

V. Cálculo de la reacción, expresada por pR, de las disoluciones acuosas de los ácidos, bases, sales y anfólitos puros.

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

Es fácil derivar directamente las expresiones que dan la reacción de las disoluciones acuosas de los ácidos, bases, sales y anfólitos puros.

En toda disolución acuosa de un ácido puro se cumplen los equilibrios siguientes:

$$K_a = \frac{[A^-] [H^+]}{[AH]} \quad (1)$$

Y

$$K_w = [K^+] [OH^-] \quad (2)$$

De las que se saca

$$[H^+] = K_a \frac{[AH]}{[A^-]} \quad (3)$$

Y

$$[OH^-] = \frac{[K_w]}{[H^+]} \quad (4)$$

La reacción, R, de estas disoluciones viene dada, pues, por la ecuación:

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_a \frac{[AH]}{[A^-]}}{\frac{[K_w]}{[H^+]}} \quad (5)$$

Según se trate de ácidos fuertes o débiles, la expresión (5) puede simplificarse como sigue:

a) *Caso de los ácidos fuertes.*

Con esta clase de ácidos se tiene, aproximadamente, siendo c la concentración del ácido:

$$[H^+] = c$$

De donde resulta, reemplazando en la (5):

$$R = \frac{c^2}{K_w} \quad (6)$$

o sea:

$$pR = pK_w - 2 pc \quad (7)$$

b) *Caso de los ácidos débiles.*

Con estos ácidos se tiene: $[A^-] = [H^+]$ y también, aproximadamente, $[AH] = c$. Reemplazando en la ecuación (5) resulta:

$$R = \frac{K_a [AH]}{K_w} = \frac{K_a c}{K_w} \quad (8)$$

o sea:

$$pR = pK_w - pK_a - pc \quad (9)$$

En toda disolución acuosa de una base pura se cumplen los equilibrios siguientes:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad \text{y} \quad K_w = [H^+][OH^-] \quad (10)$$

De las que se saca:

$$[OH^-] = K_b \frac{[BOH]}{[B^+]} \quad (11)$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad (12)$$

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_b \frac{[BOH]}{[B^+]}} \quad (13)$$

Según se trate de bases fuertes o débiles, la (13) puede simplificarse como sigue:

c) *Caso de las bases fuertes.*

Con esta clase de bases se tiene, aproximadamente: $[OH^-] = c$, de donde resulta reemplazando en la (13)

$$R = \frac{K_w}{c^2} \quad (14)$$

o sea:

$$[R = 2]c = [K_w] \quad (15)$$

d) *Caso de las bases débiles.*

Teniéndose $[OH^-] = [B^+]$ y siendo, aproximadamente, $[BOH] = c$, resulta, reemplazando en la (13)

$$R = \frac{K_w}{K_b \cdot c} \quad (16)$$

o sea:

$$pR = pK_b + p^c - pK_w \quad (17)$$

En toda disolución acuosa de una sal estequiométrica-mente neutra pura, se cumplen los equilibrios correspondientes al ácido y a la base.

Se tiene, pues:

$$[H^+] = K_a \frac{[AH]}{[A^-]}$$

$$[OH^-] = K_b \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

De donde resulta por división para la reacción:

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_a \frac{[AH]}{[A^-]}}{K_b \frac{[BOH]}{[B^+]}} \quad (18)$$

Siendo c la concentración de la sal y admitiendo, como de costumbre, que la sal, el ácido y la base fuertes están completamente disociados, y que, al contrario, el ácido y la base débiles están totalmente al estado no disociados, se derivan para la expresión de la reacción de las distintas clases de sales, las ecuaciones siguientes:

a) *Caso de sales de ácido y base fuertes.*

Dado que con esta clase de sales se tiene, según se ha dicho:

$$K_a [AH] = [A^-] [H^+] = [H^+] \cdot c \quad (19)$$

y que también se tiene, siendo h el grado de hidrólisis de la sal:

$$[H^+] = h c \quad (20)$$

resulta:

$$K^a [AH] = h c^2 \quad (21)$$

Razonando en la misma forma se saca para las bases fuertes:

$$K_b [BOH] = h c^2 \quad (22)$$

Reemplazando en la (18) los valores que vienen dados por las (21) y (22) y teniendo en cuenta, además, que este caso se tiene: $A^- [= [B^+] = c$; resulta para la expresión de la reacción:

$$R = \frac{\frac{h c^2}{c}}{\frac{h c^2}{c}} = 1 \quad (23)$$

o sea:

$$pR = \log 1 = 0 \quad (24)$$

b) *Caso de las sales de ácido débil y base fuerte.*

El grado de hidrólisis de estas sales viene dado por la expresión:

$$h = \frac{[AH]}{[A^-]} \quad (25)$$

De donde resulta, reemplazando en la (18) y teniendo en cuenta lo que sucede con la base fuerte:

$$R = \frac{K_a h}{\frac{h c^2}{c}} = \frac{K_a}{c} \quad (26)$$

o sea :

$$pR = pc - pK_a \quad (27)$$

c) *Caso de las sales de base débil y ácido fuerte.*

Con esta clase de sales se tiene, razonando semejantemente al caso precedente :

$$R = \frac{\frac{h c^2}{c}}{K_b h} = \frac{c}{K_b} \quad (28)$$

o sea :

$$pR = pK_b - pc \quad (29)$$

d) *Caso de las sales de ácido y base débiles.*

Con esta clase de sales se tiene, dado que los dos constituyentes son débiles

$$R = \frac{K_a h}{K_b h} = \frac{K_a}{K_b} \quad (30)$$

o sea :

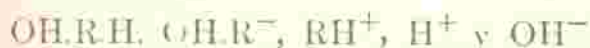
$$pR = pK_b - pK_a \quad (31)$$

Reacción de las disoluciones acuosas de los anfólitos puros.

1. — Constantes de equilibrio de los anfólitos.

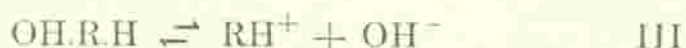
Los electrolitos anfóteros o, más brevemente, los anfólitos son sustancias que se comportan a la vez como ácidos y como bases. Sus disoluciones acuosas tendrán reacción ácida o básica según la fuerza de las respectivas funciones.

Representando en general los anfólitos por la fórmula OHR.H , se tiene que al ionizarse en sus disoluciones acuosas, se originarán los aniones OHR^- de la función ácida y los cationes RH^+ de la función básica. De modo que en todo anfólito disuelto deben existir las distintas especies moleculares siguientes



De acuerdo con la concepción de ácidos y bases de Brönsted, los anfólitos se pueden definir diciendo que son las sustancias capaces de dar por ionización iones hidrógeno y también de combinarse a estos mismos iones. Como el agua posee en el más alto grado esta propiedad, resulta que es el anfólito por excelencia.

Las distintas especies moleculares existentes en las disoluciones acuosas de todo anfólito están sujetas a las relaciones establecidas por las cuatro ecuaciones de equilibrio siguientes:



A establecer las respectivas ecuaciones de equilibrio y a fin de abreviar, utilizaremos para representar la concentración de cada una de las expresiones moleculares referidas, la notación siguiente:

Concentración total del anfólito disuelto [A]

Concentración de la parte no disociada [U]

Concentración del anión	$[A^-]$
Concentración del catión	$[A^+]$
Concentración del ión hidrógeno	$[H^+]$
Concentración del ión hidróxilo	$[OH^-]$

Las constantes de dichos equilibrios son:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (1)$$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[U]} \quad (2)$$

$$K_b = \frac{[A^+][OH^-]}{[U]} \quad (3)$$

$$K_c = \frac{[A^-][A^+]}{[U]^2} \quad (4)$$

Se tiene, además, en virtud de la electroneutralidad de la disolución y del significado de los símbolos

$$[H^+] + [A^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (5)$$

$$[A] = [U] + [A^-] + [A^+] \quad (6)$$

Las constantes de disociación ácida y básica de los anfólitos nos dan una idea de su fuerza como ácido y como base, respectivamente. Pero ninguna de estas dos constantes tomadas aisladamente nos permite apreciar la tendencia a la ionización del anfólito. El producto de estas dos constantes puede servir para darnos una idea de dicha tendencia, dado que cuanto mayor es este producto tanto más fuerte es el anfólito en el sentido de su ionización, pero los valores que se obtienen de este modo son relativos y no poseen significado teórico alguno.

De las ecuaciones (2) y (3) se saca para el valor de la constante K_c según la ecuación (4):

$$\frac{[A^-][A^+]}{[U]^2} = K_c = \frac{K_a K_b}{K_w} \quad (7)$$

Por otra parte, se tiene que la disociación de los anfólitos se puede expresar bajo las cuatro formas siguientes:

1.—Su disociación como ácido, α , la que viene dada por la relación siguiente:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A]} \quad (8)$$

2.—Su disociación como base, β , la que queda expresada por la relación:

$$\beta = \frac{[A^+]}{[A]} \quad (9)$$

3.—Por la suma de ambas formas de disociación:

$$\alpha + \beta = \frac{[A^-] + [A^+]}{[A]} \quad (10)$$

4.—Por el resto de disociación, ρ , el que viene dado por la relación entre la parte no disociada y la cantidad total de anfólito disuelto:

$$\rho = \frac{[U]}{[A]} = 1 - (\alpha + \beta) \quad (11)$$

Multiplicando la (8) por la (9) y dividiendo por el cuadrado de la (11), se saca, teniendo presente la (7):

$$K_c = \frac{K_a K_b}{K_w} = \frac{\alpha \beta}{\rho^2} \quad (12)$$

Como se vé, en todo anfólito disuelto el producto de su grado de disociación como ácido por su grado de disociación como base dividido por el cuadrado de su resto de disociación, es una constante, la que a su vez es igual al producto de sus respectivas constantes de disociación como

ácido y como base, dividido por la constante de ionización del agua.
 Esta constante da una medida cuantitativa de la fuerza de los anfolitos como electrolitos, por lo que yo propuse denominarla constante de ionización de los anfolitos. (11)
 En el punto isoelectrico, en el que se tiene, $\alpha = \beta$ (12) se reduce a la siguiente:

$$\alpha = \beta = \sqrt{K_a} \quad (13)$$

Y siendo en este punto:

$$p = 1 - 2\alpha = 1 - 2\beta$$

se saca para el valor de α o de β :

$$\alpha = \beta = \frac{1}{2 + \sqrt{\frac{1}{K_a}}} \quad (14)$$

De modo que el estado de disociación de un anfolito cualquiera en el punto isoelectrico viene dado por las ecuaciones:

$$2\alpha = \frac{2 + \sqrt{\frac{1}{K_a}}}{2} \quad (15)$$

$$p = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{K_a}}} \quad (16)$$

En el estudio de la disociación de los anfolitos, esta constante permite prever las reacciones bajo las cuales los anfolitos puedan adquirir la semidisociación (1). Todo anfolito cuya constante de ionización es menor que 0.25, puede adquirir la semidisociación bajo dos reacciones distintas, lo que sucederá funcionando una vez como ácido

(1) Ghibaldi (D): An. Fac. Quím. y Farm. (Montevideo) 1, 51 (1931).

y la otra vez como base. Todo anfólito cuya constante de ionización es igual a 0.25, solo puede adquirir la semidisociación bajo una reacción única, que es la del punto isoelectrico.

Y, por último, todo anfólito cuya constante de ionización es mayor que 0.25, tiene siempre, aún en el punto isoelectrico, una disociación mayor que la semidisociación.

II. — *Reacción de los anfólitos en su punto isoelectrico.*

De las expresiones (2) y (3) se saca :

$$[H^+] = K_a \frac{[U]}{[A^-]} \quad \text{y} \quad [OH^-] = K_b \frac{[U]}{[A^+]}$$

las que divididas ordenadamente dan :

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_a}{K_b} \cdot \frac{[A^+]}{[A^-]} \quad (17)$$

Y como en el punto isoelectrico se tiene $[A^+] = [A^-]$ resulta, finalmente, para la reacción de este punto :

$$R_1 = \frac{K_a}{K_b} \quad (18)$$

y

$$pR_1 = pK_b - pK_a \quad (19)$$

III. — *Reacción de las disoluciones de los anfólitos puros.*

Reemplazando en la expresión (6) $[A^-]$ y $[A^+]$ por sus valores derivados de las ecuaciones (2) y (3), se tiene :

$$[A] = [U] + \frac{K_a}{[A^+]} [U] + \frac{K_b}{[OH^-]} [U] \quad (20)$$

De la que se saca para el valor de $[U]$, introduciendo nuestra expresión de la reacción en R :

$$[U] = \frac{[A] \sqrt{RK_w}}{K_a + \sqrt{RK_w} + K_b R} \quad (21)$$

Reemplazando del mismo modo en la (5), que expresa la electroneutralidad de la solución, $[A^+]$ y $[A^-]$ por sus respectivos valores e introduciendo en la ecuación la relación R, se saca para el valor de $[U]$:

$$[U] = \frac{RK_w - K_w}{K_a - RK_b} \quad (22)$$

Igualando las ecuaciones (21) y (22) y ordenando la expresión respecto de R, resulta la ecuación de cuarto grado siguiente:

$$R^4 + R^3p - R^2q - Rr + s = 0 \quad (23)$$

Los valores de los coeficientes son:

$$p = \frac{2K_a + 2[A]}{K_b} - \frac{K_w}{K_b^2} - \frac{[A]^2}{K_w} - 2 \quad (24)$$

$$q = \frac{4K_a + 2[A]}{K_b} + \frac{2K_a[A]^2}{K_b K_w} - \frac{2K_w + K_a(K_a + 2[A])}{K_b^2} \quad (25)$$

$$r = \frac{2K_a}{K_b} - \frac{2K_a(K_a + [A])}{K_b^2} - \frac{K_w}{K_b^2} - \frac{K_a^2[A]^2}{K_b^2 K_w} \quad (26)$$

$$s = \frac{K_a^2}{K_b^2} \quad (27)$$

Esta ecuación, cuya resolución general es muy complicada, puede resolverse prácticamente en forma aproximada mediante la eliminación de los términos despreciables. En mi trabajo intitulado: "Expresión de la reacción de las disoluciones acuosas" (2), expongo algunos ejemplos numéricos de su aplicación en dicha forma. Pero para los

(2) Giribaldo (D): An. Fac. Quím. y Farm. (Montevideo) 1, 56 (1931).

anfólitos débiles, como son la gran mayoría de los compuestos de esta clase, se puede utilizar para el cálculo de la reacción una expresión aproximada mucho más sencilla.

Reemplazando en la (5), que expresa la electroneutralidad de la disolución, $[A^-]$ y $[A^+]$ por sus respectivos valores derivados de las ecuaciones (2) y (3), se tiene:

$$[H^+] + \frac{K_b [U]}{[OH^-]} = [OH^-] + \frac{K_a [U]}{[H^+]}$$

Y reemplazando en esta ecuación los valores de $[OH^-]$ y $[H^+]$ que figuran como denominadores, por sus respectivos valores derivados de la ecuación (1), se tiene:

$$[H^+] \left(1 + \frac{K_b [U]}{K_w}\right) = [OH^-] \left(1 + \frac{K_a [U]}{K_w}\right)$$

De donde se saca para el valor de R:

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_w + K_a [U]}{K_w + K_b [U]} \quad (28)$$

Si en esta ecuación se reemplaza $[U]$, concentración de la parte no disociada del anfólito, por $[A]$, concentración total del anfólito, se cometerá un error tanto menor cuanto más débil sea el anfólito. Haciendo dicha sustitución, se tiene para la reacción de las disoluciones acuosas de los anfólitos débiles:

$$R = \frac{K_w + K_a [A]}{K_w + K_b [A]} \quad (29)$$

y

$$pR = \log \frac{K_w + K_a [A]}{K_w + K_b [A]} \quad (30)$$

Esta fórmula aproximada es sólo aplicable a los anfólitos débiles. Pero también se pueden obtener con ella

resultados exactos con los anfólitos fuertes, procediendo por aproximaciones sucesivas (Véase D. Giribaldo. loc. cit.).

La fórmula aproximada que da la concentración del ión hidrógeno de dichas disoluciones, derivada por J. Walter (3), es como sigue:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w + K_b [A]}{1 + \frac{K_b}{K_w} [A]}} \quad (31)$$

Como se ve, la ecuación que nos da el valor de R es más sencilla que la que nos da el valor de $[H^+]$, lo que significa una ventaja para nuestra relación.

Del análisis de la expresión (30) se derivan las conclusiones siguientes:

1.—Los anfólitos cuyas constantes de disociación K_a y K_b son iguales, dan disoluciones acuosas neutras a todas las concentraciones.

2.—Los anfólitos cuya constante de disociación ácida es mayor que la básica, dan disoluciones ácidas a todas las diluciones. E, inversamente, los anfólitos cuya constante de disociación básica es mayor que la ácida, dan disoluciones alcalinas a todas las diluciones.

3.—En los anfólitos cuyas constantes de disociación son mucho mayores que K_w , la reacción se mantiene sensiblemente constante, con un valor cercano a la del respectivo punto isoelectrico, mientras el producto de la dilución, expresada en litros, por la constante de ionización del agua no alcanza un valor cercano al de dichas constantes.

4.—Con el aumento de la concentración, la reacción de las disoluciones acuosas de todos los anfólitos tiende hacia la del respectivo punto isoelectrico.

5.—Con el aumento de la dilución, la reacción de las disoluciones acuosas de todos los anfólitos tiende hacia cero, vale decir, hacia la neutralidad. Esta conclusión sólo es válida como expresión de tendencia, dado que a grandes diluciones deja de ser aplicable la ecuación (30).

(3) Walker (J) Z. phys. Chem. 49, 82 (1904) y 51, 706 (1905).