

**LA AFINIDAD QUIMICA
EN LAS REACCIONES HIDROLITICAS
DE NEUTRALIZACION**

Por

Lain Diez y Hernán Cusicanqui

LA AFINIDAD QUIMICA EN LAS REACCIONES HIDROLITICAS DE NEUTRALIZACION

LAÍN DIEZ *
Y HERNÁN CUSICANQUI **

1.—En una memoria con el mismo título publicada por el primero de los autores en el volumen 13 de los Anales, se había encontrado una discrepancia de 0,25 unidades de pH entre el valor calculado según la nueva fórmula propuesta y el que se obtenía de la fórmula clásica para el pH de una solución de formiato de amonio 0,02-m.

2.—Con el fin de averiguar qué valor se acerca más a la realidad procedimos a determinar el pH directamente en una solución de formiato de amonio 0,02-n. La solución se preparó con la mayor aproximación posible y se tituló con una solución de hidróxido de amonio 0,03987-n. Se obtuvieron en dos titulaciones títulos de 0,04001 y 0,04009; los pH correspondientes son 6,803 y 6,813, en promedio 6,808.

3.—La solución de hidróxido de amonio se tituló con ácido sulfúrico 0,03854-n y este último título se estableció con carbonato de sodio secado conforme a las normas usuales. Todos los reactivos usados eran puros p.a. y todas las titulaciones se hicieron por duplicado. El instrumento empleado para las titulaciones era un potenciómetro de la firma suiza Metrohm, con graduación de 0,02 unidades de pH y que permite apreciar el centésimo. El recipiente de vidrio era de cierre hermético, la bureta de 20 ml, con émbolo de "teflon" y tambor graduado en 0,02 ml (apreciación 0,005 ml). La ventaja de tal disposición es que pueden agregarse gotas de tamaño constante, p. ej. de 0,05 ml, cualquiera que sea la posición del émbolo dentro de la bureta. Así se elimina la lectura del menisco en las buretas corrientes y se facilita el cálculo de las diferencias segundas para establecer el punto final.

Damos a continuación un ejemplo de una titulación de 30 ml de ác. fórmico 0,04-n con hidróxido de amonio 0,03987-n.

V ml	pH	Δ pH	Δ^2 pH
29,90	6,06		
29,95	6,20		
30,00	6,35	0,15	
30,05	6,56	0,21	+ 0,06

* Profesor de Química Analítica Inorgánica en la Escuela de Ingeniería (U. de Ch.).

** Jefe del Laboratorio Químico del Instituto de Investigaciones Geológicas (Corporación de Fomento).

30,10	6,78	0,22	0,01
30,15	6,94	0,16	— 0,06
30,20	7,09	0,15	0,01
30,25	7,20	0,11	

$$V_f = 30,10 + \frac{1}{7} 0,05 = \underline{30,107 \text{ ml}}$$

$$N = \frac{30,107 \cdot 0,03987}{30} = \underline{0,0400 -n}$$

$$\text{pH} = 6,78 + \frac{1}{7} 0,16 = \underline{6,803}$$

4.—Como todas las determinaciones se hicieron a una temperatura de 20°C y los valores de las tablas son para 25°C, tenemos que hacer una corrección. Para pequeños intervalos de temperatura puede considerarse la entalpía y la entropía constantes, de modo que el incremento de la afinidad (entalpía libre) queda expresada por

$$\Delta A = - S \Delta T$$

En nuestro caso tenemos

$$A(a)^{20^\circ} = A(a)^{25^\circ} - S(a) \cdot 5$$

$$A(b)^{20^\circ} = A(b)^{25^\circ} - S(b) \cdot 5$$

$$A(a)^{20^\circ} - A(b)^{20^\circ} = A(a)^{25^\circ} - A(b)^{25^\circ} - [S(a) - S(b)] \cdot 5$$

$$A(a)^{20^\circ} - A(b)^{20^\circ} = 1,355 - [S(a) - S(b)] \cdot 5$$

Tomaremos los valores patrones de la entropía de las mismas tablas ya mencionadas de Latimer y de la Circular 500 del N.B.S. de 1952.

Según Latimer, p. 128:

$$S(a)^{25^\circ} = 39,1 - 2,52 - 21,9 - 16,716 = - 2,036 \text{ cal/gds.}$$

Según el N. B. S.:

$$S(a)^{25^\circ} = 39,1 - 2,519 - 21,9 - 16,716 = - 2,035 \text{ cal/gds.}$$

Según Latimer:

$$S(b)^{25^\circ} = 43,0 - 26,97 - 16,716 = - 0,686 \text{ cal/gds.}$$

Según el N. B. S.:

$$S(b)^{25^\circ} = 43,0 - 26,97 - 16,716 = - 0,686 \text{ cal/gds.}$$

(valor de Latimer)

De donde:

$$\begin{aligned} A(a)^{20^\circ} - A(b)^{20^\circ} &= 1,355 - [2,036 + 0,686] \cdot 10^{-3} \cdot 5 \\ &= 1,355 + 0,007 = \underline{1,362 \text{ kcal}} \end{aligned}$$

Finalmente se obtiene:

$$\text{pH}^{20^\circ} = \text{pK}^{20^\circ} - \frac{1}{4} \frac{1,362}{1,364} = 7,083 - \frac{1}{4} 0,9986$$

$$\text{pH}^{20^\circ} = \underline{6,833}$$

Como el valor experimental obtenido es 6,808, hay una diferencia de sólo 0,025 unidades de pH, de modo que las nuevas fórmulas propuestas quedan justificadas en los seis casos considerados. En cambio, con las fórmulas clásicas la concordancia con los valores experimentales deja que desear en el ejemplo 4 del claruro de hidroxilamina (1) y especialmente en el ejemplo 6 del formiato de amonio, que consideramos en este artículo.

Se confirma así la conclusión del estudio anterior en el sentido de que las nuevas fórmulas propuestas son preferibles a las clásicas, tanto desde el punto de vista de la concordancia experimental como de su deducción a partir del concepto de la afinidad.

SUMMARY

In a former article * a new set of formulas was derived for calculating the theoretical end point in the case of neutralization with hydrolysis. Discrepancies with the classical formulas in two cases were explained satisfactorily in favour of the new formulas in one case. The second case (example 6 of the former article) is the object of the present investigation. The experimental determination of the pH of a 0,02-n solution of hydroxylamine hydrochloride is in agreement with the value obtained from the new formula.

1) Anales, p. 178.

* LAIN DIEZ: La afinidad química en las reacciones hidrolíticas de neutralización, Anales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, vol. 13, p. 171-180.