

VIII. Influencia de la temperatura sobre las curvas de neutralización

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

Como se sabe, en el curso de la neutralización de un ácido por una base o viceversa, cuanto más diluidas son las disoluciones que se emplean, tanto menores son los incrementos correspondientes a un porcentaje dado de neutralización. Por otra parte, para soluciones dadas y para un porcentaje dado de neutralización, dichos incrementos son tanto menores cuanto mayor es el valor de la constante de ionización del agua, lo que equivale a decir que disminuyen con la elevación de la temperatura, dado que esta constante aumenta con la temperatura.

Así, por ejemplo, en la valoración del ácido clorhídrico por el hidróxido de sodio a la temperatura ordinaria, la neutralización del último décimo por ciento de ácido antes de alcanzar el punto equivalente, origina un incremento, expresado en unidades de pH, de 3.7 si se emplean disoluciones normales, de 2.7 si las soluciones son décinormales, de 1.7 si las soluciones son centinormales y de 0.78 si las soluciones son milinormales. Pero si se opera a la temperatura de ebullición del agua, esos mismos incrementos disminuyen de valor en una unidad de pH o en algo menos, según la concentración de las disoluciones empleadas.

Esta disminución de los incrementos bajo la influencia de la temperatura, viene a equivaler a una disminución de la fuerza de los ácidos: a 100° un ácido es diez veces menos fuerte que a la temperatura ambiente. Lo mismo sucede con las bases.

La variación de fuerza de los ácidos y de las bases originada por los cambios de la temperatura, no se revela numéricamente cuando se expresa la reacción de los ácidos por el pH y la de las bases por el pOH, pues estos exponentes conservan a 100° el mismo valor que tenían a la temperatura ambiente.

Pero si, como es costumbre, se expresa la reacción de las bases en pH, las cosas cambian, pues los valores de este exponente varían con la temperatura: a la temperatura de 100° el pH de una disolución alcalina es dos unidades menor que a la temperatura ambiente. De donde resulta que si se atiende uno al pH solamente, el calor no modifica la reacción de las disoluciones ácidas, mientras que, al contrario, hace variar grandemente la de las disoluciones alcalinas.

Tenemos aquí otro ejemplo de los inconvenientes que ofrece el empleo general del pH para expresar la reacción de las disoluciones acuosas.

Contrariamente a lo que sucede con el pH, la expresión de la reacción en pR traduce fiel, exacta y numéricamente las variaciones de la reacción originadas por los cambios de la temperatura tanto en las disoluciones ácidas como en las alcalinas.

Las ecuaciones que siguen, referentes a la reacción de las distintas clases de disoluciones ácidas y alcalinas que pueden presentarse en el curso de la neutralización entre ácidos y bases fuertes, y entre ácidos débiles y bases fuertes, o entre bases débiles y ácidos fuertes, ponen en evidencia lo que acabamos de afirmar. Por ellas se puede ver cómo el pH de las disoluciones alcalinas depende, contrariamente a lo que sucede con el pH de las disoluciones ácidas, de la constante de ionización del agua, vale decir, de la temperatura.

1. *Reacción de las disoluciones acuosas de los ácidos fuertes y de las bases fuertes.*

Siendo n el número de centímetros cúbicos de la disolución ácida o alcalina de normalidad N contenidos en el volumen total V de líquido, se tiene para los respectivos valores del pH y del pR, supuestos los ácidos y las bases completamente disociados:

x) *Para los ácidos*

$$\text{pH} = \log \frac{V}{nN} \quad (1)$$

$$pR = pK_w - 2 \log \frac{V}{uN} \quad (2)$$

b) *Para las bases:*

$$pH = pK_w - \log \frac{V}{uN} \quad (3)$$

$$pR = 2 \log \frac{V}{uN} - pK_w \quad (4)$$

2. Reacción de las disoluciones de los ácidos y de las bases débiles puros.

a) *Para los ácidos.*

$$pH = \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} pe \quad (5)$$

$$pR = pK_w - pK_a - pe \quad (6)$$

b) *Para las bases*

$$pH = pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} pe \quad (7)$$

$$pR = pK_b - pK_w + pe \quad (8)$$

3. Reacción de las mezclas de los ácidos débiles con sus respectivas sales de bases fuertes.

$$pH = pK_a + \log \frac{[sal]}{[ácido]} \quad (9)$$

$$pR = pK_w - 2 pK_a - 2 \log \frac{[sal]}{[ácido]} \quad (10)$$

4. Reacción de las mezclas de bases débiles con sus respectivas sales de ácidos fuertes.

$$pH = pK_w - pK_b - \log \frac{[sal]}{[ácido]} \quad (11)$$

$$pR = 2 pK_b - pK_w + 2 \log \frac{[sal]}{[Base]} \quad (12)$$

El ejemplo numérico que sigue, en el que se comparan mediante las dos notaciones, las variaciones de la reacción que se producen en el curso de la neutralización

del ácido clorhídrico y del ácido acético a distintas normalidades y a las temperaturas de 22° y de 100°, pone claramente en evidencia la superioridad del pR sobre el pH para expresar la verdadera reacción de las disoluciones acuosas. Por él se ve que una disolución de ácido clorhídrico decinormal se comporta a 100° como una disolución de ácido clorhídrico centinormal a la temperatura ambiente, y que las disoluciones normal y decinormal de ácido acético en presencia de su sal sódica, disminuyen también la fuerza de su acidez en dos unidades de pR al pasar de la temperatura ambiente a la temperatura de 100°.

TABLA I

Neutralización del ácido clorhídrico por el hidróxido de sodio entre soluciones de la misma normalidad

Acido neutralizado %	ClH 1.0N		ClH 0.1N				ClH 0.01N	
	22°		22°		100°		22°	
	pH	pR	pH	pR	pH	pR	pH	pR
0	0	+ 14.0	1.00	+ 12.00	1.00	+ 10.00	2.00	+ 10.00
10	0.09	+ 13.83	1.09	+ 11.83	1.09	+ 9.83	2.99	+ 9.83
30	0.27	+ 13.46	1.27	+ 11.46	1.27	+ 9.46	2.27	+ 9.46
50	0.48	+ 13.04	1.48	+ 11.04	1.48	+ 9.04	2.48	+ 9.04
70	0.75	+ 12.50	1.75	+ 10.50	1.75	+ 8.50	2.75	+ 8.50
90	1.28	+ 11.64	2.28	+ 9.64	2.28	+ 7.64	3.28	+ 7.64
98	2.00	+ 10.00	3.00	+ 8.00	3.00	+ 6.00	4.00	+ 6.00
99	2.30	+ 9.40	3.30	+ 7.40	3.30	+ 5.40	4.30	+ 5.40
99.8	3.80	+ 8.00	4.00	+ 6.00	4.00	+ 4.00	5.00	+ 4.00
99.9	3.30	+ 7.40	4.39	+ 5.40	4.30	+ 3.40	5.30	+ 3.40
100.0	7.00	0.00	7.00	0.00	6.00	0.00	7.00	0.00
Exceso de álcali								
0.1	10.70	- 7.40	9.70	- 5.40	7.70	- 3.40	8.70	- 3.40
0.2	11.00	- 8.00	10.00	- 6.00	8.00	- 4.00	9.00	- 4.00
0.4	11.30	- 8.60	10.39	- 6.60	8.30	- 4.60	9.30	- 4.60
0.6	11.48	- 8.96	10.48	- 6.96	8.48	- 4.96	5.48	- 4.96
0.8	11.60	- 9.20	10.60	- 7.20	8.60	- 5.20	9.60	- 5.20
1.0	11.70	- 9.40	10.70	- 7.40	8.70	- 5.40	9.70	- 5.40
2.0	12.00	- 10.00	11.00	- 8.00	9.00	- 6.00	10.00	- 6.00
4.0	12.29	- 10.58	11.29	- 8.58	9.28	- 6.58	10.28	- 6.58
6.0	12.46	- 10.92	11.46	- 8.92	9.46	- 6.92	10.46	- 6.92
8.0	12.59	- 11.18	11.59	- 9.18	9.59	- 7.18	10.59	- 7.18
10.0	12.68	- 11.36	11.68	- 9.36	9.68	- 7.36	10.68	- 7.36

TABLA II

Neutralización del ácido acético por el hidróxido de sodio entre soluciones de la misma normalidad

Acido neutralizado %	SOLUCIONES NORMALES				SOLUCIONES DECINORMALES			
	pH		pR		pH		pR	
	22°	100°	22°	100°	22°	100°	22°	100°
0	2.37	2.37	+ 9.26	+ 7.26	2.87	2.87	+ 8.26	+ 6.26
10	3.79	3.79	+ 6.42	+ 4.42	3.79	3.79	+ 6.42	+ 4.42
30	4.37	4.37	+ 5.26	+ 3.26	4.37	4.37	+ 5.26	+ 3.26
50	4.74	4.74	+ 4.52	+ 2.52	4.74	4.74	+ 4.52	+ 2.52
70	5.11	5.11	+ 3.78	+ 1.78	5.11	5.11	+ 3.78	+ 1.78
90	5.69	5.69	+ 2.62	+ 0.62	5.69	5.69	+ 2.62	+ 0.62
98	6.43	6.43	+ 1.14	- 0.86	6.43	6.43	+ 1.14	- 0.86
99	6.74	6.74	+ 0.52	- 1.48	6.74	6.74	+ 0.52	- 1.48
99.8	7.44	7.44	- 0.88	- 2.88	7.44	7.44	- 0.88	- 2.88
99.9	7.74	7.74	- 1.48	- 3.48	7.74	7.74	- 1.48	- 3.48
100.0	9.22	8.22	- 4.44	- 4.44	8.72	7.72	- 3.44	- 3.44
Exceso de álcali								
0.1	10.70	8.70	- 7.40	- 5.40	9.70	7.70	- 5.40	- 3.40
0.2	11.00	9.00	- 8.00	- 6.00	10.00	8.00	- 6.00	- 4.00
0.4	11.30	9.30	- 8.60	- 6.60	10.30	8.30	- 6.60	- 4.30
0.6	11.48	9.48	- 8.96	- 6.96	10.48	8.48	- 6.96	- 4.96
0.8	11.60	9.60	- 9.20	- 7.20	10.60	8.60	- 7.20	- 5.20
1.0	11.70	9.70	- 9.40	- 7.40	10.70	8.70	- 7.40	- 5.40
2.0	12.00	10.00	- 10.00	- 8.00	11.00	9.00	- 8.00	- 6.00
4.0	12.29	10.29	- 10.58	- 8.58	11.29	9.29	- 8.58	- 6.58
6.0	12.46	10.46	- 10.92	- 8.92	11.46	9.46	- 8.92	- 6.92
8.0	12.59	10.56	- 11.19	- 9.18	11.59	9.59	- 9.18	- 7.18
10.0	12.68	10.69	- 11.38	- 9.36	11.68	9.68	- 9.36	- 7.36

En la figura 1 se representan gráficamente las variaciones de la reacción, expresada en pR , que se producen en el curso de la neutralización del ácido clorhídrico normal, decinormal y centinormal y del ácido acético normal y decinormal por el hidróxido de sodio de las mismas normalidades, a las temperaturas de 22° y de 100° , entre el 90 por ciento de la neutralización y el 10 por ciento de exceso de álcali. La curva I corresponde a la neutralización del ácido clorhídrico normal a la temperatura de 22° . La curva II corresponde a la neutralización del ácido clorhídrico decinormal a 22° y la del mismo ácido nor-

mal a la temperatura de 100°. La curva III corresponde a la neutralización del ácido clorhídrico centinormal a 22° y la del mismo ácido decinormal a 100°. La curva IV corresponde a la neutralización del ácido acético normal y decinormal a la temperatura de 22°, y la curva V corresponde a la neutralización del mismo ácido bajo la misma normalidad a la temperatura de 100°. Y las curvas VI, VII y VIII representan las variaciones de la reacción a las temperaturas de 22° y de 100°, correspondientes a distintos excesos de álcali. La VI es la del hidróxido de sodio normal; la VII, la del mismo hidróxido decinormal a 22° y normal a 100°, y la VIII, la del mismo hidróxido centinormal a 22° y decinormal a 100°.

Por esta figura se puede ver la superioridad del pR sobre el pH en la representación gráfica.

Cuando se emplea el pH, el eje de la neutralidad cambia con la temperatura, lo que obliga a hacer un trazado gráfico para cada temperatura o, de lo contrario, a trazar distintos ejes de neutralidad en una misma gráfica, si se desea relacionar la reacción del punto equivalente con la neutralidad a distintas temperaturas. En cambio, expresando la reacción en pR, el eje de la neutralidad permanece invariable cualquiera que sea la temperatura, lo que simplifica, al unificarlas, el trazado de las curvas; facilita la comparación de los cambios de posición que sufren las curvas al variar la concentración de las disoluciones empleadas y la temperatura, y, por último, pone mejor en evidencia el alejamiento que a contar del punto neutro, sufre el punto equivalente bajo la influencia de la hidrólisis de las sales formadas. Además, las variaciones de la reacción quedan expresadas por un valor numérico doble que con el pH, lo que permite una mejor apreciación de los incrementos de la reacción en el curso de una neutralización.

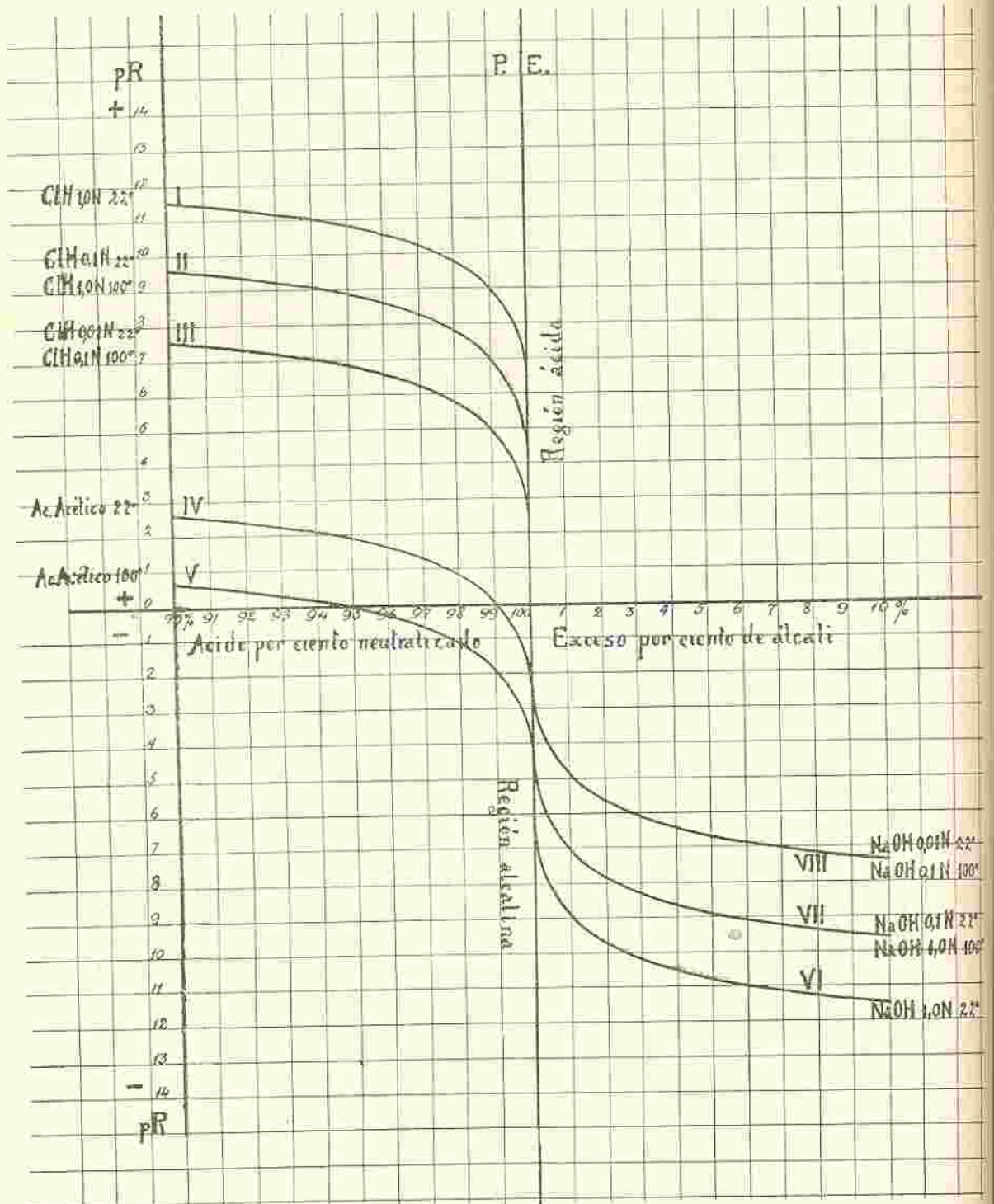


Fig. 1.—Variaciones de la reacción, expresada en pR, que se producen en el curso de la neutralización