

X. Cálculo de la constante de los indicadores coloreados, a distintas temperaturas

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

Las expresiones α que se hace referencia en este trabajo son las contenidas en el que precede, intitulado: "Influencia de la temperatura sobre el corrimiento de la zona de viraje de los indicadores coloreados".

Se tiene para la relación que expresa la dependencia entre la reacción y la disociación de los ácidos en sus disoluciones acuosas puras:

$$pR = (pK_w - 2 pK_a) - 2 \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (17)$$

Y para las bases:

$$pR = (2 pK_b - pK_w) + 2 \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (18)$$

O sea, invirtiendo la relación $\alpha/1-\alpha$ α fin de que la forma alcalina figure, como es de práctica, en el numerador:

$$pR = (2pK_b - pK_w) - 2 \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (19)$$

De las (17) y (19) se saca para los valores de los respectivos exponentes de disociación, una vez alcanzada la semidisociación, cuando se tiene $\alpha = 0,5$:

$$pK_a = \frac{pK_w - pR_m}{2} \quad (20)$$

Y

$$pK_b = \frac{pK_w + pR_m}{2} \quad (21)$$

en las que pR_m representa la reacción correspondiente a la semidisociación.

Las curvas representativas de las expresiones (17) y (19) serán iguales cuando se tenga:

$$pK_a = pK_w - pK_b \quad (22)$$

Aplicando las ecuaciones (20) y (21) a los indicadores, se tiene para las respectivas constantes:

$$pK_{1a} = \frac{pK_w - pR_m}{2} \quad (23)$$

Y

$$pK_{1b} = \frac{pK_w + pR_m}{2} \quad (24)$$

Si la semidisociación de los indicadores coincidiese siempre con el centro de sus respectivas zonas de viraje, las ecuaciones (23) y (24) servirían para calcular la constante de los indicadores a cualquier temperatura, sobre la base del conocimiento de la constante de ionización del agua y de la zona de viraje a la temperatura de que se trata. Pero en la práctica no sólo no suele coincidir la semidisociación del indicador con el centro de su zona de viraje, sino que, por el contrario, ocurre con mucha frecuencia que la zona visible de viraje se halle casi totalmente a uno u otro lado de la semidisociación.

Para hacer esta determinación hay que seguir, pues, otro procedimiento. Las ecuaciones (13) y (14) permiten derivar otras dos que dan la constante de los indicadores a cualquier temperatura, si se conocen el valor de la mis-

ma a una temperatura dada y el corrimiento que sufre un punto determinado de la zona de viraje al pasar de una a otra temperatura.

Tomando como base el corrimiento que sufre la iniciación de la zona de viraje, se tiene para los indicadores que funcionan como ácidos, según la (13), siendo t_1 la temperatura dada y t_2 la temperatura a que se desea calcular el valor de la constante:

$$pK_{iat_2} = pK_{iat_1} - \frac{(pR_{it_2} - pR_{it_1}) - (pK_{wt_2} - pK_{wt_1})}{2} \quad (25)$$

Y según la (14) se saca para los indicadores que funcionan como bases:

$$pK_{ibt_2} = pK_{ibt_1} + \frac{(pR_{it_1} - pR_{it_2}) - (pK_{wt_1} - pK_{wt_2})}{2} \quad (26)$$

Como ejemplo de aplicación de las expresiones (25) y (26), vamos a calcular, sobre la base de los datos experimentales de Kolthoff obtenidos en el corrimiento de las zonas de viraje (loc. cit), los valores de las constantes a las temperaturas de 70° y 100°, de algunos de los indicadores estudiados por dicho investigador.

Dado que se tiene:

$$pR_t = pK_{wt} - 2 pH_t \quad (27)$$

Se pasa del corrimiento de la zona de viraje expresado en pH al corrimiento expresado en pR, mediante la ecuación siguiente:

$$pR_{t_2} - pR_{t_1} = (pK_{wt_2} - pK_{wt_1}) - 2 (pH_{t_2} - pH_{t_1}) \quad (28)$$

Los valores adoptados para la constante de ionización del agua son los siguientes:

$$pK_{w_{18^\circ}} = 14.2; pK_{w_{70^\circ}} = 12.7; pK_{w_{100^\circ}} = 12.2$$

La tabla III contiene las constantes calculadas a 70°

y 100°, junto con los corrimientos de las respectivas zonas de viraje que sirvieron de base para calcularlas. Para las constantes a 100° figuran tres series de valores.

1. — Los obtenidos por extrapolación a partir de los valores de las constantes a 18° y 70°.

2. — Los obtenidos tomando de base el corrimiento de la iniciación de las respectivas zonas de viraje.

3. — Los obtenidos tomando de base el corrimiento del final de las respectivas zonas de viraje.

Como se ve por los datos de la tabla, los valores obtenidos de esos tres modos para la constante a 100° de cada indicador, no concuerdan. Llama, sobre todo, la atención la marcada diferencia de las cifras que se obtienen con algunos indicadores, según se tome de base la iniciación o el final de la zona de viraje. Este resultado permite suponer que, contrariamente a lo admitido al establecer las ecuaciones del corrimiento de las zonas de viraje, la temperatura debe tener una influencia relativamente grande, al menos con determinados indicadores, sobre la relación entre la forma alcalina y la forma ácida correspondiente a cada matiz de un mismo indicador, influencia que puede tener por causa un cambio de composición o simplemente de estructura sufrido por el indicador bajo la acción del calor. Están, además, las otras causas de error antes citadas, cuya influencia se agrega a esta última.

TABLA III

Corrimiento de la zona de viraje y constantes de los indicadores a 18°, 70° y 100°

INDICADORES	CORRIMIENTO DE LA ZONA DE VIRAJE										CONSTANTES					
	Entre 18° y 70° en					Entre 18° y 100°					18°		70°		100°	
	Según la iniciación de la zona de viraje en		Según el final de la zona de viraje en			Según la iniciación de la zona de viraje en		Según el final de la zona de viraje en			pK ₁	pK ₁	pK ₁	pK ₁	pK ₁	pK ₁
	pH	pE	pH	pE	pH	pE	pH	pE	pH	pE						
1 Azul tímulo (a) (R. Acid.)	0.0	- 1.5	0.0	- 2.0	- 0.2	- 1.6	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.42	
2 Tropaeolina 00 (b)	- 0.45	- 0.6	- 0.5	- 1.0	- 1.1	+ 0.2	11.90	10.85	10.60	10.60	10.40	10.40	10.40	11.00	11.00	
3 Amarillo dimetilo (b)	- 0.18	- 1.14	- 0.6	- 0.8	- 0.5	- 1.0	10.90	9.58	9.54	9.54	9.50	9.50	9.50	9.40	9.40	
4 Metilorange (b)	- 0.30	- 0.9	- 0.6	- 0.8	- 0.7	- 0.6	10.70	9.50	9.37	9.37	9.30	9.30	9.30	9.40	9.40	
5 Rojo metilo (b)	- 0.20	- 1.1	- 0.2	- 1.6	- 0.3	- 1.4	9.10	7.80	7.61	7.61	7.30	7.30	7.30	7.40	7.40	
6 Parantrofenol (a)	- 0.50	- 0.5	0.0	- 2.0	- 0.5	- 1.0	7.18	6.68	6.53	6.53	7.18	7.18	7.18	6.68	6.68	
7 Rojo de fenol (a)	- 0.30	- 0.9	+ 0.5	- 3.0	- 0.1	- 1.8	7.85	7.55	7.44	7.44	7.55	7.55	7.55	7.75	7.75	
8 Rojo de cresol (a)			+ 0.4	- 2.8	0.0	- 2.0	8.20	(1) 8.44	8.70	8.70	8.60	8.60	8.60	8.20	8.20	
9 Fenolftaleína (a)	- 0.65	- 0.2	- 0.2	- 1.6	- 1.0	0.0	9.70	9.05	8.80	8.80	9.50	9.50	9.50	8.70	8.70	
10 Azul de tímulo (a)	- 0.40	- 0.7	+ 0.2	- 2.4	- 0.4	- 1.2	8.96	8.56	8.43	8.43	9.16	9.16	9.16	8.56	8.56	
11 Timolftaleína (a)			- 0.6	- 0.8	- 1.0	0.0	9.20	(1) 8.74	8.60	8.60	8.60	8.60	8.60	8.20	8.20	
12 Nitramina (b)	- 1.45	+ 1.4	- 2.0	+ 2.0	- 2.0	+ 2.0	2.70	2.65	2.62	2.62	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	

(1) Calculados por interpolación entre 18° y 100°.