VII. La reacción de las disoluciones acuosas de las sales hidrolizables es independiente de la temperatura.

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, el grado de hidrólisis de las sales con un constituyente débil y el otro fuerte viene dado por la expresión :

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} v} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} v} \qquad (1)$$

Y el de las sales con los dos constituyentes débiles :

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}} \qquad (2)$$

El calor tiene poca influencia sobre el valor de las constantes de los ácidos y de las bases, contrariamente a lo que sucede con la constante de ionización del agua, la que aumenta mucho, relativamente, con la temperatura. A cien grados esta constante tiene un valor alrededor de cien veces mayor que a la temperatura ordinaria.

Dada esta circunstancia, se ve por las expresiones (1) y (2) que una elevación de la temperatura debe originar un aumento del grado de hidrólisis, y tal es lo que sucede efectivamente en la práctica.

La reacción, expresada en pH, viene dada por las ecuaciones siguientes, en las que pc es el exponente de la concentración de la sal hidrolizable.

1. Sales de ácido débil y base fuerte

$$pH = \tfrac{1}{2}\, p\, K_w + \tfrac{1}{2}\, pK_a - \tfrac{1}{2}\, pc \qquad (3)$$

2. Sales de base débil y ácido fuerte

$$pH = \frac{1}{2}\, pK_w - \frac{1}{2}\, pK_b + \frac{1}{2}\, pc \qquad (4)$$

3. Sales de ácido y base débiles

$$pH = \frac{1}{2}\, pK_w + \frac{1}{2}\, pK_a - \frac{1}{2}\, pK_b \qquad (5)$$

Como pKw vale alrededor de 14 a la temperatura ordinaria y vale solo 12 a la temperatura de ebullición del agua, y como los valores de pK_a y pK_b se mantienen sensiblemente constantes, resulta que el pH de las disoluciones acuosas de esas tres clases de sales debe disminuir en una unidad al pasar de la temperatura ordinaria a la de 100°.

Según ésto, la acidez de las sales hidrolizables, cualquiera que sea su clase, debe aumentar con la temperatura.

Pero si en lugar de expresar la reacción en pH se la expresa en pOH, se llega a una conclusión diametralmente opuesta.

Se tiene, en efecto, para la reacción expresada en pOH

1. Sales de ácido débil y base fuerte

$$pOH = \frac{1}{2}\, pK_w - \frac{1}{2}\, pK_a + \frac{1}{2}\, pc \qquad (6)$$

2. Sales de base débil y ácido fuerte

$$pOH = \frac{1}{2}\, pK_w + \frac{1}{2}\, pK_b - \frac{1}{2}\, pc \qquad (7)$$

3. Sales de ácido y base débiles

$$pOH = \frac{1}{2}\, pK_w + \frac{1}{2}\, pK_b - \frac{1}{2}\, pK_a \qquad (8)$$

Se ve por estas expresiones que lo que disminuye en este caso en una unidad, con dicho cambio de temperatura, en todas las sales, es el pOH, lo que conduce a la conclusión, si uno se atiene al valor del pOH exclusivamente, de que una elevación de la temperatura aumenta la alcalinidad de las disoluciones acuosas de todas las sales hidrolizables.

No se interpretan, pues, bien los hechos cuando se afirma que una elevación de la temperatura provoca un aumento de la acidez de las sales de ácido fuerte y base dé-

bil, y de la alcalinidad de las sales de base fuerte y ácido débil.

Se tiene aquí otra prueba evidente de lo inadecuado del pH para expresar la verdadera reacción de las disoluciones acuosas.

El calor aumenta la hidrólisis, porque hace crecer la ionización del agua y, con ella, la concentración de los iones hidrógeno e hidróxilo; pero sin que por ello se modifique la verdadera reacción de la disolución. El agua pura es neutra a la temperatura ordinaria con un pH = 7, y sigue siendo neutra a la temperatura de 100° con un pH = 6. Con la expresión de la reacción en la forma propuesta por mí, se pone bien en evidencia la independencia de la reacción de las disoluciones de las sales hidrolizables de la temperatura, como se puede ver por las ecuaciones que vamos a derivar a continuación, las que dan la reacción expresada en pR de esta clase de sales.

Para las sales de ácido débil y base fuerte se tiene:

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{\sqrt{\frac{K_w K_a}{c}}}{\sqrt{\frac{K_w c}{K_a}}} = \frac{K_a}{c} \qquad (9)$$

De la que se saca:

$$pR = pc - pK_a \qquad (10)$$

Para las sales de base débil y ácido fuerte se tiene:

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{\sqrt{\frac{K_w c}{K_b}}}{\sqrt{\frac{K_w K_b}{c}}} = \frac{c}{K_b} \qquad (11)$$

De la que se saca:

$$pR = pK_b - pc \qquad (12)$$

Y, por último, para las sales de ácido y base débiles se tiene:

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{\sqrt{\frac{K_w\ K_a}{K_b}}}{\sqrt{\frac{K_w\ K_b}{K_a}}} = \frac{K_a}{K_b} \qquad (13)$$

De la que se saca:

$$pR = pK_b - pK_a \qquad (14)$$

Como se ve por las ecuaciones (12), (14) y (16), en la expresión de la verdadera reacción de las disoluciones acuosas de las sales hidrolizables no interviene la constante de ionización del agua, lo que prueba que esta reacción es independiente de la temperatura, siempre que, como sucede generalmente, las constantes de disociación de los constituyentes débiles que forman la sal no varíen con ella.

Es, además, digno de notarse la mayor sencillez de estas expresiones comparadas con las que dan el pH o el pOH de las mismas disoluciones.

EJEMPLOS

1. *Acetato de sodio* 0.1 N: $pK_a = 4.74$ y $pc = +1$

$$pH_{18^\circ} = 8.87 \text{ y } pOH_{18^\circ} = 5.13$$
$$pH_{100^\circ} = 7.87 \text{ y } pOH_{100^\circ} = 4.13$$
$$pR = -3.74$$

2. *Cloruro de amonio* 0.1 N: $pK_b = 4.74$ y $pc = +1$

$$pH_{18^\circ} = 5.13 \text{ y } pOH_{18^\circ} = 8.87$$
$$pH_{100^\circ} = 4.13 \text{ y } pOH_{100^\circ} = 7.87$$
$$pR = +3.74$$

3. *Formiato de amonio:* $pK_a = 3.67$ y $pK_b = 4.74$

$$pH_{18^\circ} = 6.47 \text{ y } pOH_{18^\circ} = 7.53$$
$$pH_{100^\circ} = 5.47 \text{ y } pOH_{100^\circ} = 6.53$$
$$pR = +1.07$$