marco de la teoría de CC, siguiendo el formalismo desarrollado por Paoletti et al.<sup>3</sup>, y descrito en detalle en trabajos anteriores<sup>1-6</sup>. Para un determinado pH, la concentración equivalente de grupos cargados a un dado grado de disociación  $\alpha$  es  $C_p = \alpha C_m$ , donde  $C_m$  es la concentración equivalente del total de grupos ionizables ( $n_m$ ) del polielectrolito en el volumen  $V$ . La densidad de carga y la distancia entre cargas efectivas están dadas por:

$$\xi = \alpha \xi_0$$

$$b = \frac{b_0}{\alpha}$$

donde  $\xi_0 = \frac{e^2}{\epsilon k T b_0}$  y  $b_0$  son los valores estructurales

correspondientes a  $\alpha=1$ ;  $e$  es la carga elemental,  $\epsilon$  la constante dieléctrica del solvente,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

La teoría predice que si la densidad de carga  $\xi$  supera cierto valor crítico  $\xi_c$ , una fracción  $r$  de contraiones se condensará en el volumen  $V_p$  de condensación, de manera de minimizar la energía libre total.

Para obtener la función  $pK_a(\alpha)$  se calculan las distintas contribuciones a la energía libre total en exceso de la solución polielectrolítica,  $G^{\text{total}}$ , la cual está constituida por un término de carácter iónico,  $G^{\text{ion}}$  y otro proveniente de las interacciones específicas polion-contraion  $G^{\text{sp}}$ .

### a. Cálculo de la energía libre total

En contribuciones anteriores se han descrito los distintos términos de la energía libre iónica<sup>3,4</sup>. En el presente trabajo solo se expresan los lineamientos generales de la teoría<sup>1</sup>. La energía libre iónica está constituida por un término electrostático y otro de mezcla  $G^{\text{ion}} = G^{\text{el}} + G^{\text{mez}}$ . Escribiendo la energía libre en unidades de  $n_m RT$  tenemos que la contribución electrostática está dada por:

$$g^{\text{el}} = -\xi_0 \alpha^2 (1 - r; x_i - r; x_j)^2 \ln(1 - \exp(-kb)) \quad (1)$$

donde  $r$  es la fracción total de contraiones condensados de los cuales una fracción  $x_i$  corresponde a contraiones de valencia  $z_i$ , o sea:  $r = r_i + r_j$ ;  $r_i = x_i r$ ;  $r_j = x_j r$ . Se cumple entonces que:  $x_i + x_j = 1$ .

Los términos entrópicos de la energía libre reducida de mezcla están dados por:

$$g^{mez} = g_{i,j}^{cond} + g_{i,j}^{libre} + g^{coion} + g^{solv} \quad (2)$$

donde los supraíndices *cond* y *libre* se refieren a la contribución a la energía libre de los contraiones condensados y libres respectivamente, *coion* a la de los coiones de la solución y *solv* a la energía libre del solvente. Los términos entrópicos de contraiones y coiones se evalúan como sigue:

$$g_i^k = n_{r,i}^k \ln \left[ \frac{C_{f,i}^k}{C_{ref,i}^k} \right] \quad (3)$$

el argumento del logaritmo es la relación entre la concentración final de la especie (en el estado condensado o libre) y la concentración en la solución de referencia. La energía libre del solvente es:

$$g^{solv} = r_i + r_j = r \alpha \quad (4)$$

Las interacciones específicas (no ligantes) que provienen de una afinidad (relativa) del polión por una de las especies de contraiones, se representa por una contribución a la energía libre total  $g_0$  por catión condensado de la especie  $j$ . Suponiendo que esta interacción es de corto alcance y se manifiesta sólo en el volumen de condensación,  $V_p$ , se tiene:

$$g^{fa} = r_j g_0 = \alpha r (1 - x_i) g_0 \quad (5)$$

Los parámetros  $r$  y  $x_i$  se consideran variables independientes del sistema. Para su determinación se utiliza la condición que la energía libre total del sistema sea un mínimo respecto de tales variables, es decir:

$$\frac{\partial g^{tot}}{\partial r} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial g^{tot}}{\partial x_i} = 0 \quad (7)$$

Imponiendo además la condición de dilución límite<sup>3</sup> en la solución de la ecuación (6) se obtiene:

$$r = \frac{2}{(z_j(1-x_i) + z_i x_i)} \left[ 1 - \frac{1}{\xi_0 \alpha (z_j(1-x_i) + z_i x_i)} \right] \quad (8)$$

Con este valor de  $r$  en la ecuación (6) se obtiene una expresión analítica para el volumen de condensación  $V_p$ , mientras que su inclusión en la ecuación (7) determina el valor de equilibrio de la fracción  $x_i$ .

#### b. Cálculo de la función $\Delta pK_a$

La constante de disociación de un ácido policarboxílico,  $pK_a(\alpha)$ , se expresa comúnmente en términos de la variación de la energía libre con el grado de ionización, como sigue<sup>8,9</sup>:

$$pK_a(\alpha) = pK_0 + \frac{1}{2.303 n_p RT} \frac{\partial G^{ion}}{\partial \alpha} \quad (9)$$

donde  $pK_0$  es la constante de disociación de un grupo aislado ( $\alpha=0$ ).

Haciendo uso de la energía libre calculada en la sección anterior y de la ecuación (9), se obtienen dos casos de acuerdo a si la densidad de carga,  $\xi$ , es mayor o menor que la crítica,  $\xi_{crit}$ :

i)  $\xi \leq \xi_{crit}$ :

$$2.303 \Delta pK_a(\alpha) = 2.303 (pK_a(\alpha) - pK_0) = -2\xi \ln(1 - e^{-\kappa b}) + \frac{\xi_0 \alpha \kappa b}{(e^{-\kappa b} - 1)} \left[ \frac{\alpha}{2DEN} - 1 \right] \quad (10)$$

ii)  $\xi > \xi_{crit}$ :

$$2.303 \Delta pK_a = -\frac{2}{\xi_0 \alpha (2 - x_i)^2} \ln(1 - e^{-\kappa b}) + r(1 - x_i) g_0 + r(1 - x_i) \ln \left[ \left( \frac{1}{V_p C_p} - 1 \right) \left( \frac{R_j}{r \alpha (1 - x_i)} - 1 \right)^{-1} \right] + r + \frac{\kappa b}{\xi_0 \alpha (2 - x_i)^2 (e^{-\kappa b} - 1)} \left[ \frac{\alpha (1 - r(x_i(z_i^2 - z_j^2) + z_j^2))}{2DEN} - 1 \right] + (1 - r x_i) \ln \left[ \frac{\alpha + R_i - r x_i \alpha}{(1 - V_p C_p)(\alpha + R_i)} \right] + r x_i \ln \left[ \frac{r x_i \alpha}{V_p C_p (\alpha + R_i)} \right] \quad (11)$$

con:

$$DEN = \alpha + R_i (z_i + z_i^2) + R_j (z_j + z_j^2) - \alpha r (x_i (z_i^2 - z_j^2) + z_j^2)$$

$$\text{donde } R_i = \frac{C_i}{C_m}$$

### III. RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra la dependencia de  $\Delta pK_a(\alpha)$  con  $\alpha$  para distintas concentraciones de las sales simples conteniendo contraiones monovalentes ( $C_1$ ) y divalentes ( $C_2$ ). En primer lugar obsérvese el cambio de pendiente en el punto en que  $\xi = \xi_{crit}$ , típico<sup>2</sup> en las curvas de titulación potenciométricas calculadas según la teoría de CC y que es indicativa de un sistema de dos estados. Como característica del presente modelo se observa que al aumentar  $C_1$ , además del normal decrecimiento del valor de  $pK_a$ , aumenta el valor de  $\xi_{crit}$ . Esto se debe a que el valor crítico de la densidad de carga está determinado no solo por la densidad estructural de carga del polielectrolito sino también por las características de la solución.

Las mismas características se aprecian en el comportamiento de  $\Delta pK_a(\alpha)$  cuando se varía la concentración de sal divalente (Figura 2). Se puede observar que la sal divalente produce cambios absolutos mayores que los obtenidos con similares valores de  $C_1$ .

En forma análoga se puede obtener la dependencia de  $\Delta pK(\alpha)$  con las otras variables y parámetros del sistema ( $T$ , solvente, densidad de carga, afinidad, etc.).

Por último se han utilizado los resultados del modelo para describir los datos experimentales<sup>10</sup> de la

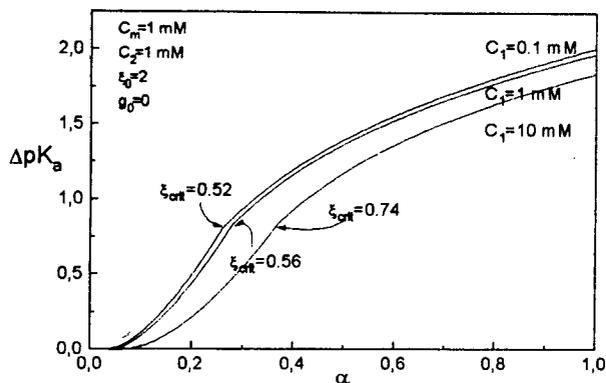


Figura 1:  $\Delta pK_a$  vs.  $\alpha$  para distintos valores de concentración de sal simple 1:1.

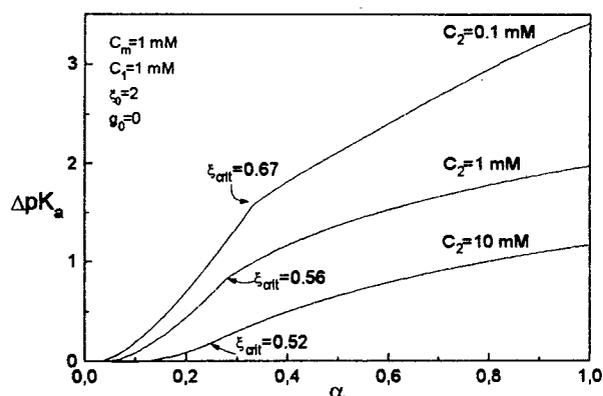


Figura 2:  $\Delta pK_a$  vs.  $\alpha$  para distintos valores de concentración de sal simple 1:2.

titulación potenciométrica del ácido poliacrílico (PAA) con sal simple de  $Ba^{++}$ . Como ya se mostrara en trabajos anteriores<sup>8,9</sup>, para una correcta confrontación de datos experimentales con la teoría, se debe tener en cuenta la flexibilidad de la cadena, de manera de calcular el promedio termodinámico que se mide en los experimentos de titulación potenciométrica.

Los resultados se muestran en la Figura 3 en donde se ha utilizado el caso en que no hay sal simple agregada para ajustar el valor de la constante de flexibilidad del polielectrolito; para el caso en donde existen contraiones divalentes en la solución se supuso que la constante de flexibilidad no es afectada por la presencia de los mismos utilizándose el mismo valor; puede observarse un buen acuerdo cuantitativo a esas concentraciones de las especies.

#### IV. CONCLUSIONES

Se concluye del análisis del modelo y de los datos experimentales para la interacción  $Ba^{++}$ /PAA que el modelo brinda una correcta descripción de las curvas

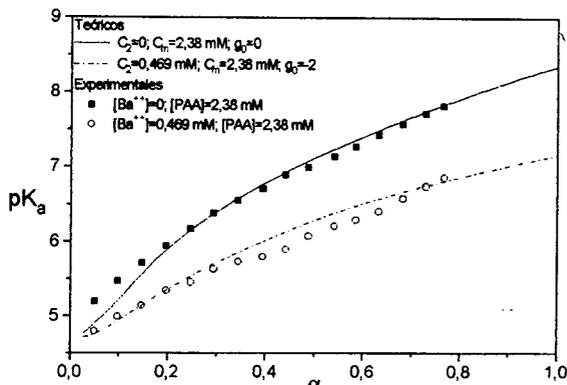


Figura 3: Variación de  $pK_a$  con  $\alpha$ .

experimentales. Este acuerdo permite conjeturar que en este caso la interacción entre el polielectrolito y los contraiones es básicamente electrostática, no presentando interacciones específicas de tipo ligadura química. Un análisis similar<sup>10</sup> para el caso en que la sal simple agregada contiene iones de  $Cd^{++}$  o  $Zn^{++}$ , muestra una notable desviación de los datos experimentales para bajos valores de  $\alpha$ , fuertemente dependiente de la concentración  $C_2$ . Esto indica<sup>10</sup> que existe captación de los iones metálicos por parte del PAA. En estos casos, y como una posible extensión del modelo aquí desarrollado, deberían considerarse ligaduras de tipo químicas entre el polión y una de las especies de contraiones, ya que los efectos polielectrolíticos y de afinidad (no ligante) no son suficientes para una correcta descripción de esos datos de titulación potenciométrica.

#### REFERENCIAS

- 1- Manning G., J. of Chem. Phys., 51, 924-933, 1969
- 2- Cèsaro A., Delben F., Flabiani A., Paoletti S., Carbohydr. Res., 61, 355-368, 1986
- 3- Paoletti S., Cèsaro A., van den Hoop M., Benegas J., Anales A.F.A., 4, 408, 1991
- 4- Paoletti S., Benegas J., Cèsaro A., Manzini G., Fogolari F., Crescenzi V., Biophysical Chemistry, 41, 73-80, 1991
- 5- Manning G., American Chemical Society, 12, 443-449, 1979
- 6- Oosawa F., "Polyelectrolytes", Marcel Dekker, Inc., New York, 1971
- 7- Cantor Ch., Schimmel P., "Biophysical Chemistry", vol 3: W. H. Freeman and Company, San Fco. 1980
- 8- Cèsaro A., Paoletti S., Guidugli S., Benegas J., Biophys. Chem., 39, 916, 1991
- 9- Benegas J., Cèsaro A., ICTP Report IC / 88 / 20 - Trieste, Italia, 1988
- 10- Clevén R., PhD-thesis, Agricultural University, Wageningen, Holland, 1984