

La Afinidad Química en las Reacciones Hidrolíticas de Neutralización

Por

Lain Diez Kaiser

LA AFINIDAD QUIMICA EN LAS REACCIONES HIDROLITICAS DE NEUTRALIZACION *

LAÍN DIEZ KAISER **

1. Es costumbre distinguir tres casos de reacciones hidrolíticas de neutralización: 1. ácido débil y base fuerte; 2. base débil y ácido fuerte, y 3. ácido débil y base débil.

Para elegir los indicadores, simples o mixtos, adecuados a cada caso, es necesario calcular el pH en el punto de neutralización. Se usan las siguientes fórmulas conocidas:

$$\begin{aligned} 1. \quad \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log c \\ \text{I } 2. \quad \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log c \\ 3. \quad \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b \end{aligned}$$

en que la letra p antepuesta tiene el valor del logaritmo negativo de la concentración hidrogeniónica, respectivamente del producto iónico del agua, de la constante de disociación del ácido débil, de la constante de disociación de la base débil, y en que c es la concentración de la sal hidrolizable resultante de la neutralización, expresada en moles por litro o milimoles por mililitro.

2. La deducción usual de las fórmulas I es poco rigurosa y hasta cierto punto artificial. Un maestro eminente de la enseñanza de la física y crítico sagaz ha dicho de la teoría en que se apoyan las fórmulas anteriores, que «es tan notablemente elástica (souple) que se vuelve absolutamente indeterminada.» 'BOUASSE (1939).

Con el fin de encontrar expresiones menos objetables por sus hipótesis subyacentes y a la vez de mayor valor didáctico, desarrollo a continuación otro grupo de fórmulas más sencillas, libres de los incon-

* Recibido para su publicación: Abril de 1956.

** Profesor de Química Analítica Inorgánica. Escuela de Ingeniería.

venientes que presenta la clásica teoría de la hidrólisis, apelando sólo al concepto de la afinidad.

3. Sabemos que existe una relación fundamental entre la afinidad y la constante de equilibrio de una reacción que se desarrolla a presión constante unitaria, expresable mediante la fórmula

$$\text{II} \quad A_0^{(r)} = - R T \log_e K$$

siendo R la constante de los gases y T la temperatura en grados Kelvin. Expresando R en kilocalorías por grado y pasando a los logaritmos vulgares, se tendría para una temperatura de 25°C .

$$\text{III} \quad A_0^{(25^\circ \text{C})} = - 1,364 \log K$$

4. Consideremos ahora el caso 1, cuya reacción hidrolítica puede escribirse como sigue:



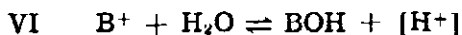
Llamemos $A(a)$ la afinidad de tal reacción y $K(a)$ su constante de equilibrio a la presión de 1 atm. y a 25°C . En virtud de III se tendrá:

$$\text{IV a} \quad \log K(a) = \log \frac{[HA] [OH^-]}{[A^-]} = \log \frac{[OH^-]^2}{c} = - \frac{A(a)}{1,364}$$

de donde se deduce fácilmente

$$\text{V} \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} \left(\frac{A(a)}{1,364} - \log c \right)$$

5. Para el caso de una base débil y un ácido fuerte se tendrá



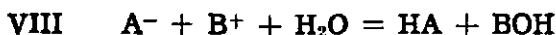
y análogamente

$$\text{VI a} \quad \log K(b) = \log \frac{[BOH] [H^+]}{[B^+]} = \log \frac{[H^+]^2}{c} = - \frac{A(b)}{1,364}$$

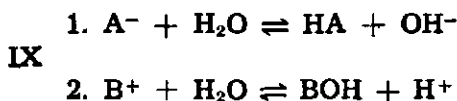
de donde

$$\text{VII} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \left(\frac{A(b)}{1,364} - \log c \right)$$

6. Consideremos ahora el tercer caso, la neutralización de un ácido débil por una base débil o a la inversa. Aquí tenemos doble hidrolisis:



Para resolver este caso, podemos considerarlo como el resultado neto de la mezcla de dos soluciones, en cada una de las cuales se desarrolla simple hidrolisis:



tal que se verifique $[\text{A}^-] = [\text{B}^+]$

Si la reacción de hidrolisis en la solución 1. es más enérgica (no necesariamente en cuanto al tiempo sino en el grado en que se desplaza a la derecha), o sea, si la afinidad de la primera reacción es mayor que la de la segunda, se tendrá: $[\text{OH}^-]$ en 1. $>$ $[\text{H}^+]$ en 2. Si la reacción de hidrolisis en la primera reacción es menos enérgica, e. d., si su afinidad es menor, se tendrá: $[\text{OH}^-]$ en 1. $<$ $[\text{H}^+]$ en 2. Si las afinidades de las dos reacciones son iguales, se tendrá: $[\text{OH}^-]$ en 1. $=$ $[\text{H}^+]$ en 2.

Ahora bien, digo que la razón entre $[\text{OH}^-]$ en 1. y $[\text{H}^+]$ en 2. no cambia cuando las dos soluciones se mezclan, y que se tendrá:

$$\frac{[\text{OH}^-] \text{ en 1.}}{[\text{H}^+] \text{ en 2.}} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+] \text{ en la mezcla}}$$

Para demostrarlo, sea

$$\begin{array}{l} [\text{OH}^-] \text{ en 1.} = 10^{-m} \\ [\text{H}^+] \text{ en 1.} = 10^{-q+m} \\ [\text{H}^+] \text{ en 2.} = 10^{-n} \\ [\text{OH}^-] \text{ en 2.} = 10^{-q+n} \end{array}$$

en que q está definido por la relación fundamental

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-q}$$

Antes de mezclar las dos soluciones, se tiene:

$$\frac{[\text{OH}^-] \text{ en 1.}}{[\text{H}^+] \text{ en 2.}} = 10^{-m+n}$$

Después de mezclar las dos soluciones, se tendrá:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{2} (10^{-m} + 10^{-q+n}) = \frac{1}{2} 10^{-m} (1 + 10^{-q+m+n})$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{2} (10^{-q+m} + 10^{-n}) = \frac{1}{2} 10^{-n} (1 + 10^{-q+m+n})$$

de donde

$$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]} = 10^{-m+n}$$

como antes.

Ahora es legítimo substituir $[\text{OH}^-]$ y $[\text{H}^+]$ por sus respectivas expresiones, deducidas de IV a y VI a y formar su cociente:

$$[\text{OH}^-] = c \cdot 10^{\frac{1}{2} \frac{A(a)}{1,364}}$$

$$[\text{H}^+] = c \cdot 10^{\frac{1}{2} \frac{A(b)}{1,364}}$$

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = 10^{\frac{A(a) - A(b)}{2 \cdot 1,364}}$$

$$\text{pH} - \text{pOH} = - \frac{A(a) - A(b)}{2 \cdot 1,364}$$

$$\text{X} \quad \text{pH} = \frac{q}{2} - \frac{A(a) - A(b)}{4 \cdot 1,364}$$

El pH es independiente de la concentración, de acuerdo con la teoría clásica.

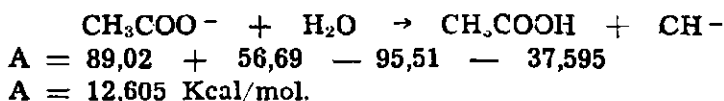
Cuando $q = 14$, como es usual en cálculos aproximados a la temperatura y a la presión del laboratorio, se tendrá:

$$\text{X a.} \quad \text{pH} = 7 - \frac{A(a) - A(b)}{5,456}$$

7. Queremos aplicar las fórmulas encontradas a diversos ejemplos y comparar los resultados con los que se obtienen mediante las clásicas fórmulas I.

Ejemplo 1. En éste como en todos los demás ejemplos consideraremos una concentración 0,02 molar. Los datos de afinidad se toman de Latimer² y las constantes de disociación de los ácidos y bases débiles de D'Ans y Lax³, salvo indicación especial. Supondremos también que el producto iónico del agua es $1,00 \cdot 10^{-14}$.

Sea, entonces, una solución 0,02 m de acetato de sodio:



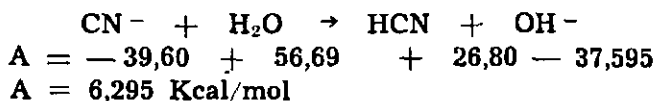
Aplicando V se deduce

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \frac{1}{2} \left(\frac{12,605}{1,364} - [0,30 - 2,00] \right) = \frac{1}{2} (9,24 + 1,70) = 5,47 \\ \text{pH} &= 8,53 \end{aligned}$$

Al aplicar la fórmula clásica I. 1 se tendrá, con $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $\text{p}K_a = 4,75$:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7,00 + 2,38 - 0,85 \\ \text{pH} &= 8,53 \end{aligned}$$

Ejemplo 2. Solución de cianuro de potasio 0,02 — m:

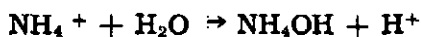


$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \frac{1}{2} \left(\frac{6,295}{1,364} + 1,70 \right) = 3,15 \\ \text{pH} &= 10,85 \end{aligned}$$

Con la fórmula clásica se encuentra ($K_a = 4,93 \cdot 10^{-10}$; $\text{p}K_a = 9,31$):

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + 4,65 - 0,85 \\ \text{pH} &= 10,80 \end{aligned}$$

Ejemplo 3. Solución de cloruro de amonio 0,02 - m :



$$A = 19,00 + 56,69 - 63,05$$

$$A = 12,64 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\frac{12,64}{1,364} + 1,70 \right)$$

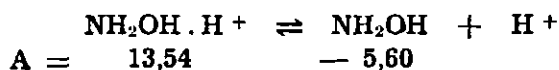
$$\text{pH} = 5,48$$

Con la fórmula clásica I. 2 encontramos ($K_b = 1,79 \cdot 10^{-8}$; $\text{p}K_b = 4,75$):

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} 4,75 + 0,85$$

$$\text{pH} = 5,48$$

Ejemplo 4. Solución 0,02 - m de cloruro de hidroxilamina:



$$A = \quad 13,54 \quad \quad - 5,60$$

$$A = 7,94 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\frac{7,94}{1,364} + 1,70 \right)$$

$$\text{pH} = 3,76$$

Con la fórmula clásica se encuentra ($K_b = 1,07 \cdot 10^{-8}$; $\text{p}K_b = 7,97$):

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 7,97 + 0,85$$

$$\text{pH} = 3,86$$

Ejemplo 5. Solución 0,02 - m de acetato de amonio.

Para la hidrólisis del acetato habíamos encontrado en el ejemplo 1:

A(a) = 12,605; para la hidrólisis del amonio en el ejemplo 3:

A(b) = 12,64. Aplicando la fórmula X a se tiene:

$$\text{pH} = 7 - \frac{12,605 - 12,64}{5,456} = 7 - \frac{- 0,035}{5,456}$$

$$\text{pH} = 7,01$$

Con la fórmula clásica I. 3 se encuentra:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \cdot 4,75$$

$$\text{pH} = 7,00$$

Ejemplo 6. Solución 0,02 - m de formiato de amonio.

Como ya teníamos la afinidad de la hidrolisis del amonio, basta calcular la del formiato:



$$A(a) = 80,00 + 56,69 - 85,10 - 37,595$$

$$A(a) = 13,995 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{13,995 - 12,64}{5,456} = 7 - \frac{1,355}{5,456}$$

$$\text{pH} = 6,75$$

Con la fórmula clásica ($K_a = 1,765 \cdot 10^{-4}$;
 $\text{p}K_a = 3,75$):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,75 - \frac{1}{2} \cdot 4,75$$

$$\text{pH} = 6,50$$

8. Como se ve por los seis ejemplos anteriores, la concordancia entre las nuevas fórmulas, basadas en la afinidad, y las fórmulas clásicas, es muy satisfactoria, salvo en los ejemplos 4 y 6, con diferencias respecto del resultado a partir de la afinidad, de 2,65% y 3,7% respectivamente, lo que no tiene importancia para la mayoría de las aplicaciones analíticas (selección de indicadores, etc.).

¿Cuál de los resultados merece más fe? A primera vista el que se basa en la afinidad, puesto que tal magnitud física, por ser una propiedad termodinámica, está en relación con la actividad y refleja el desarrollo real del fenómeno. Pero como, por una parte, no conocemos los métodos empleados para determinar las afinidades parciales que utilizamos en estos ejemplos ni su grado de precisión, y por la otra, tampoco sabemos con qué precisión se han determinado las constantes de disociación ni conocemos su dependencia de la concentración, no podemos afirmar enfáticamente que las nuevas fórmulas dan resultados más precisos.

En un próximo estudio daremos a conocer los resultados experimentales obtenidos mediante medidas potenciométricas directas de soluciones de cloruro de hidroxilamina y de formiato de amonio. Así resolvere-

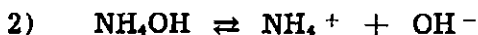
mos la duda planteada; pero podemos adelantar que, tomando por base los datos de WINKELBLECH (1936) sobre el grado de hidrolisis a 25° C de soluciones de cloruro de hidroxilamina para diversas concentraciones, e interpolando gráficamente, se obtiene para una solución 0,02 -m un grado de hidrolisis de 0,95%, de donde se deduce fácilmente un pH = 3,72. Comparando este valor con el nuestro de 3,76 deducido de la afinidad, se ve que la concordancia es mucho más satisfactoria que con el resultado —3,86— de la fórmula clásica.

9. Es interesante considerar más detenidamente el ejemplo 4. Aquí hemos aplicado el criterio de Bronsted que, fuera de su mayor generalidad, presenta en este caso la ventaja de que facilita los cálculos. En efecto, bastan dos valores de la afinidad, que se encuentran uno inmediatamente debajo del otro en la misma página (91 de Latimer). Nuestra fórmula es aplicable aún en los casos en que la teoría clásica de la hidrolisis pierda un sentido real. En efecto, la disociación del cloruro de hidroxilamina da origen al ión $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+$ y la acidez de su solución debiera explicarse mediante la ecuación



La concentración de iones H^+ es igual a la del hidróxido de hidroxilamonio; pero sabemos que este compuesto existe en tan baja concentración que la baja concentración correlativa del ión hidrógeno es incapaz de explicar la fuerte reacción ácida de la solución de cloruro de hidroxilamina. La única explicación satisfactoria es que «la afinidad de la hidroxilamina para el átomo de hidrógeno es mucho menor que la que posee el amoníaco, de modo que la descomposición de las soluciones acuosas de las sales de la hidroxilamina es más completa que la descomposición de las sales amónicas.»³ EPHRAIM F. (1946). Pero esto equivale a la aceptación del criterio de Bronsted expresado por la ecuación del ejemplo 4 que utilizamos para el cálculo de la afinidad de reacción.

10. Ocurre con el hidróxido de hidroxilamonio lo que con el hidróxido de amonio, cuya disociación se atribuía anteriormente a una reacción del tipo



de acuerdo con el concepto de que las bases dan origen a iones OH^- . La constante de disociación estaría expresada entonces por

$K = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_4\text{OH}}}$ tal como la constante de disociación del hidróxido de hidroxilamonio lo estaría por

$K = \frac{a_{\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H})\text{OH}}}$

Pero es el hecho que no es posible identificar moléculas de NH_4OH en las soluciones amoniacaes y, por lo tanto, «semejante descripción de la disociación del hidróxido de amonio debiera evitarse.»⁶ KORTUM G., BOCKRIS O'M. (1951).

Se deduce que la aplicación de la fórmula clásica I. 2 no tiene sentido y que su aparente concordancia numérica con la nueva fórmula VII o con la expresión general de Bronsted.



es meramente fortuita, o bien que la fórmula I. 2 descansa en otras hipótesis más verosímiles que las clásicas de la disociación y de la hidrólisis.

11. Resumimos a continuación las fórmulas nuevas con una forma que se presta mejor para su retención mnemo-técnica.

$$1. \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} \left(\frac{A(a)}{1,364} - \log c \right)$$

XI

$$2. \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \left(\frac{A(b)}{1,364} - \log c \right)$$

$$3. \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{4} \cdot \frac{A(a) - A(b)}{1,364}$$

Se entiende que en las fórmulas XI se supone que $a = 1$.
 H_2O

En el próximo estudio tocaremos las discrepancias originadas en la diferencia $\text{pH} - \text{p}_c\text{H}$.

UNIVERSIDAD DE CHILE
 FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
 LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

SUMMARY

The Chemical Affinity in Hydrolitic

Reactions of Neutralization

A new set of formulas is derived covering the three cases of neutralization. Examples are given of the use of free enthalpy tables for calculating the pH at the theoretical end point. These formulas should replace the classical ones based on assumptions not verified by experience. Further researches are being conducted.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ *H. Bouasse*: Cours de thermodynamique, 2^a parte, Delagrave, Paris, 1939, p. 357.
- ² *W. M. Latimer*: The Oxidation States of the Elements, 2^a ed., Prentice-Hall, New York, 1952.
- ⁴ *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, System-Nummer 23, Ammonium, Lieferung 2, Verlag Chemie, Berlin 1939, p. 592.
- ⁵ *F. Ephraim*: Química inorgánica, M. Marín, Barcelona, 1946, p. 636.
- ⁶ *G. Kortüm y J. O'M. Bockris*: Textbook of Electrochemistry, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1951, p. 313.