

CENTRO ESTUDIANTES DEL DOCTORADO EN QUIMICA

PERU 222



PUBLICACIONES EN VENTA

TITULO	AUTOR
"Teoría de los Electrolitos"	Orozco Díaz
"Alcaloides de la serie aromática"	Zappi
"Bibliografía Química"	Herrero Ducloux
"Apuntes de Mineralogía"	Pastore
"Conferencias de Química Biológica"	Bertrand
"Redes Estereográficas"	C. E. D. Q.
"Ensayo térmico de minerales"	Pastore
"Huevos"	Herrero Ducloux
"Edulcorantes artificiales"	» , »
"Résumé de Recherches"	Reverdin
"Análisis orgánico cualitativo"	Palet
"Apuntes de Química Biológica"	Pelisch
Revista de la Facult. de Cienc. Quím. de La Plata	F. Q. F.
Revista de la Fac. de Agronomía	F. C. A.



Prof. N. V. Sidgwick

QUIMICA ESTRUCTURAL

Existen dos ideas acerca del progreso de las ciencias, muy difundidas ambas, y que a mí me parecen falsas y perjudiciales. La primera es la noción de que cuando se hace un nuevo descubrimiento, ésto demuestra que las concepciones previas sobre el asunto son erróneas; de lo cual la gente no científica saca la conclusión muy natural, que si las ideas científicas de hoy demuestran que las de ayer estaban equivocadas, no deben inquietarse mucho por ellas, porque mañana se podrá demostrar también el error de las más recientes. Es difícil imaginar una afirmación más contradictoria con los hechos. En efecto el progreso de los conocimientos corrige ciertos detalles en nuestras ideas, pero el resultado principal de todo gran descubrimiento es establecer las doctrinas existentes sobre una base más firme, y darles un significado más profundo.

La segunda noción falsa es que el progreso de la investigación implica una especialización siempre mayor: y se nos dice que la especialización significa conocer más y más acerca de menos y menos. Esta última frase complace seguramente a mucha gente que prácticamente no conoce nada de nada. Pero es completamente inexacto que a medida que los conocimientos aumenten, esos conocimientos descansen sobre observaciones de límites más estrechos. Nada es más notable en el inmenso desarrollo de la física y la química durante el último siglo, que la manera de referir a los mismos problemas los resultados de las investigaciones de propiedades sumamente distintas, obtenidas por métodos experimentales también muy distintos.

Estos puntos quedan bien aclarados en los temas que he elegido para mi nota de hoy: el desarrollo de la química estructural desde su origen hasta el presente. No siempre comprendemos qué historia notable tiene esta teoría. Fué fundada por los años 50 a 60 del último siglo, principalmente por los trabajos de Kekulé y Cannizzaro; fué extendida a las tres dimensiones por van't Hoff y Le Bel en 1874, hace sesenta años. Desde entonces, hasta tres o cuatro años atrás no ha sufrido modificaciones serias. Fueron introducidos algunos pequeños desarrollos tales como la distinción entre ligaduras ionizadas y no ionizadas, y del enlace coordinado o semipolar. Pero en esencia es hoy lo que era sesenta años atrás, y si Cannizzaro leyera la última edición del Richter (1935), no encontraría dificultad en entender las fórmulas y las ecuaciones.

La teoría estructural es de una simplicidad extrema. Supone que la molécula queda unida por enlaces existentes entre un átomo y el próximo; que todos los átomos son capaces de formar un número pequeño y definido de tales enlaces; que éstos pueden ser simples, dobles o triples; que los grupos pueden tomar cualquier posición posible por rotación sobre la línea de una ligadura simple pero no alrededor de una doble; y, finalmente, que con todos los elementos de un período corto, y también con muchos otros, los ángulos entre las valencias son aproximadamente aquellos formados uniendo el centro del tetraedro regular y sus vértices. No se hace suposición alguna acerca del mecanismo del enlace.

A través de todo el desarrollo de la química orgánica esta teoría fué siempre capaz de proveer una estructura diferente para todo compuesto diferente que haya podido aislarse. Entre los centenares de miles de substancias conocidas, nunca aparecen más formas isómeras que las que la teoría permite prever.

Al mismo tiempo nuestros conocimientos sobre el significado de estas estructuras se desarrolló enormemente, especialmente durante los últimos veinte años. Hemos aplicado en su investigación una serie de métodos físicos, basados sobre el examen de los espectros de absorción en el infra-rojo, el visible y el ultravioleta, y de los espectros Raman; sobre la medida de calores específicos y calores de combustión, de las propie-

dades dieléctricas, sobre la reflexión (scattering) de rayos X y ondas de electrones, como así también en el estudio de la cinética química; para mencionar solo los hechos más importantes. Para Kekulé las ligaduras no tenían otras propiedades sino formar los enlaces, pero ahora conocemos sus longitudes, sus calores de formación, su resistencia a la deformación, y la distorsión electrostática que provocan. No obstante todo este trabajo, los puntos de partida han sido siempre las fórmulas estructurales en el sencillo sentido orgánico. No hay mejor ejemplo del efecto de los nuevos descubrimientos dando nuevos significados a una teoría mientras dejan la verdad de la teoría primitiva sin afectar, y de la manera como la investigación moderna, en vez de conformarse con comprobaciones de una clase, como lo estaban los antiguos químicos orgánicos con las reacciones químicas, saca material en todo sentido y de todas las ramas de la química y de la física.

La posición de la teoría estructural es peculiar tanto por su extensión como en sus limitaciones. Para predecir el número de formas isómeras que pueden existir es infalible; no es siempre posible obtener todas las formas, pues la teoría nada afirma acerca de la estabilidad, pero toda vez que una nueva forma puede ser obtenida existe una nueva fórmula lista para ella. Por otra parte, la teoría da una representación muy limitada de las propiedades de los átomos enlazados y en particular de su reactividad. Escribimos el enlace del carbono con el cloro del mismo modo C-Cl en el clorobenceno, en el cual el cloro puede apenas ser desplazado un poco por el sodio metálico, y en el cloruro de acetilo que es hidrolizado casi explosivamente por el agua. Sabemos que las propiedades de un enlace no solo están determinadas por los átomos que lo forman (que es todo lo que la teoría estructural tiene en cuenta) sino que son modificadas por todos los demás átomos de la molécula.

En la luz de los nuevos conocimientos será posible de explicar ambos: éxitos y fracasos de la teoría. Veremos los éxitos primero, el poder que la teoría tiene de predecir el número de formas isómeras separables, de moléculas capaces de existir. Si un compuesto podrá ser separable, no debe transformarse

inmediatamente de haberse formado en algún otro; podemos decir que si la molécula no tiene unos segundos de vida en una forma, antes de transformarse en otra, las dos serán consideradas como una sola substancia. Ahora sabemos que si un cambio es lento, ésto es debido a que las moléculas necesitan adquirir una energía antes de poder reaccionar. Recientes trabajos, especialmente de Eyring y Polanyi, han demostrado que esta energía extra, — la energía de activación, — es principalmente utilizada para alargar las uniones de modo de llevar los átomos a las posiciones requeridas para la formación de la nueva molécula; los correspondientes rearreglos de las órbitas electrónicas tienen lugar en forma relativamente fácil. Por lo tanto el pasaje de una forma a otra ocurrirá tanto más fácilmente cuanto menores sean las diferencias de posición de los átomos en las dos moléculas: si esta diferencia es muy pequeña, el cambio ocurrirá inmediatamente y no nos será posible separar la forma menos estable. Así el número de formas separables es el número de diferentes arreglos de los átomos, posibles en el espacio.

Parecería entonces que la teoría estructural debiera sus éxitos a que predice todos los posibles arreglos en el espacio que un grupo de átomos dados puede ocupar. Esta conclusión es completamente confirmada por evidencias físicas. Sabemos que la distancia entre dos átomos unidos es una magnitud muy constante; es muy poco afectada por otros átomos de la molécula; es solamente reducida en alrededor del 10 % por la transformación de un enlace simple en uno doble o de uno doble en uno triple. Recientes trabajos han demostrado que estas distancias pueden sufrir pequeñas variaciones, sobre las que volveré luego, de gran importancia, pero que también son pequeñas, del orden del 10 %. También los ángulos de valencia son bastante constantes; la teoría del tetraedro fija entre dos enlaces simples un ángulo de 110° y entre un enlace simple y uno doble 125° . Los hechos experimentales demuestran que la formación de un enlace covalente entre dos átomos, fundamento de la teoría estructural, es realmente el proceso fundamental en la estructura de la molécula, y que sus dimensiones son poco afectadas por variaciones en el resto de la molécula.

Las conclusiones de la mecánica ondulatoria están a favor de estos puntos de vista y, al mismo tiempo, van más lejos que la teoría estructural, pues permiten tener en cuenta las variaciones de reactividad. El cálculo completo de las propiedades por la mecánica ondulatoria todavía no es posible, excepto para las moléculas más simples, pero una serie de aproximaciones y simplificaciones permiten llegar a algo más que las simples soluciones cualitativas del problema estructural; en general: podemos obtener una imagen del mecanismo por el cual los átomos quedan unidos en la molécula. El enlace covalente primario puede ser explicado por ser compartidos dos electrones entre los átomos, tal como supuso Lewis, y además la teoría provee un mecanismo para este compartir, lo que la anterior teoría no hacía; esto constituye la más importante de las fuerzas interatómicas, pero puede demostrarse que no es suficiente tener en cuenta la reacción de cada electrón con los dos núcleos particulares adyacentes y que debemos considerar el efecto de todos los electrones sobre todos los núcleos de la molécula: en otras palabras existe una fuerza — una especie de valencia — entre cada uno de los átomos y todos los demás.

Esto está en completo acuerdo con toda nuestra experiencia química, que demuestra que las propiedades de uno cualquiera de los enlaces particulares son, en cierto modo, dependientes de todos los demás átomos en la molécula.

Así, tanto la evidencia teórica como la experimental conducen a la conclusión de que en la formación de una molécula debemos distinguir dos factores: primero, el enlace común entre los átomos, y segundo, la ulterior influencia sobre estos enlaces de los demás átomos de la molécula que no están directamente ligados. El primero de éstos determina la posición de los átomos en el espacio, y por lo tanto de acuerdo a lo que hemos dicho, la individualidad del compuesto; es este factor el cual es expresado por la teoría estructural ordinaria, y es por eso que la teoría es capaz de determinar el número de formas posibles, esto es, aislables. El segundo factor tiene una gran influencia sobre la reactividad de la molécula; no es considerado por la teoría estructural, la cual por lo tanto no puede hacer ninguna

clase de afirmaciones sobre la reactividad, excepto en el sentido orgánico de demostrar en que orden quedan unidos los átomos, lo que depende del primer factor y no del segundo.

No es lógico esperar que una teoría sencilla pueda expresar un fenómeno tan complicado como la interacción de todos los núcleos y todos los electrones de una molécula con otra, que ya en el benceno es un problema de 54 o por lo menos 42 partes. La solución teórica completa deberá esperar hasta que la aplicación de las ecuaciones de la mecánica ondulatoria se haya hecho mucho más fácil de lo que es actualmente; y tendremos que esperar mucho tiempo antes de que esto sea posible para moléculas de cierta complejidad. Al mismo tiempo deseamos que los progresos de la mecánica ondulatoria nos den nuevos principios acerca de la estructura y la reactividad, que sean aplicables aún cuando un cálculo completo no pueda efectuarse.

Ya ha sido descubierto uno de esos principios y constituye el más importante desarrollo de la química estructural desde los días de van't Hoff. Este es el *principio de resonancia* debido originalmente a Hund, pero aplicado a la química orgánica principalmente por Pauling y su escuela. Las conclusiones de esta teoría solo pueden entenderse con la mecánica ondulatoria, pero afortunadamente pueden ser expresadas en términos muy sencillos.

Era conocido desde mucho tiempo que cuando se sintetizan sustancias de estructuras diferentes, pero que pueden pasar de una a otra por un simple rearrreglo de los enlaces simple y múltiples, sin separar dos átomos unidos por ligaduras, ni unir dos que no lo estaban, obtenemos una misma sustancia, que presenta las reacciones de ambas fórmulas. El ejemplo clásico es el de las dos fórmulas de Kekulé para el benceno. Esto se explica por la relación entre la velocidad de reacción y la posición espacial: las dos estructuras tendrán sus átomos en aproximadamente las mismas posiciones, con lo cual la velocidad de transformación será muy grande.

Pero la teoría de la resonancia lleva esto mucho más lejos. Las ecuaciones de la teoría ondulatoria muestran que si una molécula puede ser representada mediante la teoría estructural ordinaria por dos fórmulas distintas, entonces en ciertas con-

diciones, su estado real no es uno ni otro, ni una mezcla de las dos formas en equilibrio químico, (tautómero), sino una estructura híbrida intermedia entre las dos, que no puede ser representada por los símbolos ordinarios y que en cierto modo posee las propiedades de ambas. Este fenómeno se conoce como *resonancia*; el nombre es malo porque sugiere que la molécula está oscilando entre dos estados, lo cual no es cierto; sería mejor de darle un nombre tal como mesomerismo, si éste no tuviese ya otro significado; pero por ahora debemos aceptar la nomenclatura de los físicos.

Las condiciones que deben ser llenadas para que la resonancia sea posible, son dos (1): las posiciones de los átomos en las dos estructuras deben ser casi las mismas; las posiciones reales en el híbrido estarán aproximadamente entre las dos de modo que se produce una cierta tensión con respecto a cada una, pero ésta no debe ser grande (2); las estabilidades de las dos no debe diferir mucho, o por decirlo más crudamente, ninguna debe ser demasiado improbable. El estado del híbrido no es necesariamente el medio entre las dos estructuras: está más próximo a la más estable. La existencia de la resonancia produce dos efectos físicos importantes:

(I) El contenido energético de la molécula es menor, o su estabilidad mayor, que la de cualquiera de las dos formas; ésto es de fundamental importancia, porque se deduce que la resonancia debe ocurrir siempre que existan las condiciones (1) y (2). La energía de resonancia puede ser muy considerable llegando a veces a tanto como las energías de enlaces simples (hasta 70000 calorías). Esto da un medio de descubrir la presencia de resonancia, puesto que el calor de combustión de un híbrido debe ser menor, o su calor de formación mayor que el que calcularíamos para cualquiera de las dos fórmulas.

(II) El segundo efecto, que también es importante para descubrir la resonancia, es que los átomos unidos por valencia se aproximan más entre sí que en cualquiera de las dos estructuras, debido a la mayor fuerza de la unión.

Estas conclusiones de la teoría ondulatoria, como dije, solamente pueden lograrse haciendo ciertas suposiciones y aproximaciones, la validez de las cuales no puede juzgar un

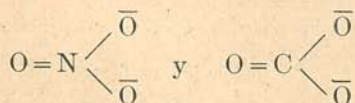
no-matemático, de modo que para nosotros es indispensable comprobarlas por la experiencia. Daré uno o dos ejemplos, con el criterio de los calores de formación de los átomos y las distancias interatómicas.

El anhídrido carbónico lo podemos representar por tres fórmulas que figuran más abajo, conjuntamente con los valores calculados de las distancias interatómicas y los calores de formación:

	$O=C=O$	$O \leftarrow C \leq O$	$O \rightleftharpoons C \rightarrow O$	observado
Dist.	1,28 1,28	1,43 1,13	1,13 1,43	O O
	2,56	2,56	2,56	2,30 Å
Cal. form.	348	~ 350	~ 350	380 kcal.

Estas estructuras satisfacen la condición (1) porque son todas lineales, y las distancias entre los átomos no difieren mucho; y la condición (2) porque el calor de formación de la ligadura del carbono al oxígeno es muy aproximadamente proporcional a su multiplicidad, y la distorsión electrostática por la coordinación parece no tener mucho efecto sobre la energía. La resonancia es por lo tanto posible, y que ocurre lo demuestran los dos resultados característicos: (I) el calor de formación del grupo carbonilo en aldehídos y cetonas es de 174 kcal. de modo que el del $O=C=O$ debería ser doble o sea 348 kcal.: el valor observado es de 380, un exceso de 30 kcal. (II) la distancia de oxígeno a oxígeno debería ser en cualquiera de las tres formas 2,56 Å mientras se encuentra que es de 2,30 Å.

Podrían mencionarse muchos otros ejemplos. (Véase *Ann. Reports*, 31, 38, 1934). Los más simples son aquellos en que hay dos o más átomos similares, salvo una diferencia en las ligaduras, y en que la resonancia hace desaparecer estas diferencias. Así las pruebas cristalográficas demuestran que los iones NO_3' y CO_3'' son estructuras planas, como requiere la teoría tetraédrica para las dos fórmulas



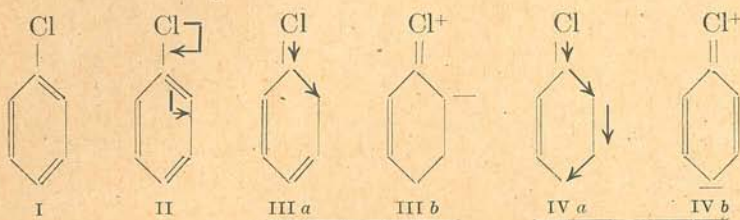
pero además muestra que en ambos iones los tres átomos de oxígeno están en los vértices de un triángulo equilátero, con el nitrógeno o carbono en el centro. Es claro que los tres oxígenos compartirán la doble ligadura, la cual no se localiza sobre ninguno de ellos. Aquí también encontramos el característico acortamiento del enlace. Los valores son: para NO_3' , $\text{N}-\text{O}$ 1.36, $\text{N}=\text{O}$ 1.22, promedio 1.31, obs. 1.23; para CO_3'' , $\text{C}-\text{O}$ 1.43, $\text{C}=\text{O}$ 1.28, promedio 1.38, obs. 1.23.

Existen muchas importantes aplicaciones de esta teoría, por ejemplo, en la coordinación del hidrógeno, para el trifenilmetilo, para los colorantes del trifenilmetano, y los compuestos meriquinónicos en general, para la inactividad del grupo carbonilo en ácidos y ésteres, y muchas otras que debo pasar por alto. Pero hay una aplicación de importancia tan grande que algo debemos decir de ella.

Las opiniones sobre la reactividad manifestadas por los químicos orgánicos durante los últimos veinte años más o menos, encuentran en la teoría de la resonancia su justificación. Estas opiniones concuerdan en atribuir las variaciones de reactividad a un desplazamiento de los electrones de sus posiciones normales, no llegando a una transferencia completa. Ahora, este desplazamiento de electrones es precisamente lo que la teoría de la resonancia exige. Para expresar las doctrinas orgánicas en términos de resonancia, solamente debemos imaginarnos el desplazamiento de los electrones extendido hasta el punto donde se logre una nueva fórmula estructural. Esto nos da la segunda estructura de resonancia, y el estado real de la molécula es uno intermedio entre las dos.

No puedo discutir esto en detalle, pero daré un ejemplo en el cual la evidencia es completa. Suponen los teóricos orgánicos, para tener en cuenta las substituciones orto y para, que en el clorobenceno (I), hay un desplazamiento de los electrones del átomo de cloro hacia el núcleo (fórmula II). Si suponemos que este desplazamiento llegase al límite obtenemos la nueva fórmula III (los dos modos de escribirla III *a* y III *b* significan lo mismo); por otra transformación de la misma clase la carga negativa se transfiere del átomo de carbono orto al para (IV *a*, IV *b*). Las propiedades que representa la

fórmula II son exactamente las del híbrido de resonancia de las estructuras I y III.

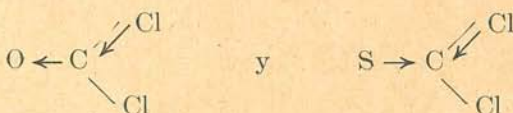


Han sido obtenidas comprobaciones físicas de dos clases en favor de estas opiniones. Sutton demostró (*Proc. Roy. Soc.*, 133, 668, 1931.) que el momento polar del clorobenceno es menor que el de una cloroparafina y por lo tanto indica un desplazamiento electrónico hacia el núcleo; demostró que siempre que un sustituyente provoca un desplazamiento de electrones en este sentido, resulta sustitución orto y para. La diferencia del momento del clorobenceno es 0.6 D., lo cual es aproximadamente un décimo de lo que obtendríamos por la transferencia completa de un electrón de un átomo al átomo próximo, de modo que el estado del híbrido debe hallarse más cerca de I, y ser III la forma menos estable, como lo afirmaría todo orgánico.

Más comprobaciones de la existencia de ligaduras del tipo $C \overline{\leftarrow} Cl$ han sido obtenidas por medidas de las distancias $X-Cl$ (por difracción electrónica) en una serie de cloruros. Los radios de los átomos en cuestión son ya conocidos en otros compuestos que no presentan resonancia; si hay resonancia en cualquiera de estos compuestos puede demostrarse que la distancia $X-Cl$ es menor que la suma de los radios normales de \bar{X} y cloro. Las distancias en los tetracloruros de carbono, silicio, germanio y estaño fueron medidas por Brockway (*J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 958, 1935.) Encuentra que la distancia en el tetracloruro de carbono es la prevista, pero en todos los otros compuestos es notablemente menor:

$X-Cl$	CCl_4	$SiCl_4$	$GeCl_4$	$SnCl_4$	$O=CCl_2$	$S=CCl_2$
Calc.	1.76	2.16	2.21	2.39	1.76	1.76
Obs.	1.76	2.02	2.10	2.29	1.68	1.70
Difer. \pm	0	-0.14	-0.11	-0.10	-0.08	-0.06

Resonancia de la forma $\text{Cl}_3\text{X} \leftrightarrow \text{Cl}$ no es posible en el tetracloruro de carbono porque el átomo de carbono no puede mantener más de 8 electrones, pero puede tener lugar con los tetrahaluros de silicio, germanio y estaño, que no están limitados en este sentido y los resultados demuestran que ésto es así. Fuertes indicios en favor de estos puntos de vista tenemos en las medidas de Brockway, Pauling y Beach (*J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 2704, 1935.) de las distancias C—Cl en el fosgeno y tiofosgeno. Aquí la resonancia es posible sin contravenir la convención de la covalencia, puesto que el carbono posee siempre octetos en las estructuras



y encontramos que el enlace se ha acertado, como lo demuestra la tabla anterior. Otra confirmación la dan las medidas de Brockway y F. T. Wall (id. 56, 2373, 1934) de las distancias X—F en los hexafluoruros de azufre, selenio y telurio. El límite de covalencia del azufre y selenio es 6 y para el telurio 8, de modo que solo los compuestos del último pueden resonar. No debe esperarse que concuerde ninguno de los valores observados de estos compuestos con los calculados, porque tenemos que usar los radios de los átomos dicovalentes; pero encontramos una diferencia mucho mayor con los compuestos del telurio que con los otros. Los valores son:

X—F	SF ₆	SeF ₆	TeF ₆
Calc.	1.68	1.81	2.01
Obs.	1.58	1.70	1.84
Difer.	—0.10	—0.11	—0.17

Estos pocos ejemplos servirán para demostrar la importancia de la teoría de la resonancia, que ha fundamentado, y que es de esperar que amplíe enormemente nuestras ideas de la quí-

mica estructural y de su relación con la reactividad, en colaboración con las doctrinas de los teóricos orgánicos.

Espero haber dicho lo suficiente para demostrar que el desarrollo moderno de la teoría estructural, lejos de destruir la doctrina antigua, le dá una vida más larga y más completa; y además, que la tendencia de la investigación moderna no es la de reducir su campo, sino por el contrario, de aprovecharse de un mayor número de propiedades y de aplicar a sus problemas los resultados de toda clase de investigaciones físicas y químicas.



Dr. Reinaldo Vanossi

LA DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE pH ELECTRODOS DE HIDROGENO Y QUINHIDRONA

(Conclusión)

Enseguida se cambia el electrodo de Pt, por otro, para comprobación (en general, estando, ahora, saturado el líquido, de H_2 , en 1-2 min. se obtiene constancia). Con soluciones que no afectan los electrodos y con electrodos bien platinados y recientes se obtiene una concordancia completa, dentro de la sensibilidad y fidelidad que puede dar un potenciómetro del tipo que tratamos. En todo caso, dado el comportamiento de ciertas soluciones, a veces es necesario continuar las lecturas unos 10-15 min. o aún más para obtener la constancia del potencial, pero en este supuesto, ya debe sospecharse una acción química secundaria que puede afectar la exactitud de la medida, máxime si no se llega a obtener concordancia entre dos distintos electrodos. En otros casos, una constancia, por pocos segundos, se la obtiene a los 3-5 min. y luego comienza un descenso por intervención de aquellos fenómenos secundarios.

Un tercer electrodo se empleará en todos los casos de dudas. Respecto de tolerancias en la concordancia de varios electrodos, el asunto depende del grado de aproximación que se desee y de lo que pueda permitirlo la naturaleza de la solución misma; una orientación resulta, considerando que 57.7 mV corresponden a diferencia de 1 pH, a 18° (1 mV equivale a ca. 0.02 pH).

No operando en termóstato, caso más general, después de cada medición, con cada electrodo, se tomará la temperatura del líquido (termóm. exacto). La temperatura del otro electrodo

será la del ambiente, siempre que ésta se mantenga en las condiciones de constancia que debe tener (recordaremos que los electrodos de referencia no adquieren instantáneamente el equilibrio de potencial referente a la temperatura). Respecto a la corrección para referir a la presión de 760 mm de gas H_2 (electrodo normal), a menudo es despreciable.

NOTAS.— Afectan al electrodo de H, en primer lugar el O_2 , particularmente para pH mayores de 10; materias orgánicas (albúminas, alcaloides, colorantes, compuestos no saturados en general y todos aquellos accesibles a una acción hidrogenante o que puedan formar una capa sobre la superficie del electrodo); materias minerales (oxidantes y reductores, particularmente los fuertes; sales de metales cuyos potenciales de electrodo son menos positivos que el de hidrógeno, porque entonces aquellos, por reducción, se depositan sobre el platino y éste adquiere el potencial correspondiente al sistema «metal-ion», o en general, para cualquier potencial de oxi-reducción).

En muchos casos de las materias citadas, que no se encuentren en sensible concentración, es posible obtener datos aceptables (dentro de 1-3 mV) con algún retardo en llegar al equilibrio, debido a un parcial «envenenamiento» del electrodo, o porque debe cumplirse, antes de la estabilidad, algún proceso de reducción (p. ej.: $Fe^{+++} + 1e \rightleftharpoons Fe^{++}$ ó, $Fe^{+++} + H^{\circ} \rightleftharpoons Fe^{++} + H^+$); pero en estos casos, debe notarse que se produce una variación de la concentración de H^+ . Otras veces, el potencial más próximo al exacto se le obtiene al principio de la experiencia, es decir antes que comience a producirse la acción reductora del H, en modo intenso. En todo caso, conviene tener en cuenta el método, ya indicado, de la sumersión alternativa del electrodo en la solución, lo cual disminuye acciones de catálisis debidas al platino mismo.

Finalmente, otra causa de inestabilidad en el potencial, reside en la existencia de gases lentamente eliminables (CO_2 libre y semicombinado). En estos casos, nótese que además se produce una variación de pH, lo que se evita operando con electrodos especiales (tipo Bailey, p. ej.) que permiten saturar el líquido de H_2 en un ambiente cerrado, conservando los gases que contenía la solución. En este caso, se producen dos errores: uno,

debido a la presencia de gases, como el O_2 , que afectan el funcionamiento normal del electrodo; y otro, debido a que la presión del H_2 , dentro del sistema no es de 1 atm. como corresponde. La segunda causa puede ser pasible de corrección, si se conoce la presión parcial del H_2 .

El fracaso en la aplicabilidad del electrodo de H, puede encontrar solución con la aplicación del de quinhidrona, a veces del de antimonio y más a menudo en el de vidrio. Con todo, aquél constituye el método primario, base de comparación de los demás, no acusando error de sal ni de albúmina.

ELECTRODO DE QUINHIDRONA. — Este electrodo se forma, simplemente, mediante una superficie de platino pulido (o Au) sumergida en la solución saturada con quinhidrona (solubilidad, ca. 0.4 %). El metal noble adquiere, entonces, un potencial función del pH ambiente, potencial que se crea gracias al proceso de oxi-reducción.



El montaje es simple: En un recipiente cualquiera o, mejor, en el aconsejado para hidrógeno, se introduce el líquido, agregándole quinhidrona sólida (basta ca. 10 mg para unos 2 ml), agitando para que se sature y dejando que se deposite el exceso. El potencial, teóricamente, no depende de la concentración en quinhidrona, de modo que el líquido podría no estar saturado, pero prácticamente, por acciones secundarias de alguna de las sustancias disueltas sobre uno de los constituyentes de la quinhidrona (quinona-hidroquinona), pueden encontrarse diferencias que rara vez pasan de pocas décimas de *mV*. Conviene, entonces, operar a saturación y con exceso de sólido presente. También se puede emplear sol. sat. de quinhidrona en alcohol o acetona, procedimiento cuya aplicación debe limitarse a tipos de líquidos no afectados por el disolvente y que por ensayos previos de comparación se comprueba la obtención de datos aceptables (nótese también la influencia que puede tener la dilución del sistema por el agregado de gotas de aquella sol. a un pequeño volumen de líquido). En general el potencial varía

algo (y más que para el caso de reactivo sólido), según el grado de exceso presente.

Luego, se sumerge en la solución, un electrodo de Pt limpio, montado sobre tubo de vidrio, como es de práctica, y después de establecer la unión electrolítica se efectúan las conexiones con el potenciómetro y se procede a la medición, pero teniendo en cuenta que el electrodo de quinhidrona puede actuar como polo + o -, según el pH de la sol. y el potencial del electrodo de referencia. De acuerdo con las fórmulas correspondientes se puede deducir, conociendo el pH aproximado de la sol. cual es el signo del polo, pero esto no es necesario ya que si no se consigue equilibrio, en el potenciómetro, con determinada disposición de los electrodos de la pila, en ningún lugar de la regla, se repite cambiando los polos.

Las lecturas se repiten, moviendo el electrodo (que no toque el vidrio, para evitar potenciales anormales locales), considerándose valederos los que se obtienen en el primer 1-2 min.

En las determinaciones con electrodo de quinhidrona, debe cuidarse también sobre todo a las superficies de Pt (o Au). La superficie puede ser de la extensión indicada para el caso del electrodo de H, pero más normalmente funciona una lámina de ca. 1 cm² o hilo arrollado en espiral de superficie aproximada equivalente, pues una superficie muy pequeña o grande dá más probablemente potenciales ligeramente anormales, en particular las primeras. Caso de emplear lámina, se la une a un hilo tal que aquella quede separada del vidrio unos 10 mm, a efecto de evitar que el vidrio pueda romperse por el calor a que se someterá la lámina cada vez que se la empleará.

La superficie de metal debe estar bien limpia y brillante, lavándola periódicamente con mezcla crómica. En todos los casos, antes del uso, se debe lavar con agua y llevar al rojo en llama de alcohol (la llama de gas le hace dar al electrodo potenciales anormales, en 1-2 mV, debido, en particular, al S). Efectuada la medición de la pila se cambia el electrodo-lámina por otro, y se procede a la confirmación; debiendo repetirse (siempre previo tratamiento por la llama) hasta obtener datos concordantes, lo cual tiene lugar perfectamente con soluciones que no afectan a la quinhidrona.

Alguna vez puede convenir lavar la superficie de Pt con AR o lijarla suavemente, pero estos tratamientos deben ser muy limitados porque el aspecto cristalino o rugoso que suele adquirir perjudica la normalidad de funcionamiento y exige mayor calentamiento a la llama para tratar de normalizarlo (toda superficie rugosa no es aconsejable).

NOTAS. — El electrodo de quinhidrona es afectado por todo aquello capaz de hacer variar la relación equimolar « quinona-hidroquinona », por que entonces pierde aplicabilidad la fórmula deducida para el cálculo del pH (si p. ej. la relación es 1.1 ó 0.9, en lugar de 1, se obtiene una diferencia de ca. 1 mV, o sea ca. 0.02 pH). Si la variación de la relación es poco notable (caso del ejemplo citado) o se va produciendo tan lentamente que permite, antes, hacer la lectura del potencial, el electrodo aun resulta aprovechable.

Las variaciones en la relación indicada pueden tener una causa física o química. La primera consiste en el « error de sal », que no es sino debido a la distinta influencia que las sales en general, en concentración variable según la sal, tiene sobre la solubilidad y « actividad » de los componentes de la quinhidrona (*). Causas químicas son, en primer lugar, el O₂ del aire, cuando el medio es alcalino (pH 8 puede considerarse el límite óptimo de aplicabilidad del electrodo, aunque en pH 8.5 a veces la anomalía sólo comienza a manifestarse al minuto, aprox., y hay tiempo de medir un potencial relativamente estable; con pH 9 la acción del O₂ comienza casi enseguida y resulta imposible la medición, aunque algunos aconsejan operar entonces, en atmósfera inerte de N₂ (lo cual quita toda la simplicidad del procedimiento). Efectivamente, en medio alcalino, la hidroquinona es oxidada a quinona y ésta se oxida también de modo complejo; por otra parte, la hidroquinona, ácido débil, en medio alcalino forma las sales correspondientes, es decir los iones C₆H₄(OH)O⁻ y C₆H₄O₂⁻; y ésto tiene dos significados: primero, la formación simultánea de iones H⁺, que pueden hacer dismi-

(*) El ClNa 0.4 N produce un error de + 0,02 pH, el SO₄(NH₄)₂ 0,5 N, de - 0,02, el 5 N, de - 0.19. En general para concentraciones salinas 0.2 — 0.5 N es el error de pocas centésimas de pH, y hasta puede corregirse, conociendo la composición.

nuir el pH de la sol. si es de naturaleza no «buffer» (si está bien regulada, la influencia es casi despreciable); segundo, la formación de esos iones significa la disminución de la conc. de hidroquinona activa, no disociada. Los oxidantes y reductores pueden, a su vez, atacar a uno o ambos componentes y además pueden ellos constituir un sistema oxi-reducción propio que gravita también sobre el potencial que adquiere la lámina de Pt. Por fin, se conocen algunos otros casos de anormalidad, como son la combinación del anión bórico con la hidroquinona (tipo de compuesto dihidroxibenzoico), para dar complejo; la acción de materias grasas (caso de la crema, en cuya materia grasa se disuelve más la quinona que la hidroquinona); las materias proteicas que en conc. superior a 1-2 % ya afectan sensiblemente; casos de precipitación, como p. ej. de la quinhidrona con Ag^+ ; acción de coloides; efectos de adsorción y también de envenenamiento del electrodo por sustancias como p. ej. bisulfitos.

Entre las ventajas de este electrodo, figuran: Facilidad de preparación, pues la quinhidrona satura al líquido rápidamente y aun, sin saturarlo, permite un potencial estable en 1 min. o menos, no requiriendo preparación de H_2 , ni electrodo platinado; no afecta el pH de la sol. debido a su baja solubilidad y a que la hidroquinona es un ácido muy débil; permite determinar pH en líquidos que contienen CO_2 , sin alterar su composición (en el electrodo de H, aquel es eliminado y así alterado el pH); permite hacer determinaciones en soluciones de sustancias débilmente reductoras u oxidantes, que serían afectadas por el electrodo de hidrógeno; no requiere corrección por variaciones de la presión atmosférica y humedad.

SISTEMA DE MICHAELIS Y KRÜGER, PARA LA MEDICIÓN DE pH

La técnica hasta ahora descrita, permite deducir el pH de la solución, conociendo el voltaje de la pila total y el potencial de la media pila de referencia; de ahí, las fórmulas correspondientes dan el valor buscado. Este método exige un valor correcto para el electrodo de referencia.

El sistema empleado por M. K. permite operar con un medio elemento de referencia cuyo valor exacto sea desconocido, pero exige tener soluciones de pH exacto. Consiste en efectuar la determinación, en el potenciómetro, del voltaje de una pila construída con el electrodo de referencia y el electrodo (de H o de quinhidrona) en una solución de pH exactamente determinado; luego se repite la determinación con el mismo electrodo de referencia y la solución cuyo pH se busca: aplicando la fórmula correspondiente se deduce a éste último. Obsérvese que, en este caso, aparte de la sol. de pH conocido, sólo se requiere que el electrodo de referencia, conserve su valor constante en el transecurso de la mediciones (evitando polarizaciones o cambios de temperatura).

Potencial de difusión

De acuerdo con la técnica que hemos seguido, el potencial de difusión que se produce en la zona de contacto de las dos medias-pilas, lo hemos, prácticamente, eliminado, mediante el empleo de un puente con sol. sat. de ClK. El método apenas da, en condiciones normales de trabajo, errores inferiores a los que pueden derivar de los demás pasos de la técnica general. Resulta, en consecuencia, innecesario operar por el método de cálculo de Bjerrum, que consiste en medir el voltaje de la pila conectada por puente de ClK, 1.75 N, luego repetir la medición conectándola por puente con ClK 3.5 N; la diferencia entre las dos lecturas, restada de la lectura obtenida con el ClK 3.5 N, da, por extrapolación, el valor del voltaje corregido. Este valor es, generalmente el mismo que se obtiene con el puente saturado.

Debe observarse que el error por potencial de difusión aumenta con líquidos de pH muy bajo; cuando hay diferencias de temperatura entre las dos medias-pilas y cuando, por deficiencias en el taponamiento del puente se produce difusión acentuada de líquido de los electrodos dentro de aquél y así disminuye la concentración del ClK. Esta última no se produce sensiblemente, con el empleo de agar.

En los dos últimos casos, se corrige, en lo posible, el defecto, introduciendo el puente un instante antes de efectuar la medición, de modo que solo actúe 1 ó 2 min. y, además, empleando si la forma del aparato lo permite, un nuevo puente, al hacer una nueva lectura.

En concreto, la existencia del potencial de difusión crea un cierto grado de incertidumbre en las mediciones de f. e. m., lo que se corrige aproximad. por el método indicado o por fórmulas (p. ej. Henderson) que tienen en cuenta las conc. y las movilidades iónicas, y que tampoco pueden considerarse libres de objeciones.

Valor de los datos obtenidos, en relación con el método

El electrodo de H, constituye el método fundamental, término de comparación para los demás métodos; pero esto no significa que los datos obtenidos con una solución cualquiera sean más exactos por este electrodo que por otro tipo (quinhidrona, antimonio, vidrio) o por el colorimétrico. Todo depende de la posible existencia en la sol. de sustancias que afecten, como ya se indicó, el comportamiento del electrodo. En casos dudosos corresponde, por lo tanto, la determinación por distintos medios y en caso de discordancias, aceptar como más exacto aquél que se considere, de acuerdo con la naturaleza de las sustancias que actúan, menos afectado por fenómenos accesorios. No siempre es posible llegar a una solución concreta; y sino menciónese el caso de algunas sustancias fuertemente reductoras u oxidantes que solo han sido estudiadas desde el punto de vista del pH, con la aplicación, relativamente reciente, del electrodo de vidrio.

Aproximación final de los datos obtenidos por la técnica descripta

El potenciómetro-regla indicado permite una aproximación en la lectura, de ca. 0.2 mm, que equivale, sobre la base de un calibrado $1 \text{ mm} = 1.1 \text{ mV}$ a aproximaciones prácticas de 0.2-

0.3 mV (*). Los demás factores que intervienen, fácilmente pasan esta cifra, de modo que, en resumen, el aparato indicado satisface las exigencias comunes de la práctica.

Concretando, los errores pueden agruparse en dos grupos: los que provienen del potenciómetro (calibrado del hilo, valor de la pila patrón a la temperatura de operación, constancia del punto de equilibrio a través de las determinaciones, fidelidad en las indicaciones del galvanómetro y corrección en los contactos, particularmente en los cursores); y los que provienen de la pila a medir (funcionamiento normal del electrodo de la media pila X, de acuerdo con las indicaciones dadas en el texto, temperatura, particularmente; valor de la media-pila de referencia o exactitud de las soluciones «buffer» de comparación, para el caso de la técnica de Michaelis-Krüger; temperaturas y potenciales de difusión normales). Las fórmulas y tablas, permiten calcular la influencia que gravitan por diferencias de temperatura, en los electrodos, o diferencias en el voltaje leído o en los de los electrodos de referencia.

Como punto de comparación general, puede establecerse que en condiciones normales de trabajo, teniendo en cuenta los distintos factores de influencia mencionados, los datos de pH obtenidos mediante aparato y técnicas expuestos, empleando distintas soluciones buffer (Sørensen, Clark y Lubs) acusan diferencias máximas, cuando las hay, de 0.01-0.02 pH, para pH de 1 a 7-8, y 0.01-0.03 para pH 7-8 a 13-14 (electrodos de H y de quinh. para pH hasta 7-8; electrodo de H para los superiores). Observando las diferencias que pueden obtenerse por pequeñas variaciones de temperatura, por pequeñas anomalías en el funcionamiento de los electrodos y aun por pequeñas variaciones en los valores que las tablas dan para los electrodos de referencia, puede asegurarse que las aproximaciones resultantes están dentro de los límites habituales, y solo dificultosamente superables a pesar del empleo de potenciómetros que permitan una gran sensibilidad.

(*) Siempre que no sea muy elevada la resistencia de la pila o que el galvanómetro tenga suficiente sensibilidad.

Cálculo de la actividad del H^+ (símbolo. «*pa H*»)

De acuerdo con los conocimientos actuales sobre electrolitos, se sabe que las acciones que ejercen los iones no dependen precisamente de la concentración verdadera en que ellos se encuentren en un sistema, ya que gravitan sobre cada uno de éstos las influencias de las cargas eléctricas de los demás, de modo que, en rigor, actuando cada uno en el seno de un campo eléctrico o «atmósfera», queda afectada parcialmente su libertad de acción. La actividad de los iones, en conjunto, de determinada clase, no está expresada por su concentración sino, precisamente por su «actividad», valor, éste, que se puede calcular (Debye y Hückel) en función de la temperatura y concentración, carga y radio de los iones y constante dieléctrica del agua. La «actividad», es el valor que se manifiesta en las aplicaciones de la ley de acción de masas, y por lo tanto, en las fórmulas correspondientes a las potenciales de electrodo.

Ahora bien, Sørensen estableció sus mediciones de pH sobre la base de una solución de ClH 0.01 N con 0.09 N ClK , a la cual, por determinación de conductibilidad le atribuyó el valor $(H^+) = 10^{-2.038}$, es decir pH 2.038 a 18° ; mediante esta solución, estableció el valor del electrodo de calomel 0.1 N, encontrando el valor 0.3380 (en rigor, este operador, calculó 0.3377 volts, con electrodo de H á 1 atmósf. de H_2 húmedo, pero hoy día se calcula todo respectq de 1 atmósf. de H_2 seco, lo que da 0.3380 V). Pero, la concentración verdadera en ion H^+ de la sol. indicada es 2×10^{-2} (pH 2), por considerarse a los electrolitos fuertes completamente disociados en soluciones diluídas y, por otra parte, la actividad del mismo, determinada según cálculos, es $aH = 10^{-2.075}$ (*pa H* 2.075).

Considerando este valor, resulta para el electrodo de calomel 0.1 N un potencial de 0.3360 V (Bjerrum y Unmack), diferencia que gravita en los pH:

$$paH = pH + 0.04 \quad (18^\circ)$$

Siendo la expresión *paH* la que verdaderamente representa la actividad del ión H^+ , resulta que la expresión común pH

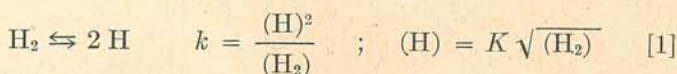
tiene un cierto carácter empírico, no justificándose, estrictamente, su significado como representación simbólica de la concentración ni tampoco de la capacidad de acción, es decir «actividad». El pH, en rigor, es una expresión aproximada de la concentración H^+ , determinada sobre la base igualmente aproximada que las mediciones de conductibilidad de las soluciones ácidas de referencia dan la concentración de ese ion. Finalmente, como por variaciones de temperatura, no hay paralelismo entre los valores de paH y pH , la fórmula anterior solo es valedera en límites próximos a los 18° , aunque tolerables más allá.

Con todo, no siendo notable la diferencia entre los valores de pH y paH y estando consagrado, el primero, en la larga práctica realizada, se le sigue considerando como punto de referencia en cuanto a la acción que el H^+ desempeña en los fenómenos químicos en general.

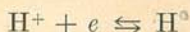
Finalmente, corresponde indicar que de acuerdo con el estado en que se encuentra el H^+ en solución acuosa, vale decir en forma de ion hidroxonio $H_3O^+(H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+)$, en los símbolos empleados, debiera efectuarse la sustitución de referencia (en soluciones diluídas, pues aumentando la acidez, la reacción de hidratación no se completa en el sentido directo).

Fórmulas

Electrodo de hidrógeno. — En la superficie de una lámina de platino saturado de gas H_2 , éste se encuentra parcialmente en estado monoatómico



Por otra parte en la región interfacial, $Pt - H_2 - H/H^+$ (solución), rige el equilibrio



Al cual se puede aplicar, como sistema oxi-reducción, la ecuación de Nernst; que da el potencial del electrodo (E_H)

$$E_H = E_o + \frac{RT}{F} \log \frac{(H^+)}{(H)} \quad [2]$$

y sustituyéndole el valor de [1]

$$E_H = E_o + \frac{RT}{F} \log \frac{(H^+)}{K \sqrt{(H_2)}} \quad [3]$$

Siendo (H_2) proporcional a la presión del gas H_2 (P_{H_2}), con una constante de aproximación, simplificando para estas constantes (incluso traspaso a log. decimales) y designando

$$\frac{RT}{F} = f, \text{ tendremos}$$

$$E_H = E_o' + f \log \frac{(H^+)}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad [4]$$

Ahora, considerando que el punto de referencia para la medición de potenciales, lo constituye el electrodo normal de hidrógeno. *Considérase 0 el potencial de un electrodo de hidrógeno sometido a la presión de 1 atm. (760 mm Hg) de H_2 (seco), en contacto con una solución de concentración («actividad», actualmente), en $H^+ = 1$, a cualquier temperatura.*

Tendremos,

$$E_H = f \log \frac{(H^+)}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (P_{H_2}, \text{ expresado en atmósferas}) \quad [5]$$

Si la presión a que está sometido un electrodo de H, cualquiera, es de 1 atm. (caso común, aproximadamente):

$$E_H = f \log (H^+) \quad [6]$$

Para determinar el valor de E_H , se combina este electrodo con uno de referencia (p. ej. calomel) E_x ; el voltaje V de la pila será:

$$V = E_x - E_H \quad [7]$$

(E_x , es positivo respecto de E_H para los electrodos de referencia en uso).

$$E_H = E_x - V \quad [8]$$

$$\text{De [5] y [8]: } E_x - V = f \log \frac{(H^+)}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad [8a]$$

$$E_x - V = f \log (H^+) - \frac{f}{2} \log P_{H_2}$$

$$(E_x - V) = f \left\{ \log (H^+) - \frac{1}{2} \log P_{H_2} \right\}$$

y haciendo $p_H = -\log (H^+)$, resulta, efectuando transformaciones:

$$p_H = \frac{V - E_x}{f} - \frac{1}{2} \log P_{H_2} \quad [9]$$

la cual, para $P_{H_2} = 1$, queda:

$$p_H = \frac{V - E_x}{f} \quad [10]$$

En las tablas se encuentra el valor de E_x (E_c) y de f para las temperaturas de la pila.

Para el caso de la [9], P_{H_2} debe calcularse restando de la presión atmosférica el valor que tiene la tensión de vapor a la temperatura que rige (se deberá restar, también la tensión de cualquier gas extraño que puede existir dentro de la cuba del electrodo de hidrógeno (p. ej. CO_2). El valor neto de la presión de H_2 , en mm de Hg, se calculará en atmósferas: $P_{H_2} = \frac{\text{mm de Hg.}}{760}$

Obsérvese, de acuerdo a esa fórmula, que si la presión neta es inferior a la normal (760 mm), el término de corrección resulta negativo, y por tanto se suma al valor del primer término, o sea, los pH obtenidos comúnmente y calculados según [10] son inferiores a los reales en valores de pH, que rara vez llegan a 0.01 (sin embargo, a la presión atmósf. de 740 mm, 30° , la diferencia llega a ca. 0.02 de pH).

Aplicando el sistema de Michaelis-Krüger para determinar pH, en el que se efectúan dos determinaciones, una de ellas con una solución de pH conocido, se deduce la fórmula, teniendo en cuenta que si V_1, V_2 son los dos voltajes leídos, correspondientes a la solución de pH conocido, (H_1^+), y el que se busca (H_2^+), respecto al mismo electrodo de referencia E_x , a la misma temperatura y presión, resulta de [7]

$$\left. \begin{array}{l} V_1 = E_x - E_{H_1} \\ V_2 = E_x - E_{H_2} \end{array} \right\} V_1 - V_2 = E_{H_2} - E_{H_1} \quad [11]$$

y de la [6]

$$E_{H_1} = f \log (H_1^+) \quad [12]$$

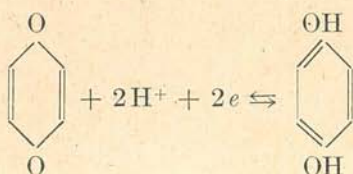
$$E_{H_2} = f \log (H_2^+)$$

De [11] y [12]:

$$V_1 - V_2 = f \log (H_2^+) - f \log (H_1^+) \quad [13]$$

$$\boxed{p_{H_2} = p_{H_1} + \frac{V_2 - V_1}{f}} \quad [14]$$

Electrodo de quinhidrona. — De acuerdo con la reacción



La ecuación de Nernst, para el valor de potencial de un electrodo de metal inatacable sumergido en el sistema, da

$$E_q = E_{o,q} + \frac{f}{2} \cdot \log \frac{(\text{quin.})}{(\text{Hidroq.})} (H^+)^2 \quad [15]$$

$$= E_{o,q} + f \cdot \log \frac{(\text{quin.})}{(\text{Hidroq.})} (H^+) \quad [16]$$

y como la quinhidrona es una combinación equimolecular de la quinona (oxidante) y de la hidroquinona (reductor):

$$E_q = E_{o,q} + f \log (H^+) \quad [17]$$

Es decir que el potencial del electrodo variará en función de (H^+) o sea del pH de la solución que contenga quinhidrona.

Si se construye la pila con un electrodo de referencia E_x , se tendrá para V , el valor:

$$\begin{cases} V = E_x - E_q & (E_x, \text{ puede ser negativo o} \\ & \text{positivo según el pH de} \\ V = E_q - E_x & \text{la solución y según } E_x). \end{cases} \quad [18]$$

De acuerdo con [17] y [18], resulta, respectivamente

$$\begin{array}{l} \text{pH} = \frac{E_{o,q} - E_x + V}{f} \\ \text{pH} = \frac{E_{o,q} - E_x - V}{f} \end{array} \quad [19]$$

Es decir, que si resulta la pila con polo + para E_x (lo cual se deduce al buscar el equilibrio en el potenciómetro) el V , leído debe sumarse, y viceversa.

Por el sistema M. K. corresponde repetir el razonamiento efectuado para el caso de electrodo de H resultando una fórmula igual a la [14], la cual deriva de [17] y [18]. Solo debe recordarse que al aplicar la [14] al caso de la quinhidrona, V_2 y V_1 deben tener los signos que les pertenecen, o sea negativo si el electrodo de referencia (calomel, p. ej.) es el polo negativo.

Finalmente consideraremos otro caso posible:

Si E_x es un electrodo de calomel (E_c), la tabla da el calor correspondiente; pero si es un electrodo de quinhidrona (p. ej. el de Veibel), se considerará en la [19] el valor de E_x correspondiente al potencial de ese electrodo de quinhidrona, el cual se conoce en función de la concentración, (H^+), que llamaremos pH_r , de esta solución de referencia. En efecto, la [17] da =

$$E_q = E_{o,q} + f \log (H_r^+)$$

que sustituido en las [19], resulta:

$$\text{pH} = \frac{E_{o,q} - E_{o,q} - f \log (H_r^+) \pm V}{f} = \boxed{\text{pH}_r \pm \frac{V}{f}} \quad [20]$$

(signo +, para V , si el electrodo de referencia actúa como polo + en la pila)

Si se opera con electrodo a medir, de hidrógeno, y de quinhidrona como referencia, se substituirá el valor de E_x , por E_q , en la [10]:

$$\text{pH} = \frac{V - E_{o,q} - f \log (\text{H}_r^+)}{f} = \text{pH}_r + \frac{V - E_{o,q}}{f} \quad [21]$$

Influencia de la temperatura sobre los electrodos de las pilas

Cuando los dos electrodos que constituyen la pila están a la misma temperatura, por aplicación de los valores respectivos del electrodo de referencia y de « f » para esa temperatura, se obtiene el pH. Los valores del electrodo de referencia han sido determinados por comparación con el electrodo N de hidrógeno a esa misma temperatura, es decir con una solución de iones H^+ de concentración igual a 1 (determinada por conductibilidad) a la temperatura en cuestión. Se nota, en consecuencia, que si, p. ej., para el caso de E_c (sat), el valor es, a 15° , 0,2523 V, y a 25° , 0,2458 V, la diferencia 0,0065 V es la suma de las diferencias que corresponden a la variación entre 15° y 25° para los potenciales absolutos del electrodo de hidrógeno y del de calomel.

La variación particular del electrodo de H por 1° de elevación de temperatura (coeficiente de temperatura) es de ca. + 0,00085 V; y con este dato y los coeficientes deducidos de los valores que dan las tablas para los electrodos de calomel a distintas temperaturas (coeficientes que engloban al de H y al del mismo calomel), se pueden deducir los coeficientes propios de cada electrodo de calomel.

Los coeficientes globales aproximados, alrededor de los 20° para los E_c son: $\Delta E_c, \text{sat}$: - 0,00065; $\Delta E_c, 3.5N$: - 0,00039; $\Delta E_c, 1N$: - 0,00024; $\Delta E_c, 0.1N$: - 0,00006.

Supongamos dos pilas constituidas por electrodos de calomel y de H normal, a 15° y 16° ; las f.e.m. respectivas se-

rán los potenciales del electrodo de calomel, a esas temperaturas:

$$E_{e,15/15} = e_{e,15} - e_{H,15}$$

$$E_{e,16/16} = e_{e,16} - e_{H,16}$$

siendo los términos en e los potenciales teóricos absolutos y $E_{e,15/15}$ y $E_{e,16/16}$ los potenciales del electrodo de calomel a 15° ó 16°, con referencia al de H = 0, a 15° ó 16°, respectivamente.

Restando:

$$E_{e,15/15} - E_{e,16/16} = (e_{e,15} - e_{e,16}) + (e_{H,16} - e_{H,15}) \quad [22]$$

y aplicando el valor indicado para la variación de potencial del electrodo de H, y los valores que se deducen de las tablas para variación por 1° de temperatura de los electrodos de calomel:

Cal. sat.	:	$e_{e,15} - e_{e,16} = 0.00065 - 0.00085 = - 0.0002$
> 3.5 N	:	> 0.00039 - 0.00075 = - 0.00046
> 1 N	:	> 0.00024 - 0.00075 = - 0.00061
> 0.1 N	:	> 0.00006 - 0.00085 = - 0.00079

Es decir que los distintos electrodos de calomel, se hacen más positivos con el aumento de temperatura, aceptando también como valederos, aproximadamente, los valores aquí deducidos, para las demás temperaturas.

Estos valores interesan para el caso en que los elementos de una pila estén a distinta temperatura. En efecto, supongamos una pila (cal. sat. e hidrógeno), a 25°, que acusa una f. e. m. de 0.3600 V; el pH lo deduciremos de la [10], aplicando los valores de la tabla para 25°, vale decir, E_c 0.2458 V, con referencia al electrodo N de H, considerado 0, a 25°. Si imaginamos que se baja la temperatura del electrodo de calomel a 15°, la f.e.m. sufrirá la variación que corresponde a la de este electrodo individualmente, es decir $- 0.0002 \times 10 = - 0.002$, resultando 0.3580 V.

Por lo tanto si hubiésemos medido la pila a 25/15° deberíamos sumar a la f. e. m. hallada, 0.002 V, para tener el valor real

a 25/25°. Si fuese una pila con electrodos de quinhidrona y calomel saturado, donde el primero actuase como polo — la corrección tendría el mismo signo; y al revés si la quinhidrona fuese polo +.

En resumen para deducir el pH de pilas con electrodos a distinta temperatura, llamando $\text{pH}_{t^{\circ}}$, el pH a la temperatura t° a que está el líquido en el momento de medir, Δt la diferencia de temperatura de los dos electrodos, Δe_c el coeficiente individual (*) (o absoluto) de temperatura del respectivo electrodo de calomel, y $f_{t^{\circ}}$ el valor del factor a t° :

$$\text{Para electr. de H: } \text{pH}_{t^{\circ}} = \frac{(V \pm \Delta t \cdot \Delta e_c) - E_c}{f_{t^{\circ}}}$$

(actuando signo + cuando la temperatura t° del electrodo de H es superior a la del de calomel).

$$\text{Para elect. de quinh.: } \text{pH}_{t^{\circ}} = \frac{E_{o,q,t^{\circ}} - E_c + (V \pm \Delta t \cdot \Delta e_c)}{f_{t^{\circ}}}$$

(polo negativo)

(Signo +, si la temperatura t° del electrodo de quinhidrona es superior a la del calomel).

$$\text{Para electr. de quinh.: } \text{pH}_{t^{\circ}} = \frac{E_{o,q,t^{\circ}} - E_c - (V \pm \Delta t \cdot \Delta e_c)}{f_{t^{\circ}}}$$

(polo positivo)

(Signo —, si la temperatura del electrodo de quinhidrona es superior a la del calomel).

Estas consideraciones que se hacen respecto de electrodos a distintas temperaturas llevan a un resultado aceptable cuando las diferencias son de pocos grados; de lo contrario el error puede llegar a los mV . La razón está, por un lado, en el potencial de difusión y el efecto termoeléctrico que se produce en la zona de contacto de dos superficies a distintas temperaturas — el cual con algunas soluciones es casi despreciable, pero en otras alcanza 0.3 a 0.4 mV por diferencia de 1° —; y por otra

(*) Prescindiendo del signo.

parte en que los coeficientes de temperatura de los electrodos no son estrictamente constantes.

En estos casos, es aconsejable operar por el método Michelis Krüger con lo cual el error de los coeficientes de temperatura se eliminan, aunque el de carácter termoelectrico y de difusión permanece indeterminado si la composición de la solución desconocida es muy distinta de la de la solución regulada.

NOTA: De acuerdo con los valores que tienen los coeficientes de temperatura de los electrodos de calomel, ya sea individuales, ya sea globales incluyendo el correspondiente al de hidrógeno, se deduce que el coeficiente individual es menor para el saturado, de modo que se preferirá a éste para cuando los electrodos de una pila están a distinta temperatura. Por otra parte, considerando los coeficientes globales, deducidos directamente de los valores de la tabla, resulta un valor inferior para el 0.1 N de calomel, de modo que este sería preferible para variaciones de temperatura de la pila en conjunto; pero en virtud de lo dicho en su lugar, se acepta como más seguro el saturado, procurando constancia de temperatura al operar.

Soluciones reguladoras (« buffer », « Puffer », « tampon »)

Las soluciones reguladoras son necesarias en análisis potenciométrico cuando se opera por el sistema de M. K. y casi, también, en todos los casos a efecto de comprobar el correcto funcionamiento del aparato en conjunto.

Particularmente útiles son las soluciones propuestas por Sørensen y posteriormente estudiadas por Walbum desde el punto de vista de la influencia de la temperatura. Este último factor es importante, pues permite prescindir del termóstato, siendo suficiente una temperatura de operación constante y conocida.

Las soluciones fundamentales de Sørensen son: ClH 0.1 N-HONa 0.1 N-glicina, 7.505 g y ClNa 5.85 g por litro- $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ (fosfato diácido o monopotásico o primario) 9.078 g por litro- PO_4HN_2 , 2 H_2O (fosfato monoácido o disódico o secundario; dihidrato) 11.876 g por litro - Citrato (monoácido, o disódico

o secundario): ácido cítrico crist. 21.008 g y 200 ml HONa N, por litro. - Borato: 12.404 g ácido bórico y 100 ml HONa N, por litro.

Las drogas deben ser purificadas, o las que existen especialmente preparadas, en el comercio, con la indicación «según Sörensen»; el agua destilada, prácticamente libre de CO_2 , por ebullición de unos minutos insuflándole aire lavado en lejía alcalina y dejándola enfriar, habiendo previamente tapado el frasco con tapón atravesado por un tubo con cal soldada y otro tubo-sifón, que permitirá extraer el agua sin agitación y con el mínimo contacto con el aire. Al preparar las soluciones, sobre todo las alcalinas, conviene, para disminuir la acción del CO_2 ambiente, insuflar, dentro del matraz, aire, lavado en lejía. El empleo de agua destilada común, con un pH p. ej. de 5.5 produce errores dentro de 0.01-0.03 pH: el máximo para las soluciones de pH superior a 7-8.

El HONa se prepara a partir de solución saturada (17-18 N), la cual se puede considerar casi libre de carbonato, conservándosela en frascos parafinados y provistos de tapón con tubo-sifón y de cal sodada (en lugar del tubo-sifón, es más útil simplemente un tubo recto que termina unos cm fuera del tapón y provisto de tubo de goma y pinza, lo que permite extraer directamente, por absorción, con pipeta o bureta sin el peligro que significa la rotura de la goma en el primer caso — a no ser que se emplee tubo-sifón con llave y todo de vidrio).

El ClH puede conservarse en condiciones comunes con su valor constante, si no hay sensible influencia del álcali del vidrio, el HONa conserva su valor con las precauciones indicadas y protegido de evaporación. Las demás soluciones conviene prepararlas en el día, pues, bastante rápidamente, alteran su pH (hongos), sobre todo la glicina.

Debe insistirse en la exactitud de las pesadas y mediciones (material correcto).

TABLA DE pH (1.04-12.90^{20°})

(Soluciones Sørensen)

	Glicina y ClH, respect. (pH, indep. de temp.) 10°-70° pH	Glicina y HONa, resp: pH				PO ₄ HN ₂ y PO ₄ H ₂ K, resp. (pH, indep. de temp.) 10°-70° pH
		10°	20°	30°	40°	
ml.0 -10	1.04	—	—	—	—	—
1 - 9	1.15	13.23	12.90	12.57	12.25	5.91
2 - 8	1.25	13.12	12.79	12.47	12.15	6.24
3 - 7	1.42	12.92	12.60	12.29	11.98	6.47
4 - 6	1.65	12.65	12.33	12.03	11.72	6.64
5 - 5	1.93	11.53	11.25	10.97	10.70	6.81
6 - 4	2.28	10.34	10.09	9.83	9.58	6.98
7 - 3	2.61	9.90	9.66	9.42	9.18	7.17
8 - 2	2.92	9.54	9.31	9.08	8.85	7.38
9 - 1	3.34	9.10	8.88	8.67	8.45	7.73

para temperaturas intermedias, se interpola

	Cittrato y ClH, res- pect. (pH, indep. de temp.) 10°-70° pH	Cittrato y HONa, resp.: pH			
		10°	20°	30	40°
ml.0 -10	1.04	—	—	—	—
1 - 9	1.17	—	—	—	—
2 - 8	1.42	—	—	—	—
3 - 7	1.93	—	—	—	—
4 - 6	2.97	—	—	—	—
5 - 5	3.69	—	—	—	—
6 - 4	4.16	5.94	5.98	6.01	6.04
7 - 3	4.45	5.53	5.57	5.60	5.64
8 - 2	4.65	5.27	5.31	5.35	5.39
9 - 1	4.83	5.08	5.11	5.15	5.19
10 - 0	—	4.93	4.96	5.00	5.04

se interpola

	Borato y ClH, respect.: pH				Borato y HONa, respect.: pH			
	10°	20°	30°	40°	10°	20°	30°	40°
ml. 10 - 0	9.30	9.23	9.15	9.08	—	—	—	—
9 - 1	9.14	9.07	9.01	8.94	9.42	9.34	9.26	9.18
8 - 2	8.96	8.89	8.83	8.77	9.57	9.48	9.39	9.30
7 - 3	8.72	8.67	8.61	8.56	9.76	9.65	9.55	9.44
6 - 4	8.32	8.27	8.23	8.19	10.06	9.94	9.80	9.67
5.5 - 4.5	7.96	7.93	7.89	7.86	—	—	—	—
5 - 5	—	—	—	—	11.24	11.03	10.82	10.61
4 - 6	—	—	—	—	12.64	11.31	12.00	11.68

se interpola

TABLA DE VALORES

t°	f	$1/f$	$E_{o,q}$	$E_{c,satur.}$	$E_{c,01.N}$	Tensión de vapor del H ₂ O mm Hg	$1/2 \log PH_2^*$
10	0.0561	17.83	0.7103	0.2555		9.2	-0.003
11	563	17.76	7095	2548		9.8	>
12	565	17.70	7088	2542		10.5	>
13	567	17.64	7081	2536		11.2	>
14	569	17.54	7074	2529	0.3383	12.0	-0.004
15	571	17.51	7066	2523	2	12.8	>
16	573	17.45	7059	2516	1	13.6	>
17	575	17.39	7052	2510	1	14.5	>
18	577	17.33	7044	2503	0	15.5	>
19	579	17.27	7036	2497	0.3379	16.5	-0.005
20	581	17.21	7029	2490	8	17.5	>
21	583	17.15	7022	2483	8	18.7	-0.006
22	585	17.09	7014	2477	7	19.8	>
23	587	17.04	7007	2470	7	21.1	>
24	589	16.98	6999	2464	6	22.4	-0.007
25	591	16.92	6992	2458	6	23.8	>
30	601	16.64	6955	2420	1	31.8	-0.009
40	621	16.05	6881	2340	0.3355	55.3	-0.016
50	641	15.60				92.5	-0.028

* Los valores de esta columna corresponden a « $1/2 \log (760 - \text{tensión de vapor a la temperatura indicada}) \gg$, considerando la diferencia entre paréntesis como atmósferas. Se observa que recién para 30° la corrección apenas llega a +0.01 pH (porque los valores indicados son, en realidad, pH a corregir). Si la presión atmosférica es sensiblemente distinta de 760 mm se deberá calcular según la fórmula.

La corrección resulta positiva para presiones inferiores a 1 Atm. de acuerdo con el signo del 2° término, en la [9].

RESUMEN DE FÓRMULAS

$$\text{ELECTRODO DE H: } \boxed{\text{pH} = \frac{V - E_x}{f} - 1/2 \log P_{H_2}} \quad [9]$$

(V : f. e. m. de la pila, obtenido en el potenciómetro; E_x : potencial del electrodo de referencia; f : factor de la tabla, que puede substituirse por $1/f$ como multiplicador; P_{H_2} : presión, en atmósferas con que actúa el gas H_2 en el electrodo; generalmente despreciable, y de cuyo valor da idea la última columna de la tabla).

El divisor f puede calcularse a distintas temperaturas, según:

$$f = 0.0591 + 0.0002 (t^\circ - 25^\circ)$$

El valor de los electrodos de calomel a distintas temperaturas puede calcularse (aproximadamente, pues los coeficientes no son constantes) según:

$$E_{c, \text{ sat.}} = 0.2458 - 0.0007 (t^\circ - 25^\circ)$$

$$E_{c, 3.5N} = 0.2522 - 0.00039 (t^\circ - 25^\circ)$$

$$E_{c, 1N} = 0.2847 - 0.00024 (t^\circ - 25^\circ)$$

$$E_{c, 0.1N} = 0.3376 - 0.00006 (t^\circ - 25^\circ)$$

Teniendo como electrodo de referencia uno de quinhidrona, con solución cuyo pH es pH_r :

$$\boxed{\text{pH} = \text{pH}_r + \frac{V - E_{o,q}}{f}} \quad [21]$$

(a la que se agregará si es necesario, el último término de la [9]).

Si el electrodo de referencia es el de Veibel, $\text{pH}_r = 2.038$, valor que se puede considerar aproximadamente constante para temperaturas habituales, pues de 15° a 30° acusa un aumento de menos de 0.01 de pH.

Para el método Michaelis-Krüger, en que se determina primero la f. e. m. de una pila con una solución de pH conocido y luego la f. e. m. de otra con el pH a medir, conservando el electrodo de referencia la misma temperatura y operando con la misma presión de H_2 :

$$\boxed{pH_2 = pH_1 + \frac{V_2 - V_1}{f}} \quad [14]$$

(pH_2 , el pH a determinar; pH_1 el conocido; V_1 , la f. e. m. de la pila con pH_1 ; V_2 la de la pila con pH_2).

ELECTRODO DE QUINHIDRONA:

$$\boxed{pH = \frac{E_{o,q} - E_x \pm V}{f}} \quad [19]$$

(+ V , si el electrodo de referencia actúa como polo + de la pila).

Si E_x es otro electrodo de quinhidrona:

$$\boxed{pH = pH_r \pm \frac{V}{f}} \quad [20]$$

donde, para el caso del *electrodo de Veibel*, $pH_r = 2.038$ (signo +, si el electrodo de referencia es el polo +).

Para el método de Michaelis-Krüger:

$$\boxed{pH_2 = pH_1 + \frac{V_2 - V_1}{f}} \quad [14]$$

con los mismos símbolos que para el caso de electrodos de H.

F. E. M. DE PILAS CONSTRUÍDAS CON ELECTRODOS
DE QUINHIDRONA

Para el calibrado del potenciómetro, o para cualquier otro fin, se pueden construir pilas a base de dos soluciones reguladoras y electrodos de quinhidrona, cuya f. e. m. será deducida de los potenciales de cada electrodo.

Deben emplearse preferentemente soluciones reguladoras de pH inferior a 7-7.5 para evitar los inconvenientes del electrodo de quinhidrona a pH altos.

La [17] da el valor del potencial de cada medio elemento, en función del pH respectivo:

$$E_q = E_{o,q} - f \cdot \text{pH}$$

La f.e.m. resultante, será la diferencia de los dos valores de E_q actuando como polo + de la pila el electrodo de la solución con menor pH.

BIBLIOGRAFIA

- BJERRUM-UNMACK. — *Elektrometrische Messungen, etc.* (Det Kgl. Danske Vid. Sels, IX; 1, 1929).
- BRITTON H. T. S. — *Hydrogen Ions*, Londres, 1932.
- CLARK W. — *The Determination of Hydrogen Ions*, 3ª Ed., Baltimore, 1928.
- DERIBERE M. — *Les applications Industrielles du pH*, París, 1935.
- HEWIT L. F. — *Oxydation - Reduction Potentials in Bacteriology and Biochemistry*, 3ª Ed. Londres, 1935.
- JÖRGENSEN H. — *Die Bestimmungen der Wasserstoffionen Konzentration*, Dresde, 1935.
- KOLTHOFF I. M. — *Die Kolorimetrische und Potentiometrische pH - Bestimmung*, Berlín, 1932.
- KORDATZKI W. — *Taschenbuch der Praktischen pH-Messung*, 2ª Ed., München, 1935.
- MICHAELIS L. — *Wasserstoffionen Konzentration-Oxydations-Reduktions-Potentiale*, 2ª Ed., Berlín, 1933.
- POZZI-ESCOT E. — *Le pH: Force d'Acidité et d'Alcalinité*, 3ª Ed., Paris, 1936.

USOS DE LOS GRAFICOS EN QUIMICA

La Química, como ciencia experimental, deduce o comprueba fórmulas que vinculan magnitudes, mediante mediciones de las mismas.

La importancia de una fórmula establecida y definitivamente comprobada, radica en las circunstancias siguientes: 1º) Permite ver la interdependencia que existe entre las magnitudes que en ella intervienen y determinar la naturaleza de esta interdependencia, y 2º) Mediante la medición de una o varias magnitudes permite el cálculo de otra no accesible a la medida directa. Esta última circunstancia hace de las fórmulas instrumentos de trabajo de una utilidad extrema.

Pero el manejo de fórmulas, ya sea para el establecimiento de la antedicha interdependencia, o para el cálculo de magnitudes que interesan prácticamente, es, a veces, sumamente incómodo, sobre todo cuando se trata, en el segundo de los objetos del empleo de las mismas, del cálculo de muchos números con muchas cifras significativas, inconveniente que en Química no alcanza a evitar, ni mucho menos, el empleo de la regla de cálculo.

La representación gráfica de las fórmulas, perfecciona el instrumento de trabajo que constituyen las mismas, y es bajo este aspecto que voy a considerar la cuestión.

En esencia, la representación gráfica no añade absolutamente nada a la fórmula que representa: no permite deducir ninguna ley, ni calcular ninguna magnitud que no se puedan deducir o calcular con la fórmula. Lo que sí, en general, aunque no siempre, permite hacerlo con mayor facilidad.

Y es lógico que así sea, pues la gráfica de una fórmula es exactamente lo mismo que la fórmula, con la única diferencia de que en ésta las magnitudes están representadas por números, mientras que en el gráfico lo están por segmentos de recta o por arcos de círculo. Esta circunstancia nos demuestra lo que decíamos más arriba: la imposibilidad de hacer con un gráfico nada esencial que no se pueda hacer con la fórmula correspondiente.

No hay en la representación gráfica de la fórmulas químicas, ni en su uso, nada que fundamentalmente no esté contenido en los teoremas y principios generales de la Geometría Analítica; pero las modalidades y objetivos especiales de dichas representaciones requieren una técnica especial, técnica que debemos poseer los químicos para hacer o interpretar correctamente los gráficos que nos interesan.

Y ésto sucede en todos los campos de aplicación de las Matemáticas a la Química: la técnica es distinta de la de las Matemáticas puras, pues las letras que intervienen en las fórmulas, no representan números, sino magnitudes con sus modalidades características. Los químicos debemos construir nuestra propia técnica de las Matemáticas, si queremos sacar de ellas todo el provecho posible.

Es muy común ver en los libros de Matemáticas para químicos, muchos problemas resueltos; pero no tienen nada de problemas químicos; son más bien problemas de Física.

En este trabajo consideraré problemas netamente químicos, problemas que se presentan a diario en los laboratorios.

Dividiré los problemas que se pueden resolver gráficamente según la naturaleza del gráfico empleado en su solución. Así tenemos: *a*) gráficos cartesianos, *b*) gráficos en coordenadas triangulares, *c*) en coordenadas circulares o polares, y *d*) nomogramas y ábacos.

PROBLEMA n° 1

Consideraremos el problema analítico de la determinación de dos ácidos orgánicos mezclados en solución acuosa; sean, por ejemplo, acético y láctico, mediante la determinación del coeficiente de partición de los ácidos entre agua y éter isopropílico, según el método de Werkmann y Osburn (1); (2).

Este método, en síntesis, es el siguiente: la solución de los ácidos se titula con NaOH 0.1 N. Se toma luego un volumen determinado de la misma, se coloca en un embudo de decantación con un volumen conocido de éter isopropílico y el sistema se agita en condiciones determinadas. Se separa una parte de la capa acuosa y se titula nuevamente con álcali 0.1 N. De los volúmenes de álcali usados en las dos titulaciones se pueden deducir las cantidades de cada uno de los ácidos presentes.

Se suponen volúmenes iguales de agua y éter isopropílico y además que la solución ácida original se ha diluido hasta hacerse 0.1 N.

Supongamos:

A_1 : cc del primer ácido de concentración 0.1 N contenidos en x cc de mezcla ácida 0.1 N.

A_2 : lo mismo para el segundo ácido.

P_1 : coeficiente de partición del primer ácido entre los disolventes empleados.

P_2 : ídem del segundo ácido.

w : cc de álcali 0.1 N empleados en neutralizar la capa acuosa después del lavado.

Si llamamos B_1 al número de cc del ácido que se disuelven en el éter y A'_1 al número de cc que quedan en el agua, tenemos:

$$\frac{B_1}{A'_1} = P_1$$

Además, $A_1' + B_1 = A_1$; de aquí se deduce que la cantidad del ácido [1] que queda en el agua es:

$$A_1' = \frac{1}{1 + P_1} A_1$$

y análogamente:

$$A_2' = \frac{1}{1 + P_2} A_2$$

Al titular la capa acuosa gastaremos w cc de álcali 0.1 N, lo cual será igual a la suma de A_1' y A_2' , o sea:

$$\frac{1}{1 + P_1} A_1 + \frac{1}{1 + P_2} A_2 = w \dots (a)$$

Además:

$$A_1 + A_2 = x \dots (b)$$

(cc de álcali 0.1 N empleados antes de lavar).

El sistema (a), (b), resuelto da:

$$A_1 = \frac{1}{\frac{1}{1 + P_1} - \frac{1}{1 + P_2}} w -$$

$$- \frac{1}{\frac{1}{1 + P_1} - \frac{1}{1 + P_2}} \cdot \frac{1}{1 + P_2} x = -rw + q$$

$$A_2 = \frac{1}{\frac{1}{1 + P_2} - \frac{1}{1 + P_1}} w -$$

$$- \frac{1}{\frac{1}{1 + P_1} - \frac{1}{1 + P_2}} \cdot \frac{1}{1 + P_1} x = rw - p$$

Observamos que $A_1 + A_2$ siempre es constante, lo cual es lógico.

Los números r , q y p son números con muchas cifras significativas, lo que dificulta enormemente el cálculo de A_1 y A_2 . Se podrían construir dos rectas que representasen respectivamente cada una de las funciones, y así obtener gráficamente la solución del problema. Pero el problema se puede resolver mediante el trazado de una sola recta.

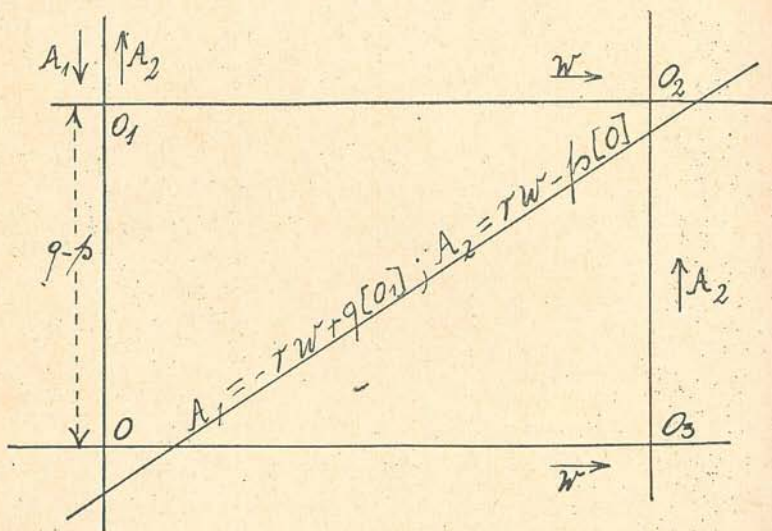


FIG. 1

Determinemos un punto O_1 de coordenadas $[0; (q - p)]$; tracemos por O_1 una paralela a \overrightarrow{Ow} y tenemos así un nuevo sistema coordenado. Referida a este nuevo sistema la ecuación de la recta que hemos trazado es:

$$A = r \cdot w - p - (q - p) = r \cdot w - q$$

Si ahora convenimos en contar las ordenadas de A_1 positivas hacia abajo tendremos que la ecuación resultante será:

$$A_1 = -r \cdot w + q$$

Luego si trazamos la recta cuya ecuación sea ésta, podremos, determinando w experimentalmente, calcular A_1 y A_2 levantando una perpendicular al eje w en el punto correspondiente y leyendo las ordenadas del punto de intersección de esta perpendicular con la recta trazada, sobre los ejes $\overrightarrow{OO_1}$ y $\overrightarrow{O_2O_3}$. Este último se ha trazado por comodidad.

De este tipo son todos los gráficos que se refieren a aleaciones y mezclas binarias, aunque en estos casos no hay función de la curva que se dibuja.

PROBLEMA n° 2

Sea una solución de concentración $a\%$ en peso que se mezcla con otra de concentración $b\%$, también en peso. Resultará una solución de concentración $c\%$.

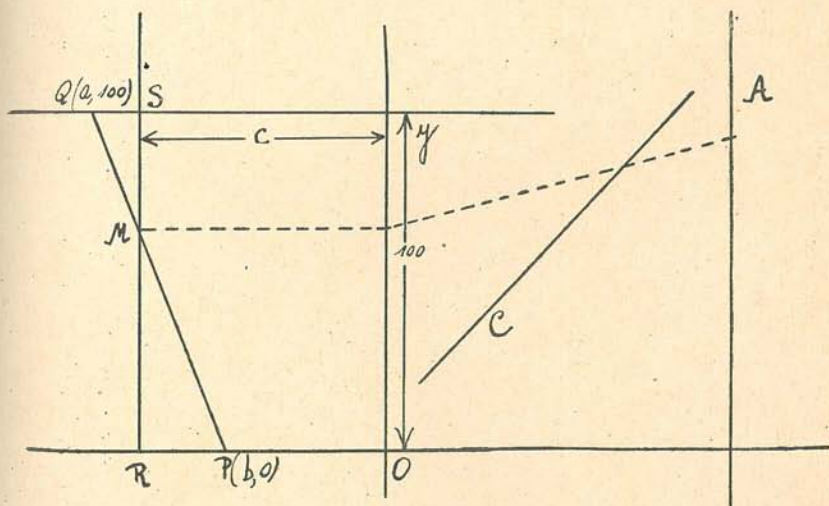


FIG. 2

Sean A , B y C respectivamente, las cantidades de ambas soluciones mezcladas, y de la mezcla resultante. Tenemos:

$$\frac{Aa}{100} + \frac{Bb}{100} = \frac{Cc}{100} \quad \therefore Aa + Bb = Cc \dots (a)$$

$$A + B = C \dots (b)$$

sistema de ecuaciones que permite calcular dos cantidades, conociendo las restantes.

Supongamos un sistema cartesiano. (Ver figura 2). Conven- gamos en que las abscisas sean positivas a la izquierda de O . Sobre el eje de éstas tomaremos los porcentajes de B y sobre una paralela a dicho eje a una distancia igual a 100 los porcentajes de A .

Consideremos un punto $P (b; O)$ y otro $Q (a; 100)$.

Tracemos la recta PQ . Su ecuación será:

$$\frac{100 (x - a)}{a - b} (x - a) = y - 100$$

o sea:

$$(a - b) y = 100 x - 100 b \dots (a')$$

Tracemos ahora la recta RS de ecuación:

$$x = c \dots (b')$$

El sistema $(a'; b')$ resuelto, da:

$$y = \frac{100 (c - b)}{a - b} \dots (c)$$

Resolviendo el sistema $(a; b)$ se tiene:

$$A = \frac{C (c - b)}{a - b} \dots (d)$$

Dividiendo (d) por (c) y aislando A resulta:

$$A = \frac{C y}{100}$$

De modo que la ordenada (y) de M multiplicada por C y dividida por 100 da A (nomograma auxiliar).

Este gráfico se presta a resolver los siguientes problemas:
1°) Cantidades a tomar de dos soluciones para obtener una solución de concentración dada. 2°) Cantidad a tomar de una solución de concentración a para que mezclada con una cantidad determinada de una solución de concentración b dé una solución de concentración c , etc. (3).

(Continuará)
