

# Conceptos modernos sobre acidez y basicidad

Por el Doctor DOMINGO GIRIBALDO

DIRECTOR DEL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA FACULTAD DE QUIMICA  
Y FARMACIA

## La teoría clásica de la disociación electrolítica

La teoría de la disociación electrolítica de Arrhenius ha sufrido en estos últimos tiempos algunas modificaciones importantes, impuestas, en parte, por la necesidad de explicar muchos fenómenos que habían quedado hasta ahora al margen de la teoría y, en parte, también, para ponerla de acuerdo con ciertos hechos que no se realizan en la forma prevista por ella. Pero, debemos apresurarnos a decirlo, estas modificaciones no invalidan, contrariamente a lo que algunos suponen, la primitiva teoría de Arrhenius, sino que sólo la complementan, corrigiendo sus defectos y rellenando sus lagunas. Desde que fué emitida, no sólo ha resistido victoriosa la prueba de la experiencia, sino que ha contribuído grandemente al progreso de las ciencias químico-físicas.

Como se sabe, esta teoría fué motivada por la necesidad de explicar ciertas anomalías que estaban en desacuerdo con lo previsto por leyes perfectamente verificadas experimentalmente. Se sabía, por ejemplo, que disolviendo una molécula-gramo de una sustancia cualquiera en un kilo de agua, se debía producir, según la ley de Raoult, un descenso del punto de congelación de 1°,86 respecto del punto de congelación del disolvente puro, y que tales disoluciones debían tener, según la ley de van t'Hoff, una presión osmótica de unas veintidos atmósferas. La observación arrojaba en muchos casos resultados que concordaban con lo previsto por dichas leyes; pero en ciertos casos no sucedía lo mismo. Cuando la sustancia disuelta era una sal o un ácido o una base, las leyes

de Raoult y de van t'Hoff no se cumplían. Los valores observados son en este caso siempre mayores que los calculados teóricamente. La diferencia aumenta con la dilución, tendiendo hacia un límite, que puede ser el doble, el triple, etc., del valor teórico.

En su teoría general de las disoluciones, van t'Hoff tuvo en cuenta estas anomalías, introduciendo en las expresiones correspondientes un coeficiente  $i$ , dado por la relación entre el valor observado y el valor teórico calculado.

Con las ideas reinantes en aquella época, era difícil explicarse cómo dicha categoría de sustancias podía llegar a producir un efecto doble o triple del que les correspondía de acuerdo con las leyes conocidas, sobre todo teniendo en cuenta que la explicación debía ser general y aplicable, por lo tanto, a compuestos tan simples como el ácido clorhídrico, el cloruro de sodio, etc. Y eso que a la razón se conocía ya la explicación satisfactoria que se había dado de las anomalías observadas con ciertos gases o vapores respecto de la ley de Avogadro, anomalías en un todo semejantes, por sus efectos, a las de las sustancias disueltas. Según la ley de Avogadro, si se lleva una molécula-gramo de cualquier sustancia al estado gaseoso y se la reduce luego, experimentalmente o por el cálculo, al volumen de un litro a la temperatura de 0° C., la presión resultante debe ser de 22,4 atmósferas. La mayor parte de las sustancias arrojan resultados que están de acuerdo con dicha ley; pero algunas, como el cloruro de amonio, el pentacloruro de fósforo, etc., dan presiones que pueden llegar al doble, al triple, etc., según los casos, de la prevista

por la ley precitada. La explicación de estas anomalías, que tanto sirvieron a los adversarios de la teoría atómica para rebatir la hipótesis de Avogadro, se halló en el hecho, comprobado experimentalmente, de la descomposición parcial de tales sustancias al vaporizarse. La descomposición es tanto más completa cuanto más elevada es la temperatura. Para cada temperatura se establece un equilibrio de disociación, regido por la ley de acción de masa activa.

A pesar de que la identidad de las circunstancias conducía lógicamente a pensar que las anomalías observadas en el estado disuelto debían tener una explicación semejante a las del estado gaseoso, no se veía dentro de las ideas reinantes a la sazón, en qué forma podía descomponerse el cloruro de potasio, por ejemplo, para originar, una vez disuelto, las dos moléculas cuyo efecto se hace sentir en las propiedades físicas de sus disoluciones muy diluídas. No se podía admitir que la descomposición consistiese en la separación del potasio y del cloro, porque era para todos evidente que las disoluciones de cloruro de potasio no presentan jamás los caracteres, tan pronunciados y fáciles de observar, propios del potasio y del cloro.

Corresponde a Arrhenius el mérito de haber ideado una nueva forma de disociación, que descartó toda objeción derivada de las propiedades atribuídas a los elementos libres. Los productos de la disociación no son, según Arrhenius, los átomos o agrupaciones atómicas ordinarios conocidos al estado libre, sino esos mismos entes cargados eléctricamente, lo que trae como consecuencia una modificación profunda de sus propiedades químicas. Así, por ejemplo, al disociarse electrolíticamente el cloruro de potasio no da cloro y potasio tales como nosotros los conocemos al estado de elementos eléctricamente neutros, sino los iones cloro y potasio, cargados cada uno con una cantidad determinada de electricidad de signos contrarios. Como se ve, con su teoría, Arrhenius introdujo en la ciencia el concepto de

una nueva forma de la materia: la **forma iónica**, cuya existencia no se había sospechado hasta entonces. La ciencia moderna ha permitido confirmar esta genial intuición del sabio sueco.

La disociación electrolítica guarda, como es sabido, una estrecha relación con la conductividad eléctrica. Sólo presentan las anomalías propias de esta clase de disociación, las sustancias que al estado disuelto conducen la corriente. Si una misma sustancia se comporta en forma normal, respecto de las leyes del estado disuelto, en un disolvente dado y en forma anormal en otro disolvente distinto del primero, sucede necesariamente que la primera disolución no conduce la corriente eléctrica, mientras que la segunda la conduce.

En la teoría de la disociación electrolítica se admite que los iones ejercen los mismos efectos que las moléculas, en lo que se refiere a algunas de las propiedades físicas de las disoluciones.

Según esta teoría, los iones originados por la disociación electrolítica de las moléculas neutras son los vehículos de la corriente eléctrica. De aquí resulta que la conductividad de una disolución debe ser proporcional al número de iones libres existentes en la unidad de volumen. Los iones libres aumentan con la disociación, y ésta aumenta con la dilución. Refiriendo la conductividad siempre a una misma cantidad de electrólito, al equivalente químico, por ejemplo, su valor debe aumentar, según esta teoría, con la dilución, hasta alcanzar un límite determinado, a una temperatura dada, para cada electrólito, correspondiente a la disociación completa. Siendo las conductividades, para una cantidad dada de un electrólito, proporcionales al número de los iones libres existentes, es claro que la relación entre estas conductividades y la que corresponde a una disociación completa, tiene que darnos la fracción de electrólito disociado en cada caso. Tal es la base del procedimiento de la conductividad para la determinación de grado de disociación de los electrólitos. En la derivación de este procedimiento se ad-

mite que la conductividad sólo depende de la concentración de los iones y de sus respectivas velocidades, y que éstas son, a más, independientes de la concentración del electrólito.

Según la primitiva teoría de Arrhenius, el grado de disociación deducido de la medida de la conductividad debía concordar en todos los casos con el deducido de la medida de la presión osmótica y propiedades conexas.

Así, por ejemplo, siendo:

$\alpha$ , el grado de disociación del electrólito;

$n$ , la molalidad del mismo;

$P_c$  y  $P_o$  las presiones osmóticas calculada y observada;

$\Delta_c$  y  $\Delta_o$ , los descensos crioscópicos calculado y observado;

$e_c$  y  $e_o$ , las elevaciones del punto de ebullición calculada y observada;

$z$ , el número de iones resultantes de la disociación de la molécula del electrólito. se debe tener:

$$P_c = n RT \quad \text{y} \quad P_o = n [1 + (z - 1) \alpha] RT \quad (1)$$

$$\Delta_c = n K \quad \text{y} \quad \Delta_o = n [1 + (z - 1) \alpha] K \quad (2)$$

$$e_c = n K' \quad \text{y} \quad e_o = n [1 + (z - 1) \alpha] K' \quad (3)$$

De donde:

$$i = \frac{P_o}{P_c} = \frac{\Delta_o}{\Delta_c} = \frac{e_o}{e_c} = 1 + (z - 1) \alpha \quad (4)$$

Y, finalmente:

$$\alpha = \frac{P_o - P_c}{P_c (z - 1)} = \frac{\Delta_o - \Delta_c}{\Delta_c (z - 1)} = \frac{e_o - e_c}{e_c (z - 1)} = \frac{\lambda^v}{\lambda^\infty} \quad (5)$$

La experiencia ha puesto en evidencia, empero, que si bien en algunos casos se observa la concordancia prevista por la teoría de Arrhenius, en la gran mayoría de los casos sucede todo lo contrario.

## Nuevas ideas sobre la ionización de los electrólitos

En todas las acciones, físicas o químicas, ejercidas por los iones, se calculaba su masa activa mediante la concentración del electrólito que los origina y el grado de disociación obtenido por la medida de la conductividad. Pero hoy no cabe duda ya de que, por un lado, el procedimiento de la conductividad no conduce siempre a resultados exactos en el cálculo del grado de disociación de un electrólito y, por otro, de que no es el grado de disociación en tal forma obtenido el dato que corresponde adoptar como expresión de la actividad iónica en determinados fenómenos.

Así, por ejemplo, se admite que, de acuerdo con la teoría osmótica de las pilas de Nernst, el potencial de un par galvánico de concentración de la segunda clase, formado con electrodos de hidrógeno, es proporcional al logaritmo de la relación

entre las concentraciones hidrogeniónicas de las dos disoluciones:

$$E = K \log. \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} \quad (6)$$

(Continuará).

Le agrada "Ph"? -- Solidaridad y cooperación

necesita para salir y mejorar su material.