

Estudio de las curvas de neutralización de los anfólitos mediante el pR.

por

JUAN RODRIGUEZ REGULI

Químico-Farmacéutico

1. INTRODUCCION

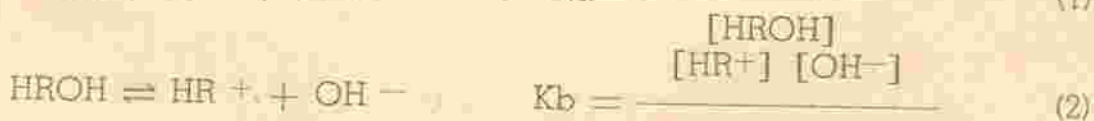
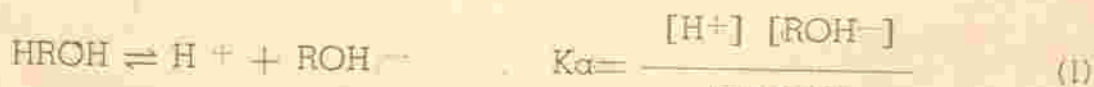
Reduciremos nuestro estudio a las curvas de neutralización de anfólitos del tipo HROH.

Una solución de anfólito es adicionada, en dos ensayos distintos, una vez de ácido fuerte y otra vez de álcali fuerte, con lo que se obtienen los datos necesarios para establecer las dos ramas de la curva de neutralización.

Utilizaremos la siguiente notación:

| | |
|---|---------------------|
| Concentración total de anfólito disuelto: | C |
| Concentración de la parte no disociada: | [HROH] |
| Concentración del anión del anfólito: | [ROH ⁻] |
| Concentración del catión del anfólito: | [HR ⁺] |
| Concentración del anión del ácido fuerte: | [A ⁻] |
| Concentración del catión de la base fuerte: | [B ⁺] |
| Concentración del hidrogenión: | [H ⁺] |
| Concentración del hidroxilión: | [OH ⁻] |
| Grado de disociación del anfólito como ácido: | α |
| Grado de disociación del anfólito como base: | β |
| Equivalentes-gramo de ácido HA adicionados por litro de solución: | A |
| Equivalentes-gramo de base BOH adicionados por litro de solución: | B |

Se tienen los siguientes equilibrios de disociación electrolítica regidos por la ley de acción de masa activa.



Debido a la electroneutralidad de la solución se tiene también, según el caso:

$$\begin{aligned} [\text{B}^+] + [\text{HR}^+] + [\text{H}^+] &= [\text{ROH}^-] + [\text{OH}^-] \\ [\text{A}^-] + [\text{ROH}^-] + [\text{OH}^-] &= [\text{HR}^+] + [\text{H}^+] \end{aligned}$$

de donde:

$$[B^+] = [ROH^-] - [HR^+] + [OH^-] - [H^+] \quad (4)$$

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

2. GRADOS DE DISOCIACION

De las ecuaciones (1) y (2) se deduce respectivamente:

$$\frac{[ROH^-]}{[HROH]} = \frac{K_a}{[H^+]} \quad (6)$$

$$\frac{[HR^+]}{[HROH]} = \frac{K_b}{[OH^-]} \quad (7)$$

Se tiene:

$$\alpha = \frac{[ROH^-]}{C} = \frac{[ROH^-]}{[ROH^-] + [HROH] + [HR^+]}$$

Multiplicando numerador y denominador por $\frac{[H^+]}{[HROH]}$ y

teniendo en cuenta la ecuación (1), resulta:

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+] + [H^+] \frac{[HR^+]}{[HROH]}}$$

Y de acuerdo con la ecuación (7), se tiene:

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+] + K_b \frac{[H^+]}{[OH^-]}} = \frac{[ROH^-]}{C} \quad (8)$$

De donde:

$$[ROH^-] = C \frac{K_a}{K_a + [H^+] + K_b \frac{[H^+]}{[OH^-]}} \quad (9)$$

Análogamente:

$$\beta = \frac{[HR^+]}{C} = \frac{[HR^+]}{[HR^+] + [HROH] + [ROH^-]}$$

Multiplicando numerador y denominador por $\frac{[OH^-]}{[HROH]}$ y

teniendo en cuenta la ecuación (2), resulta:

$$b = \frac{K_b}{K_a + [\text{OH}^-] + [\text{OH}^-] \frac{[\text{ROH}^-]}{[\text{HROH}]}}$$

Y de acuerdo con la ecuación (6), se tiene:

$$b = \frac{K_b}{K_b + [\text{OH}^-] + K_a \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]}} = \frac{[\text{HR}^+]}{C} \quad (10)$$

De donde:

$$[\text{HR}^+] = C \frac{K_b}{K_b + [\text{OH}^-] + K_a \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]}} = C \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+] + K_b \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]}} \quad (11)$$

3. ECUACIONES CORRESPONDIENTES A LAS CURVAS DE NEUTRALIZACION.

Se supone que la base BOH o el ácido HA adicionados, así como las sales que forman el catión B⁺ y el anión A⁻ con el anfólito, están totalmente disociados.

Por lo tanto:

$$[\text{B}^+] = B \quad \text{y} \quad [\text{A}^-] = A$$

Las ecuaciones (4) y (5) pasan a ser, teniendo en cuenta las ecuaciones (9) y (11):

$$B = C \frac{K_a - K_b \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]}}{K_a + [\text{H}^+] + K_b \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (12)$$

$$A = C \frac{K_b \frac{[H^+]}{[OH^-]} - K_a}{K_a + [H^+] + K_b \frac{[H^+]}{[OH^-]}} + [H^+] - [OH^-] \quad (13)$$

Y teniendo en cuenta que:

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} = R = 10^{pR}$$

y que:

$$[H^+] = \sqrt{K_w \cdot 10^{\frac{pR}{2}}} \quad \text{y} \quad [OH^-] = \sqrt{K_w \cdot 10^{-\frac{pR}{2}}}$$

se tiene:

$$B = C \frac{K_a - K_b \cdot 10^{pR}}{K_a + K_b \cdot 10^{pR} + \sqrt{K_w \cdot 10^{\frac{pR}{2}}}} + \frac{\sqrt{K_w \cdot 10^{\frac{pR}{2}}} - \sqrt{K_w \cdot 10^{-\frac{pR}{2}}}}{2} \quad (14)$$

$$A = C \frac{K_b \cdot 10^{pR} - K_a}{K_a + K_b \cdot 10^{pR} + \sqrt{K_w \cdot 10^{\frac{pR}{2}}}} + \frac{\sqrt{K_w \cdot 10^{\frac{pR}{2}}} - \sqrt{K_w \cdot 10^{-\frac{pR}{2}}}}{2} \quad (15)$$

Es mediante las ecuaciones (14) y (15) que se han calculado los valores necesarios para establecer las curvas de neutralización.

Cuando se adiciona una base se utiliza la ecuación (14), y cuando se adiciona un ácido se utiliza la ecuación (15).

Mediante las ecuaciones (14) y (15) se pueden resolver todos los problemas referentes a los anfólitos.

Si se hace B o A igual a cero y se despeja R, se obtiene la reacción del anfólito puro, lo cual conduce a una ecuación en R de cuarto grado completa, estudiada por Giribaldo.

Las ecuaciones (14) y (15) son susceptibles de simplificación. En efecto, en medio alcalino $[HR^+]$ y $[H^+]$ son muy pequeños; la ecuación (12) es en ese caso:

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

Peró, a más, $K_b \frac{[H^+]}{[OH^-]}$ será despreciable frente a K_a .

$$B = C \frac{K_a}{K_a + [H^+]} + [OH^-] \tag{16}$$

Que es la ecuación de neutralización de un ácido débil por una base fuerte, cuando se está en medio alcalino.

Análogamente, la ecuación (13) pasa a ser, en medio ácido:

$$A = C \frac{K_b}{K_b + [OH^-]} + [H^+] \tag{17}$$

Expresando B y A en función de pR en las ecuaciones (16) y (17), se tiene:

$$B = C \frac{K_a}{K_a + \sqrt{K_w \cdot 10^{\frac{pR}{2}}}} + \sqrt{K_w \cdot 10^{\frac{pR}{2}}} \tag{18}$$

$$A = C \frac{K_b}{K_b + \sqrt{K_w \cdot 10^{\frac{pR}{2}}}} + \sqrt{K_w \cdot 10^{\frac{pR}{2}}} \tag{19}$$

La ecuación (18) es la ecuación (14) donde se ha hecho $K_b = 0$ y se ha despreciado $[H^+]$.

La ecuación (19) es la ecuación (15) donde se ha hecho $K_a = 0$ y se ha despreciado $[OH^-]$.

La fórmula (18), más simple, puede utilizarse en vez de la fórmula (14), más complicada, con un error menor que el 1%, para todo valor de $pR < pK_b - pK_a - 3$, es decir:

$$pR < pK_b - pK_a - 3$$

La fórmula (19) puede utilizarse en vez de la fórmula (15) con un error menor que el 1%, para todo valor de $pR > pK_b - pK_a + 3$ es decir:

$$pR > pK_b - pK_a + 3$$

Estos resultados eran previsibles, pues en medio alcalino, la disociación alcalina del anfólito se encuentra totalmente retrogradada, ya que como base es débil, comportándose entonces simplemente como un ácido débil en presencia de su sal de base fuerte. Lo contrario ocurre en medio ácido.

Dividiendo las ecuaciones (1) y (2) miembro a miembro, se tiene:

$$\frac{K_{\alpha}}{K_b} = \frac{[H^+]}{[OH^-]} \cdot \frac{[ROH^-]}{[HR^+]} = R \cdot \frac{[ROH^-]}{[HR^+]}$$

En el punto isoeléctrico $[ROH^-] = [HR^+]$:

$$\frac{K_{\alpha}}{K_b} = R_I \quad pR_I = pK_b - pK_{\alpha} \quad (20)$$

Cuando $[H^+] = K_{\alpha}$, es decir, cuando $pR_{\alpha} = pK_w - 2pK_{\alpha}$, se tiene según la ecuación (16):

$$B_1 = \frac{C}{2} + \frac{K_w}{K_{\alpha}} \quad (21)$$

Y cuando $[OH^-] = K_b$ es decir, cuando $pR_b = 2pK_b - pK_w$, se tiene según la ecuación (17):

$$A_1 = \frac{C}{2} + \frac{K_w}{K_b} \quad (22)$$

Si C es suficientemente grande o si K_{α} y K_b no son excesivamente pequeños, la reacción de la solución cuando existen partes iguales de anfólito y base o de anfólito y ácido disueltos, viene dada respectivamente por:

$$pR_{\alpha} = pK_w - 2pK_{\alpha} \quad (23)$$

$$pR_b = 2pK_b - pK_w \quad (24)$$

4. Ejemplo: CURVA DE NEUTRALIZACION DE LA GLICOCOLA A 18°C.

Los valores de pK_w así como los de pK_{α} y pK_b de la glicocola a 18°C han sido calculados por mí, por vía termodinámica, sobre la base de los datos más recientes de la bibliografía científica, utilizando las ecuaciones de H. S. Harned y R. A. Robinson.

$$pK_w = \frac{4470.99}{T} - 6.0875 + 0.017060T$$

$$pK = \frac{A}{T} - D + CT$$

Para la glicocola:

| | A | D | C |
|-----|---------|--------|----------|
| pKA | 1300.53 | 5.5277 | 0.011792 |
| pKB | 1307.30 | 2.5629 | 0.008038 |

A 18°C se tiene:

$$pK_A = 2.37 \quad pK_B = 4.27 \quad pK_w = 14.24$$

De donde:

$$\begin{aligned} pK_a &= pK_w - pK_B = 9.97 \\ pK_b &= pK_w - pK_A = 11.87 \\ pR_i &= pK_b - pK_a = pK_A - pK_B = + 1.90 \\ pK_a &= 2pK_B - pK_w = - 5.70 \\ pR_b &= pK_w - 2pK_A = + 9.50 \end{aligned}$$

Mediante las ecuaciones (14) y (15) o las simplificadas (18) y (19), se obtienen los datos contenidos en la tabla siguiente:

10 mls. de solución de glicocola 0.1M son adicionados de NaOH 0.1N o de HCl 0.1N.

| pR | mls. de NaOH 0.1N | pR | mls. de HCl 0.1N |
|--------|-------------------|--------|------------------|
| - 10.0 | 10.7 | + 1.90 | 0.0 |
| - 8.0 | 9.4 | + 2.0 | 0.0 |
| - 6.0 | 5.9 | + 4.0 | 0.0 |
| - 5.70 | 5.0 | + 6.0 | 0.2 |
| - 4.0 | 1.2 | + 8.0 | 1.6 |
| - 2.0 | 0.1 | + 9.50 | 5.43 |
| 0.0 | 0.0 | + 10.0 | 7.2 |

DETERMINACION EXPERIMENTAL

Esta determinación se realizó por el procedimiento potenciométrico. Se utilizaron el electrodo de hidrógeno de Hildebrand, y el electrodo de calomelanos saturado.

10 mls. de solución de glicocola 0.1M fueron adicionados de NaOH 0.1N o de HCl 0.1N; después de cada adición de reactivo se agitó bien y se determinó el potencial: E (Hx — Cs).

De estos valores, y valiéndonos de la sistematización de cálculo de potenciales establecida por D. Giribaldo, pasamos a los valores correspondientes del pR.

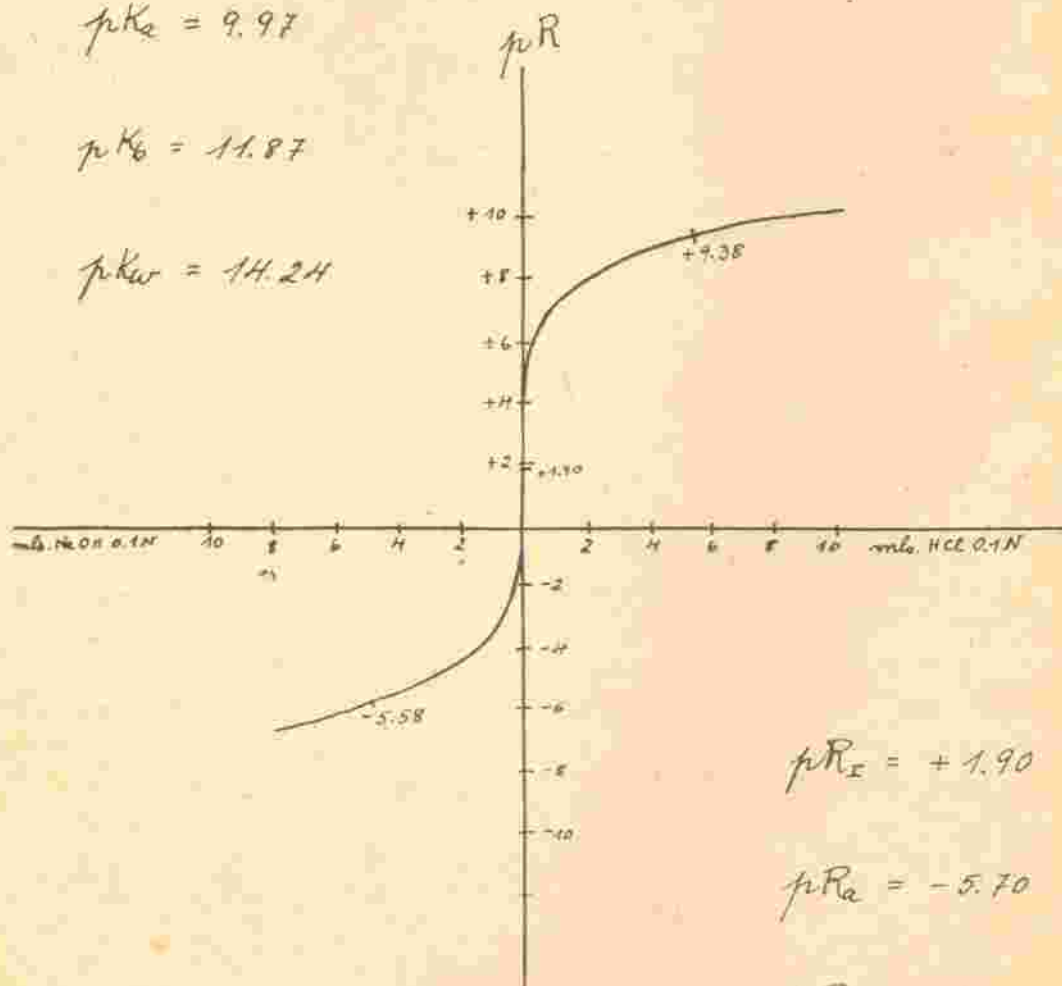
Los resultados obtenidos están consignados en la tabla y en la gráfica siguientes:

| mls. NaOH 0.1N | pR | mls. HCl 0.1N | pR |
|----------------|-------|---------------|-------|
| 0.00 | 5.53 | 0.00 | 5.53 |
| 0.05 | 4.95 | 0.05 | 5.78 |
| 0.10 | 1.62 | 0.10 | 6.02 |
| 0.20 | -1.67 | 0.20 | 6.37 |
| 0.30 | -2.26 | 0.30 | 6.57 |
| 0.40 | -2.57 | 0.40 | 6.78 |
| 0.60 | -3.09 | 0.60 | 7.13 |
| 0.80 | -3.36 | 0.80 | 7.34 |
| 1.0 | -3.64 | 1.0 | 7.58 |
| 1.5 | -3.64 | 1.5 | 7.85 |
| 2.0 | -4.40 | 2.0 | 8.10 |
| 3.0 | -4.85 | 3.0 | 8.55 |
| 4.0 | -5.20 | 4.0 | 9.00 |
| 5.0 | -5.58 | 5.0 | 9.27 |
| 6.0 | -5.92 | 5.4 | 9.38 |
| 7.0 | -6.31 | 6.0 | 9.48 |
| 8.0 | -6.62 | 7.0 | 9.69 |
| 9.0 | -7.10 | 8.0 | 9.90 |
| 10.0 | -7.86 | 9.0 | 10.11 |
| | | 10.0 | 10.23 |

$$pK_a = 9.97$$

$$pK_b = 11.87$$

$$pK_w = 14.24$$



BIBLIOGRAFIA

1. Giribaldo, D. — 2º Congreso Sudamericano de Química. - Vol. II, 1936.
2. Giribaldo, D. — 3er. Congreso Sudamericano de Química. - Vol. II, 1937.
3. Clark, W. M. — The Determination of Hydrogen Ions. 1928.
4. Harned, S. H. y Owen, B. B. — The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 1943.
5. Cohn, E. J. y Edsall, J. T. — Proteins, amino-acids and peptides, 1943.
6. Harrow, B. — Textbook of Biochemistry 1944.
7. Glasstone, S. — Textbook of Physical Chemistry, 1943.
8. Creighton, H. J. — The Principles of Electrochemistry, 1943.
9. Loeb, J. — Proteins and the theory of colloidal behavior, 1924.
10. West, E. S. — Physical Chemistry for Students of biochemistry and Medicine, 1942.
11. Mac Innes, D. A. — The Principles of Electrochemistry, 1939.