

MAGNITUDES TERMODINAMICAS RELATIVAS A LA PRIMERA IONIZACION DEL ACIDO TIOGLICOLICO

Por D. Ordóñez
A. Garrido

PLANTEAMIENTO DE LA TEORIA

El ácido tioglicólico o mercaptoacético es conocido como un excelente reactivo por su sensibilidad para el hierro, molibdeno y plata. Sus sales sódicas y cálcicas tienen aplicaciones variadas, siendo empleadas en bacteriología en la preparación del medio tioglicolato. A pesar de su importancia no se ha encontrado en la literatura estudio alguno sobre la variación de las constantes de ionización en función de la temperatura y la fuerza iónica del medio que constituyen el objeto del presente trabajo.

Como es sabido el empleo de células en unión líquida en medidas concernientes al equilibrio ácido-base no da la exactitud ni la reproducibilidad de las obtenidas con células sin unión líquida. Sin embargo, con fines aproximados, bien se trate de sustancias simples u otras más complicadas, como proteínas y ácidos nucleicos, las medidas se realizan generalmente con células de unión líquida. La exactitud de estos resultados puede objetarse puesto que hemos considerado en primer lugar que el potencial de unión líquida es el mismo para la disolución tipo y para la disolución a estudiar y en todo caso cualquier corrección sobre estos potenciales se basa en considerar teorías sujetas a ciertas objeciones.¹ pero la versatilidad y rapidez del método de unión líquida en la consecución de resultados constituye su principal ventaja.

Puesto que la ionización del grupo sulfhídrido sólo tiene lugar a pH fuertemente alcalino puede considerarse el ácido tioglicólico en nuestras condiciones de trabajo como un electrolito débil con un sólo grupo ionizable.

Cuando un ácido débil HA se disuelve en agua se disocia de acuerdo con la siguiente ecuación:



La constante de equilibrio para la ecuación (1) viene dado por:

$$K_a^\circ = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}}$$

donde las a son las respectivas actividades de H^+ y A^- y AH , y las γ los respectivos coeficientes de actividad; suponiéndose los corchetes concentraciones molares.

La ecuación (2) puede escribirse también:

$$\begin{aligned} \text{pK}_a^\circ &= \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} - \log \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \\ \text{pK}_a &= \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \end{aligned} \quad (3)$$

cuando $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$ $\text{pK}_a = \text{pH}$ y entonces

$$\text{pK}_a^\circ = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4)$$

Según la teoría de DEBYE-HUCKEL los coeficientes de actividad se pueden calcular de la expresión:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{A (Z_1 Z_2) \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}} + b \mu \quad (5)$$

donde A y B son constantes que engloban la temperatura absoluta y la constante dieléctrica del disolvente y b es una constante de ajuste para adaptar la curva experimental. Esta ecuación es generalmente empleada para la representación analítica de coeficientes de actividad, especialmente para electrolitos no asociados. GUNTEMBERG² ha simplificado la ecuación anterior para las disoluciones acuosas:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{A (Z_1 Z_2) \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (6)$$

suponiendo que $a = 3.01 \text{ \AA}$ para todos los electrolitos a 25°C y el producto Ba del orden de la unidad. Aunque esta ecuación no tiene parámetro ajustable, da una representación clara del comportamiento de un gran número de electrolitos hasta valores de fuerzas iónicas del orden de 0,2.

La fuerza iónica viene definida por la relación:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (7)$$

donde z_i es la carga del ion i y m_i la concentración de dicho ion. En disoluciones diluidas el coeficiente de actividad de una especie no cargada puede ser tomada como la unidad a todas las temperaturas.

Las determinaciones del pH de una disolución empleando pH-metro no son medidas del pH absoluto sino la diferencia del pH de la disolución desconocida y el pH de una disolución «standard» empleada para estandarizar el aparato de medida. El National Bureau of Standards recomienda una serie de sustancias primarias de pH que cubren el intervalo de 3-10. Si el pH de la disolución desconocida está entre 3 y 6 como en este caso, el ftalato ácido de potasio es un «standard» adecuado.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos.—Para la determinación del pH ha sido utilizado un pH-metro Beckman modelo «Expandomatic». Para las medidas a temperatura ambiente y por encima, se ha empleado un baño regulado a $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Debido a la facilidad con que el ácido tioglicólico se oxida al aire, se ha trabajado con una célula de dos compartimientos iguales comunicados entre sí con entrada y salida en cada uno de ellos para borbotear nitrógeno en el intervalo de dos medidas consecutivas.

Patrón primario.—Se preparan 500 ml. de una disolución «standard» de ftalato ácido de potasio. El ftalato ácido de potasio debe dejarse secar previamente durante dos horas a 100°C antes de ser pesado. La disolución debe ser cuidadosamente preparada empleando agua destilada y libre de CO_2 para estandarizar el pH-metro a varias temperaturas. El pH de esta disolución 0°C y 95°C viene dado por:

$$\text{pH} = -9,836 + 1678,3/T + 0,03495 T - 2,480 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (8)$$

Antes de comenzar los experimentos se representaron gráficamente los pH de la disolución de ftalato ácido de potasio frente a la temperatura, según la ecuación precedente. Los valores experimentales del pH para tres temperaturas de trabajo han mostrado frente a la ecuación⁸ una aceptable concordancia dentro del error experimental de las medidas realizadas.

Preparación de soluciones, problema y medidas de pH.—Se preparó una disolución en la cual las concentraciones de ácido tioglicólico y su sal sódica fueron ambas 0,02 M. Esta disolución fue preparada cuidadosamente y las concentraciones actuales de ácido débil y su sal conocidas con exactitud. Se añadió cloruro sódico a la disolución hasta ajustar la

fuera iónica final a 0,1. Empleando la célula descrita se vierten a la misma unos 100 ml. de ftalato ácido de potasio con el baño a la temperatura de trabajo. Estas disoluciones se cambiaron de 3 a 4 veces durante el curso de las medidas a las distintas temperaturas. Se midió a continuación el pH de la disolución reguladora de ácido débil entre 20°C y 60°C a intervalos de 10°C lo más exactos posibles. El pH-metro se estandarizó con la disolución de ftalato ácido de potasio antes y después de cada medida a cada una de las temperaturas. Cuando después de medido el pH se necesitó un ajuste de más de ± 0.01 unidades de pH las medidas se repitieron de nuevo. Antes de efectuar una medida del pH los electrodos y las disoluciones se mantuvieron en contacto durante 15 minutos a fin de conseguir el equilibrio térmico con el baño. El resto de las disoluciones se prepararon con las mismas concentraciones de ácido tioglicólico y tioglicolato sódico que la descrita. Por adición de la cantidad necesaria de cloruro sódico se ajustaron las fuerzas iónicas finales en el intervalo de 0,05 a 0,3.

RESULTADOS

Los valores experimentales del pK_{a1} a distintas fuerzas iónicas y temperaturas, han sido recogidas en la tabla I.

Al representar gráficamente los valores aparentes de pK_{a1} frente a fuerza iónica, se obtienen unas líneas rectas de aceptable seguridad para la extrapolación. El valor de esta extrapolación a $\mu = 0.0$ corresponde al pK_{a1} a dilución infinita para cada temperatura. La gráfica I recoge los valores de la extrapolación para cada una de las temperaturas de trabajo.

Influencia de la temperatura.—Siendo los potenciales proporcionales a los cambios de energía libre, estos podrán ser expresados como una función cuadrática de la temperatura con el error experimental. Este resultado deducido de observaciones experimentales conduce a una simplificación de la expresión general:

$$\Delta H^{\circ} = A - BT - DT^2 \quad (9)$$

cuando se desprecia el término en B:

$$\Delta H^{\circ} = A - DT^2 \quad (10)$$

Por consideraciones fundamentales se deducen las siguientes relaciones para las restantes funciones termodinámicas:

$$\Delta C^{\circ} = RT \ln K = A - CT + DT^2 \quad (11)$$

$$\Delta C_p^{\circ} = -2 DT \quad (12)$$

$$\Delta S^{\circ} = C - 2DT \quad (13)$$

$$-2,303 R \log K = \frac{A}{T} - C + DT \quad (14)$$

TABLA I

	pH	μ	$\frac{AZ^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$	pK_{a1}
$t = 20^{\circ}C$ $A = 0,5046$	3,95 ₀	0,05	0,0920	3,86
	3,97 ₀	0,10	0,1215	3,81
	3,96 ₂	0,20	0,1560	3,81
	3,95 ₅	0,30	0,1787	3,77
$t = 30^{\circ}C$ $A = 0,5141$	4,00 ₀	0,05	0,0937	3,91
	4,02 ₂	0,10	0,1237	3,90
	4,03 ₅	0,20	0,1587	3,87
	4,04 ₅	0,30	0,1819	3,85
$t = 40^{\circ}C$ $A = 0,5241$	4,09 ₅	0,05	0,0955	4,09
	4,11 ₀	0,10	0,1261	3,99
	4,14 ₄	0,20	0,1618	3,98
	4,14 ₅	0,30	0,1855	3,96
$t = 50^{\circ}C$ $A = 0,5351$	4,22 ₀	0,05	0,0975	4,12
	4,24 ₃	0,10	0,1287	4,11
	4,27 ₅	0,20	0,1652	4,10
	4,28 ₀	0,30	0,1894	4,09
$t = 60^{\circ}C$ $A = 0,5471$	4,38 ₈	0,05	0,0997	4,29
	4,41 ₅	0,10	0,1316	4,28
	4,43 ₄	0,20	0,1698	4,26
	4,45 ₀	0,30	0,1937	4,25

Los valores del pK_{a1} se pueden representar en función de la temperatura mediante la siguiente ecuación empírica:

$$pK_{a1} = \frac{A'}{T} + C' + D'T \quad (15)$$

Los valores de pK_{a1} a tener en cuenta para calcular los parámetros de la ecuación (11) vienen dados por la tabla II.

TABLA II

t°C	T°K	pK _{a1}	TpK _{a1}	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$
20	293,16	3,87	1.134,529	3,411
30	303,16	3,92	1.188,387	3,298
40	313,16	4,01	1.255,771	3,193
50	323,16	4,13	1.334,650	3,094
60	333,16	4,29	1.429,256	3,001

La representación de los pK_{a1} frente a $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ nos da una curva de tipo parabólico como se indica en la gráfica 11.

Los parámetros A, C y D de la mejor curva se obtienen por interpolación de mínimos cuadrados de segundo orden con auxilio de una calculadora electrónica Olivetti modelo «Lógos» y comprobados en un computador electrónico IBM 360/67 y los resultados han sido:

$$A = 5130,1 \quad C = -30,278 \quad D = 5,710 \cdot 10^{-2}$$

Teniendo en cuenta estos valores y puesto que el valor de R' es $1,986 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ se pueden obtener los correspondientes parámetros de la ecuación (15).

$$A' = 1.121,6 \quad C' = -6,619 \quad D' = 1,246 \cdot 10^{-2}$$

respondiendo a las variaciones del pK_{a1} con la temperatura en la expresión:

$$pK_{a1} = \frac{1.121,6}{T} - 6,619 + 1,246 \cdot 10^{-2} T$$

y para las restantes magnitudes termodinámicas:

$$\Delta G^\circ = 5.130,1 - 30,278 T + 5,710 \cdot 10^{-2} T^2$$

$$\Delta H^\circ = 5.130,1 - 5,7 \cdot 10^{-2} T^2$$

$$\Delta C_p^\circ = -2,57 \cdot 10^{-2} T$$

$$\Delta S^\circ = -30,278 - 2,5710 \cdot 10^{-2} T$$

DISCUSIÓN

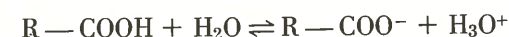
Los valores del pK_1 a 25°C. ΔH°_{25} y ΔS°_{25} del ácido tioglicólico se discuten con los comparativos del ácido glicólico, obtenidos por el procedimiento de células sin unión líquida³ y cuyos valores se recogen en la Tabla III.

TABLA III

	HO-CH ₂ -COOH	HS-CH ₂ -COOH
pK_1 25°C	3,831	3,91
ΔH°_{25}	181	61
ΔS°_{25}	-60,6	-64,2

La pequeña diferencia en los respectivos pK_1 puede justificarse si tenemos en cuenta que la menor electronegatividad del átomo de azufre sustituyente del oxígeno en el ácido glicólico trae consigo una disminución del efecto inductivo (-I) y por tanto una ligera disminución de la fuerza iónica del grupo -COOH.

Para todos los ácidos carboxílicos los valores de ΔH° son relativamente pequeños; menores de 2 Kcal./mol y a menudo más bajos de 1 Kcal/mol. Estos órdenes de magnitud se observan en los ácidos glicólicos y tioglicólico. Sin embargo, en algunos aspectos son más informativas las entropías de ionización ΔS° . En general un equilibrio ácido-base del tipo:



irá asociado con un gran valor negativo de la entropía ΔS° pues en la reacción se producen dos iones y la solvatación de estos iones significará una fuerte disminución de la entropía. Estos valores son como era de esperarse sensiblemente iguales $\Delta S^\circ \approx -60 \text{ cal mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ y fuertemente negativos para los dos ácidos comparados.

RESUMEN

Se ha determinado la primera constante de ionización del ácido tioglicólico a distintas temperaturas y fuerza iónica variable. Se determinan asimismo las restantes magnitudes termodinámicas comparando los valores hallados a 25°C con los correspondientes al ácido glicólico a la misma temperatura. Los resultados obtenidos están en buena concordancia con los esperados a partir de los consiguientes mecanismos de reacción.

RÉSUMÉ

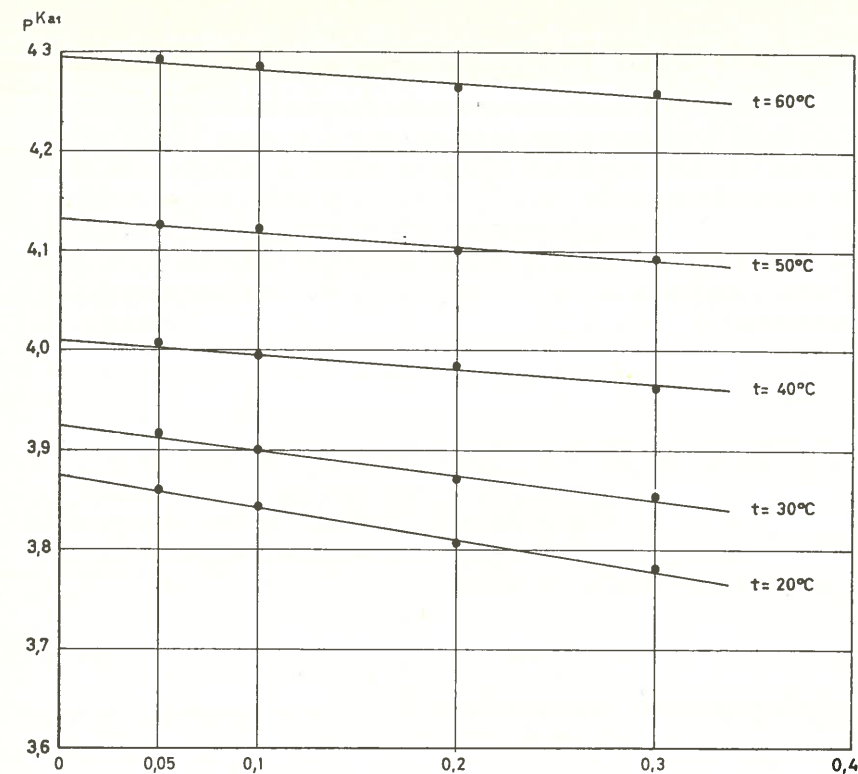
On a déterminé la première constante d'ionisation de l'acide thioglycolique à de différentes températures et force ionique variable. On a déterminé également les autres magnitudes thermodynamiques en comparant les valeurs trouvées à 25°C avec les valeurs correspondantes à l'acide glycolique à cette même température. Les résultats obtenus sont d'accord avec ceux qu'on espérait avoir à partir des mécanismes de réaction conséquents.

SUMMARY

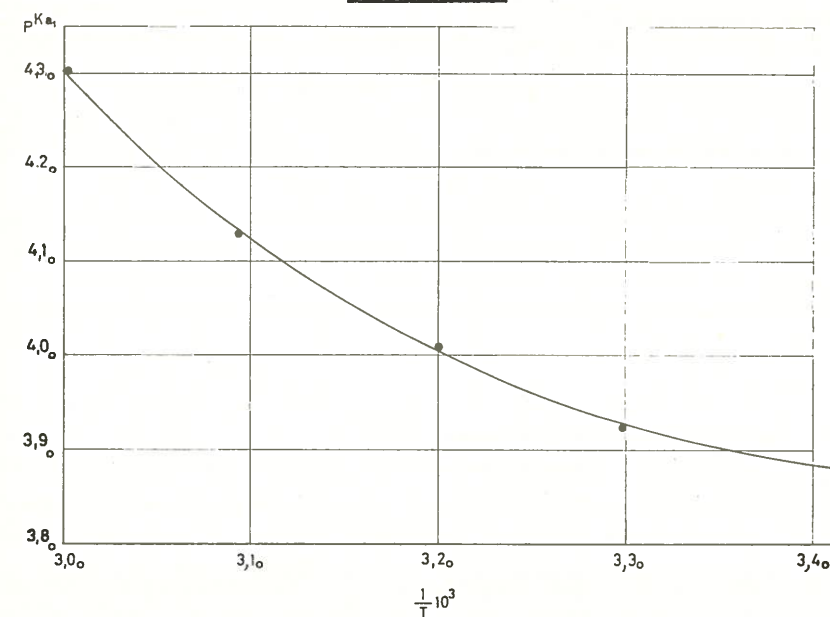
The first constant of ionization of thioglycolic acid at different temperatures and variable ionic strength has been determined. The other thermodynamic magnitudes have also been determined by comparing the values found at 25°C with those corresponding to the glycolic acid at this same temperature. The results obtained agree with those expected from the consequent mechanisms of action.

BIBLIOGRAFIA

1. HARNED, H. S. y OWEN, B. B.—(1943).—*The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. 312. Reinhold (New York).
2. GUNTEMBERG, E. Z, *Phys. Chem.* 123, 199.
3. BAKER, J. W., DIPPY, J. F. y PAGE, J. E. (1937).—(*J. Chem. Soc.* 1174.



GRAFICA 1



GRAFICA 2