

VI. Influencia de la temperatura sobre la reacción de las disoluciones acuosas de los ácidos y de las bases.

Por el Dr. DOMINGO GIRIBALDO

DIRECTOR DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA Y
PROFESOR DE ELECTROQUÍMICA DE LA MISMA FACULTAD

Nada prueba mejor lo inadecuado del pH para expresar la reacción de los medios acuosos, que la confusión a que conduce en el estudio de la influencia de la temperatura sobre la verdadera reacción de estos medios y sobre los equilibrios ácido-base que dependen de la temperatura. Cuando se usa el pH en estos estudios, no hay más remedio que hacer intervenir también el pOH y el punto neutro, lo que demuestra que estos tres factores son indispensables para expresar la verdadera reacción de los medios acuosos.

Así, por ejemplo, según el pH la temperatura no modifica la reacción de las disoluciones acuosas de los ácidos y hace variar, en cambio, la reacción de las disoluciones acuosas de las sales hidrolizables estequiométricamente neutras, siendo así que lo que sucede en realidad es precisamente lo contrario: el calor modifica la verdadera reacción de las disoluciones acuosas de los ácidos y no tiene influencia sobre la reacción de las sales precipitadas.

Usando el pR para expresar la reacción, cuyo valor depende a la vez del pH y del pOH, se interpreta con suma sencillez y facilidad la influencia de la temperatura sobre los referidos equilibrios.

Copiamos a continuación, unas frente a otras, las expresiones que dan la reacción en pH y en pR de los distintos medios acuosos:

Reacción de las disoluciones acuosas

1. — Ácidos fuertes

$$\text{pH} = \text{pc} \quad (1)$$

$$\text{pR} = \text{pK}_w - 2\text{pc} \quad (1a)$$

2. — Bases fuertes

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pe} \quad (2) \qquad \text{pR} = 2\text{pe} - \text{pK}_w \quad (2a)$$

3. — Ácidos débiles

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \text{pe} \quad (3) \qquad \text{pR} = \text{pK}_w - \text{pK}_a - \text{pe} \quad (3a)$$

4. — Bases débiles

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \text{pe} \quad (4) \qquad \text{pR} = \text{pK}_b - \text{pK}_w + \text{pe} \quad (4a)$$

5. — Mezclas de ácidos débiles con su sal

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Acido}]} \quad (5)$$

$$\text{pR} = \text{pK}_w - 2 \text{pK}_a - 2 \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Acido}]} \quad (5a)$$

6. — Mezclas de bases débiles con su sal

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Acido}]} \quad (6)$$

$$\text{pR} = 2 \text{pK}_b - \text{pK}_w + 2 \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Acido}]} \quad (6a)$$

7. — Sales hidrolizables puras

a) De ácido débil y base fuerte

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pe} \quad (7) \qquad \text{pR} = \text{pe} - \text{pK}_a \quad (7a)$$

b) De base débil y ácido fuerte

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} \text{pe} \quad (8) \qquad \text{pR} = \text{pK}_b - \text{pe} \quad (8a)$$

c) De ácido y base débiles

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b \quad (9) \qquad \text{pR} = \text{pK}_b - \text{pK}_a \quad (9a)$$

Según estas fórmulas, la reacción expresada en pH de las disoluciones acuosas de los ácidos, fuertes y débiles, y la de las mezclas de los ácidos débiles con sus respectivas sales, es insensible a las variaciones de la temperatura, dado que los valores de la constante de ionización de los ácidos son, en las condiciones ordinarias, independientes de la temperatura. En cambio, el pH de las disoluciones acuosas de las bases, fuertes y débiles, y el de las disoluciones de las mezclas de las bases débiles con sus respectivas sales, depende de la temperatura puesto que en las expresiones que dan ese valor interviene la constante de ionización del agua, la que varía mucho, como se sabe, con la temperatura. Por las expresiones que dan el pH de esas mismas disoluciones, se ve que la verdadera reacción de todas ellas, tanto la de las disoluciones ácidas como la de las alcalinas, está bajo la dependencia de la temperatura.

En cuanto a la reacción de las disoluciones acuosas de las sales hidrolizables puras, se ve que, contrariamente a lo que indican las expresiones que dan los respectivos pH, su verdadera reacción es independiente de la temperatura. En un trabajo aparte se hace un estudio más detenido de este caso.