

Sección Científica

Asesoran:
 Prof. Dr. JUAN F. SAREDO
 " ELBIO GESTO
 " RODOLFO USERA
 " ALBERTO CASINELLI
 Quím. Ind. HERBERT E. WIRTH

Ventajas del *pH* en sus aplicaciones a la expresión de la reacción

Quím. Farm.

JUAN RODRIGUEZ REGULI



(Conferencia pronunciada en el Anfiteatro del Instituto de Química el 30 de agosto de 1945)

1. Introducción

En toda disolución acuosa se cumple el siguiente equilibrio de disociación electrolítica, regido por la ley de acción de masa activa:



A este equilibrio corresponde la constante de disociación:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

Como K es muy pequeña, del orden de 10^{-16} y el valor de la concentración del agua sin disociar es 55.5, puede considerarse esta concentración como prácticamente constante. Por lo tanto, de la ecuación (2) se deduce:

$$K [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (3)$$

K_w , que se denomina producto iónico del agua, es constante para cada temperatura y varía mucho al variar ésta.

De la ecuación (3) se deduce:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad (4)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (5)$$

De las ecuaciones (4) y (5), se deduce que puede hallarse la concentración de uno cualquiera de los iones que origina el agua, mediante el conocimiento de la otra concentración y de la temperatura.

Debido a esto, Friedenthal propuso expresar la reacción de toda disolución acuosa, mediante la concentración hidrogeniónica.

Pero los números que así se obtienen son sumamente engorrosos de manejar. Por ejemplo, en un proceso de neutralización, la concentración de ión hidrógeno puede pasar de valores tales como 10^{-3} a 10^{-12} , es decir, de 0.001 a 0.000 000 000 001. La dificultad de escritura podría evitarse empleando la primera notación. Pero si quiere seguirse gráficamente el proceso de la neutralización, entonces es absolutamente imposible utilizar la proposición de Friedenthal, ya que no podría encontrarse una unidad conveniente para realizar la gráfica en tamaño apropiado.

Por este motivo y principalmente por otras razones que no puedo siquiera citar aquí, Sørensen propuso representar la reacción de un medio acuoso por el logaritmo de la inversa de la concentración del ión hidrógeno, designando con el símbolo *pH* dicha relación.

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log [\text{H}^+] \quad (6)$$

De inmediato se ve una ventaja del *pH*, sobre la expresión en concentración del ión hidrógeno. Para la neutralización de que habíamos, el *pH* pasó de 3 a 12.

El *pH* expresa con toda precisión y sencillez, la concentración del ión hidrógeno, de lo cual es una función monótona decreciente.

A más, y esto debido a la función logarítmica, las variaciones absolutas de *pH* representan variaciones relativas de la concentración del ión hidrógeno.

Así: $\text{pH} = 4.0$ significa $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4}$

y $\text{pH} = 4.3$ significa $[\text{H}^+] = 0.5 \times 10^{-4}$

Un aumento de 0.3 unidades en el *pH*, hace disminuir la concentración del ión hidrógeno a la mitad.

Análogamente:

$\text{pH} = 5.0$ significa $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5}$

y $\text{pH} = 5.3$ significa $[\text{H}^+] = 0.5 \times 10^{-5}$

Sin embargo, el *pH* se ha demostrado insuficiente para expresar la reacción de los

medios acuosos, sobre todo cuando la reacción es alcalina.

Giribaldo propuso una medida cuantitativa de la reacción tomando la relación:

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} \quad (7)$$

Aún mismo en procesos muy simples, R varía desde valores muy pequeños a valores muy grandes; por lo tanto la reacción de un medio acuoso se expresará por la función:

$$pR = \log R = \log \frac{[H^+]}{[OH^-]} \quad (8)$$

Veamos que relación existe entre pH y pR.

Teniendo en cuenta la ecuación (5), la ecuación (8) pasa a ser:

$$pR = \log \frac{[H^+]^2}{K_w} = 2 \log [H^+] - \log K_w \quad (9)$$

Y teniendo en cuenta la ecuación (6) y definiendo:

$$pK_w = -\log K_w \quad (10)$$

se tiene:

$$pR = pK_w - 2 pH \quad (11)$$

De donde:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_w - pR) \quad (12)$$

Observando la ecuación (11) se ve que para un determinado valor de pH, el pR es función de la temperatura, ya que pK_w varía con ésta.

Los adversarios del pR han hecho de esta dependencia el principal argumento en contra de la adopción del pR para expresar la reacción de las disoluciones acuosas.

Pero hay una confusión en la interpretación de tal dependencia. Si el pR hubiese sido propuesto para expresar la concentración del ión hidrógeno, es claro que tendrían razón los que tal afirman. Pero lo cierto es que el pR no fué propuesto para eso, sino para otra cosa muy distinta.

Para un determinado pH, el pR (o sea la reacción), depende de la temperatura. Lo cual está muy lejos de ser una objeción al pR.

Observando a su vez la ecuación (12), se ve que para un determinado valor de pR, es decir, para una reacción determinada, el pH es función de la temperatura. Así por ejemplo, la neutralidad, que es una reacción par-

ticular, tiene valor pH = 7 a 25°C y pH = 6 a 100°C.

Para una reacción dada (un valor determinado de pR), el pH depende, pues, de la temperatura.

El pR fué propuesto por primera vez por el Dr. Giribaldo, en el Congreso Sudamericano de Química, celebrado en Buenos Aires en el año 1924.

Su trabajo apareció publicado en las Actas de este Congreso, y luego apareció también en los Anales de la Facultad de Medicina de Montevideo, en los Anales de la Sociedad Española de Física y Química, en el Bulletin de la Société de Chimie Biologique de France y en la Biochemische Zeitschrift, de Berlin.

Con motivo del Segundo Congreso Sudamericano de Química realizado en Montevideo en 1930, el Dr. Giribaldo presentó los siguientes trabajos sobre aplicaciones del pR:

- I. Conceptos modernos sobre acidez y basicidad.
- II. Expresión de la reacción de las disoluciones acuosas.
- III. Los equilibrios ácido-base en nuestra notación.
- IV. Reacción y curvas de disociación de los ácidos en disolución.
- V. Reacción y curvas de disociación de las bases en disolución.
- VI. Reacción y curvas de disociación de los anfóteros en disolución.

Y con motivo del Tercer Congreso Sudamericano de Química realizado en Río de Janeiro en 1937, el Dr. Giribaldo presentó los siguientes trabajos sobre aplicaciones del pR:

- I. Expresión en pR de la reacción de los medios acuosos.
- II. Objeciones formuladas a la expresión de la reacción en pR.
- III. Importancia del punto neutro en la expresión de la reacción.
- IV. El pH, el pR y la temperatura.
- V. Cálculo de la reacción, expresada por pR, de las disoluciones acuosas de los ácidos, bases, sales y anfóteros puros.
- VI. Influencia de la temperatura sobre la reacción de las disoluciones acuosas de los ácidos y de las bases.
- VII. La reacción de las disoluciones acuosas de las sales hidrolizables es independiente de la temperatura.
- VIII. Influencia de la temperatura sobre las curvas de neutralización.
- IX. Influencia de la temperatura sobre el corrimiento de la zona de viraje de los indicadores coloreados.

X. Cálculo de la constante de los indicadores coloreados, a distintas temperaturas.

Por otra parte, yo he presentado en 1942, a la Segunda Reunión de las Sesiones Químicas Rioplatenses, el siguiente trabajo:

El pR en el estudio de las curvas de neutralización y de la acción tope.

Y en 1944, presenté a la Tercera Reunión de dichas Sesiones, el trabajo:

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

Llama la atención que siendo tan extensa la lista de trabajos donde se indican ventajas del pR sobre el pH para expresar la reacción de las disoluciones acuosas, no se haya generalizado su empleo.

Con este motivo me voy a permitir leer lo siguiente, que es parte del discurso leído en la solemne inauguración del Curso Académico de 1927 a 1928 en la Universidad de Compostela, sobre el tema:

"Fundamentos del pH y pR", por el Profesor Doctor Fidel-Enrique Raurich y Sas.

"Voy a intentar daros unas ligeras ideas sobre un punto moderno y de actualidad en España, aunque data de 1909. Voy a hablaros del índice de hidrógeno, de la concentración real de hidrogenión o sea del llamado pH.

Y no he escogido este tema porque sí, al azar, sino con un fin de hispano-americanismo, que creo debemos todos fomentar".

"Quizá pensaréis que mi propósito al hablaros así es desacreditar la notación de Sørensen, pero no hay tal cosa. Mi único deseo es haceros ver los inconvenientes de la notación pH para que comprendáis mejor las ventajas de la notación que al principio llamé pH hispano-americano: me refiero a la notación propuesta por el Profesor D. Giribaldo, de la Universidad de Montevideo, notación de la que voy a hablaros ligeramente.

Esta notación fué dada a conocer en España a finales del año 1924, y a pesar del tiempo transcurrido no se ha tratado de ella ni se ha hecho el menor comentario de la misma, por lo menos que yo sepa. Sólo en la edición de este año del Análisis Cuantitativo del Doctor Casares se cita en una nota de la página 918 la existencia de una notación propuesta por Giribaldo.

Giribaldo, acordándose del origen hispano de su Patria, procuró que España fuese el primer sitio del Viejo Mundo donde se conociese su notación genial y racional al mismo tiempo. Y España, al igual que con tantas otras cosas ha hecho, y por desgracia continúa haciendo, no ha aceptado el ofreci-

miento. Y pudiendo disponer de una innovación científica sumamente lógica y útil con que darse a conocer como nación adelantada, imponiendo a las demás naciones algo científico suyo y muy propio, espera a que el fruto de la inteligencia de sus hijos sea pringado en el extranjero para adquirirlo después como cosa inmejorable, sólo por el "made in England", "made in Germany" o "Fabrication Française", que en el marchamo lleve!

Y en este caso, así está ocurriendo. En Francia, en Alemania y en Inglaterra se preocupan ya de la notación Giribaldo, comentándola y bautizándola con un símbolo que recuerda al pH; llámanla pR.

Cuando con el tiempo, ya no se hable más del pH, porque habrá sido sustituido por el pR, entonces... entonces será el despertar con discursos, conferencias, artículos periodísticos, toda clase en fin, de palabras huecas e inútiles para convencer al orbe entero de que el pR es español! Entonces ya no tendrá remedio y será tarde!

Con el fin de evitar en algo esta vergüenza (por qué no llamarla así), es por lo que he escogido el tema que trato, empezando por las elementales nociones sobre el pH que llevo dichas, para que podamos comprender bien nuestra notación pR, y podamos aplicarla así los países de habla hispana antes que nos la impongan.

Y fijaos que os digo *nuestra notación pR*, es decir, aceptando el nombre con que en el extranjero han bautizado la notación Giribaldo, y acepto el símbolo pR porque tiene para nosotros una significación más propia que la que le da su padrino Kopaczewski".

"Antes de terminar voy a intentar la refutación de la crítica que de la notación Giribaldo ha hecho muy recientemente en la "Biochemische Zeitschrift" un autor de tanta autoridad como es Kolthoff. Poco más de dos páginas de la revista citada ocupa la crítica de Kolthoff. Ello constituye indirectamente una gran alabanza en favor de nuestra notación, ya que las cosas malas no se discuten y mucho menos por autoridades en la materia.

Empieza diciendo que nuestra notación es racional y expresa realmente la acidez o alcalinidad actual o real... Dice luego: "La notación Giribaldo sólo puede producir una perturbación". Conformes: no es la primera vez, en la historia de la Química y de la Física, que una teoría, hipótesis o notación haya perturbado lo existente. Si nuestra notación es racional, como el mismo Kolthoff lo confiese, que venga la perturbación, que no faltarán quienes se presten a rehacer

cuanto se ha hecho y escrito. Estas perturbaciones se presentan raras veces. Esta vez ha sido Hispano-América la perturbadora. Justo es recabar para ella la gloria de sentirse revolucionaria, por primera vez quizá, en este orden de conocimientos".

"Algunos de los que me están escuchando habrán hecho determinaciones del pH. A ellos y a los estudiantes aquí presentes, a quienes interesan estas cuestiones, ya para el momento presente, ya para el día de mañana, me atrevo rogarles dejen de emplear la notación Sørensen para medir la acidez o la alcalinidad, y se familiaricen con nuestra notación de Giribaldo, ruego que me permitan hacerlo por las cuatro razones principales siguientes:

1. Por tener sobre el pH las ventajas de orden científico y práctico que os he ido citando.
2. Por ser una cosa hispana, y con deber, por lo tanto, de adaptarla y darla a conocer a todos los españoles e hispano-americanos.
3. Por ser la forma más apropiada de devolver la atención que con España tuvo el Profesor Giribaldo.
4. Por ser la Universidad de la vetusta Compostela, sede de tantas relaciones hispano-americanas, la primera que, en España, ha alzado la voz en favor de un concepto científico que es fruto de la raza".

Hasta aquí el Dr. Raurich y Sas.

Dice el Dr. B. Varela Fuentes en su libro: "Acidosis y Alcalosis en la Clínica", 2ª Ed. 1941, pág. 29:

"Es decir que el pH constituye una notación exacta para designar la concentración del ión H^+ de una solución, pero cuando este símbolo se aplica para definir la reacción actual de la misma, sería necesario además expresar en cada caso, la temperatura a que se efectuó la medida. En cambio, en la moderna notación de Giribaldo, el pR expresa fielmente la reacción actual de una solución. El pR 0 corresponde al punto neutro a cualquier temperatura; los valores de pR positivos corresponden a la reacción ácida; los valores negativos a la reacción alcalina.

La superioridad de la notación del pR frente a la del pH, cuando se quiere definir la reacción actual de una solución acuosa, es indiscutible. Las pocas objeciones que le han formulado algunos autores, han sido refutadas ampliamente por Giribaldo, no sólo en su aspecto teórico-matemático, sino además con un gran material experimental".

A fin de comprender las ventajas del pR sobre el pH para expresar la reacción de los

medios acuosos, es necesario estudiar los procesos en los que varía la reacción del medio.

Como sería imposible estudiar aquí todos los procesos de este tipo, seleccionaré algunos de ellos.

2. Curvas de neutralización de un ácido fuerte monovalente con una base fuerte monovalente

Se tiene un ácido fuerte HA cuya normalidad es C y se neutraliza con una base fuerte BOH cuya normalidad es B . Se supone que el ácido HA, la base BOH y la sal BA están totalmente disociados.

Supongamos que en determinado momento de la neutralización se está en las siguientes condiciones:

Sobre V mls. de solución de ácido se han agregado v mls. de base. El volumen final será: $V+v$ mls.

La concentración del anión A^- que al principio era C pasó a ser:

$$[A^-] = \frac{V}{V+v} \cdot C \quad (13)$$

Análogamente:

$$[B^+] = \frac{v}{V+v} \cdot B \quad (14)$$

Y dado que la solución es eléctricamente neutra:

$$[B^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (15)$$

Por lo tanto:

$$\frac{v}{V+v} \cdot B + [H^+] = \frac{V}{V+v} \cdot C + [OH^-] \quad (16)$$

Haciendo las transposiciones convenientes, se deduce de la ecuación (16):

$$\frac{v}{V} = \frac{C + [OH^-] - [H^+]}{B + [H^+] - [OH^-]} \quad (17)$$

Al agregar v mls. de base BOH de normalidad B se neutralizan vB equivalentes-miligramo de ácido, y como originalmente habían VC equivalentes-miligramo de ácido, se tiene:

Neutralizar VC equivalentes-miligramo de ácido es neutralizar el 100%.

Neutralizar vB equivalentes-miligramo de ácido es neutralizar el i %

O sea:

$$\frac{VC}{100} = \frac{vB}{i}$$

De donde:

$$i = \frac{v}{V} \cdot \frac{B}{C} \cdot 100 \quad (18)$$

Y por lo tanto:

$$i = \frac{C + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{B + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \cdot \frac{B}{C} \cdot 100 \quad (19)$$

$$i = \frac{C + 10^{\text{pH} - \text{pKw}} - 10^{-\text{pH}}}{B + 10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH} - \text{pKw}}} \cdot \frac{B}{C} \cdot 100 \quad (20)$$

$$i = \frac{C + 10^{-\frac{1}{2}(\text{pR} + \text{pKw})} - 10^{\frac{1}{2}(\text{pR} - \text{pKw})}}{B + 10^{\frac{1}{2}(\text{pR} - \text{pKw})} - 10^{-\frac{1}{2}(\text{pR} + \text{pKw})}} \cdot \frac{B}{C} \cdot 100 \quad (21)$$

mente dan las correspondientes curvas de neutralización.

Como es costumbre tomar por abscisas los valores de i , las gráficas de la figura 1, corresponden a las funciones inversas de las ecuaciones (20) y (21).

Sustituyendo en la ecuación (19) los valores de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ una vez por la expresión correspondiente en función de pH y otra vez en función de pR, se tiene:

Estas funciones representadas gráficamente. Se ha tomado el caso particular de $B = C = 0.1$ y se han construido las gráficas para dos temperaturas diferentes: 25°C y 100°C.

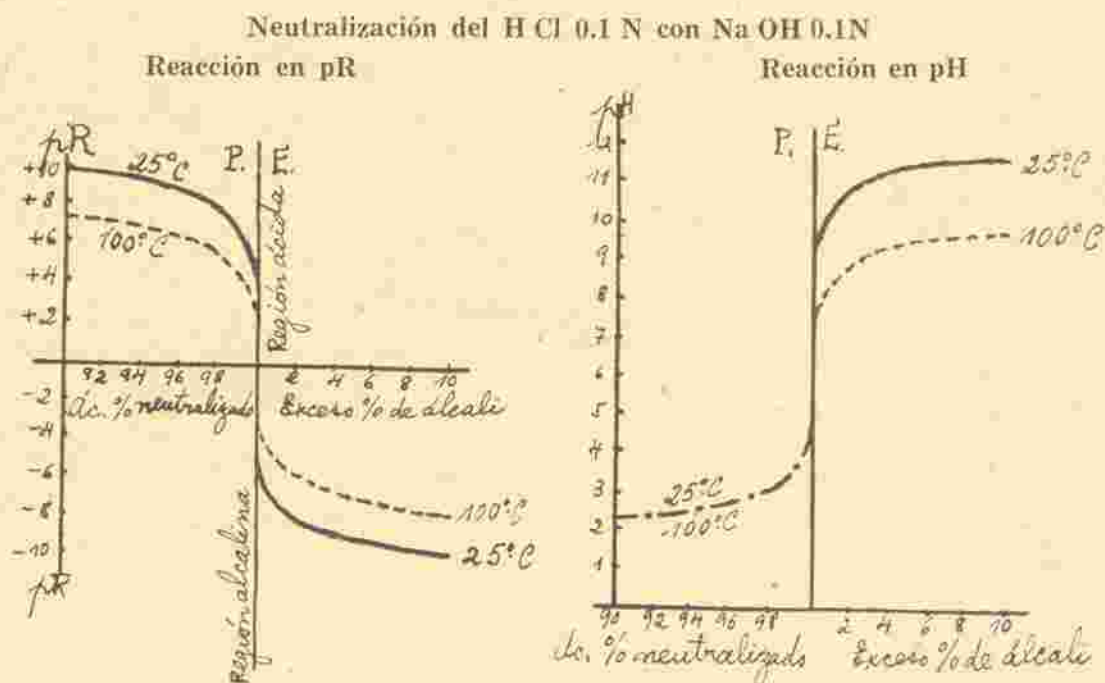


Figura 1

La sola inspección de las gráficas muestra las ventajas del pR sobre el pH para expresar la reacción durante el proceso de la neutralización.

3. Curvas de neutralización de un ácido débil Ha monovalente con una base fuerte monovalente

Se tiene un ácido débil Ha cuya normalidad es C y se neutraliza con una base fuerte BOH cuya normalidad es B . Se supone que la base BOH y la sal Ba están totalmente disociadas.

Supongamos que en determinado momento de la neutralización se está en las siguientes condiciones:

Sobre V mls. de solución de ácido se han agregado v mls. de base.

La concentración total de anión a^- bajo

forma de ión y de ácido sin disociar que al principio era C , pasó a ser:

$$\frac{V}{V+v} \cdot C \quad (21 \text{ bis})$$

El ácido Ha cumple el siguiente equilibrio de disociación electrolítica regido por la ley de acción de masa activa:



A este equilibrio corresponde la constante de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][a^-]}{[\text{Ha}]} \quad (23)$$

Evidentemente se tiene:

$$\frac{V}{V+v} \cdot C = [a^-] + [\text{Ha}] \quad (24)$$

De la ecuación (23) se deduce:

$$[a^-] = K_a \cdot \frac{[Ha]}{[H^+]} = \frac{K_a}{\frac{[H^+]}{[Ha]}} \quad (24 \text{ bis})$$

Y multiplicando el numerador de este quebrado por el primer miembro de la igualdad (24), y el denominador por el segundo miembro, se tiene:

$$[a^-] = \frac{K_a \cdot \frac{V}{V+v} \cdot C}{\frac{[H^+]}{[Ha]} \cdot ([a^-] + [Ha])} = \frac{VC}{V+v} \cdot \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \quad (25)$$

A más se tiene:

$$[B^+] = \frac{v}{V+v} \cdot B \quad (14)$$

Y dado que la solución es eléctricamente neutra:

$$[B^+] + [H^+] = [a^-] + [OH^-] \quad (26)$$

Por lo tanto:

$$\frac{v}{V+v} \cdot B + [H^+] = \frac{VC}{V+v} \cdot \frac{K_a}{K_a + [H^+]} + [OH^-] \quad (27)$$

Haciendo las transposiciones convenientes, se deduce de la ecuación (27):

Y como:

$$\frac{v}{V} = \frac{\frac{K_a}{K_a + [H^+]} \cdot C + [OH^-] - [H^+]}{B + [H^+] - [OH^-]} \quad (28)$$

$$i = \frac{v}{V} \cdot \frac{B}{C} \cdot 100 \quad (18)$$

Se tiene:

$$i = \frac{\frac{K_a}{K_a + [H^+]} \cdot C + [OH^-] - [H^+]}{B + [H^+] - [OH^-]} \cdot \frac{B}{C} \cdot 100 \quad (29)$$

De donde:

$$i = \frac{\frac{K_a}{K_a + 10^{-pH}} \cdot C + 10^{pH - pK_w} - 10^{-pH}}{B + 10^{-pH} - 10^{pH - pK_w}} \cdot \frac{B}{C} \cdot 100 \quad (30)$$

$$i = \frac{\frac{K_a}{K_a + 10^{\frac{1}{2}(pR - pK_w)}} \cdot C + 10^{-\frac{1}{2}(pR + pK_w)} - 10^{\frac{1}{2}(pR - pK_w)}}{B + 10^{\frac{1}{2}(pR - pK_w)} - 10^{-\frac{1}{2}(pR + pK_w)}} \cdot \frac{B}{C} \cdot 100 \quad (31)$$

Neutralización del ácido acético 0.1 N con NaOH 0.1 N
Reacción en pR Reacción en pH

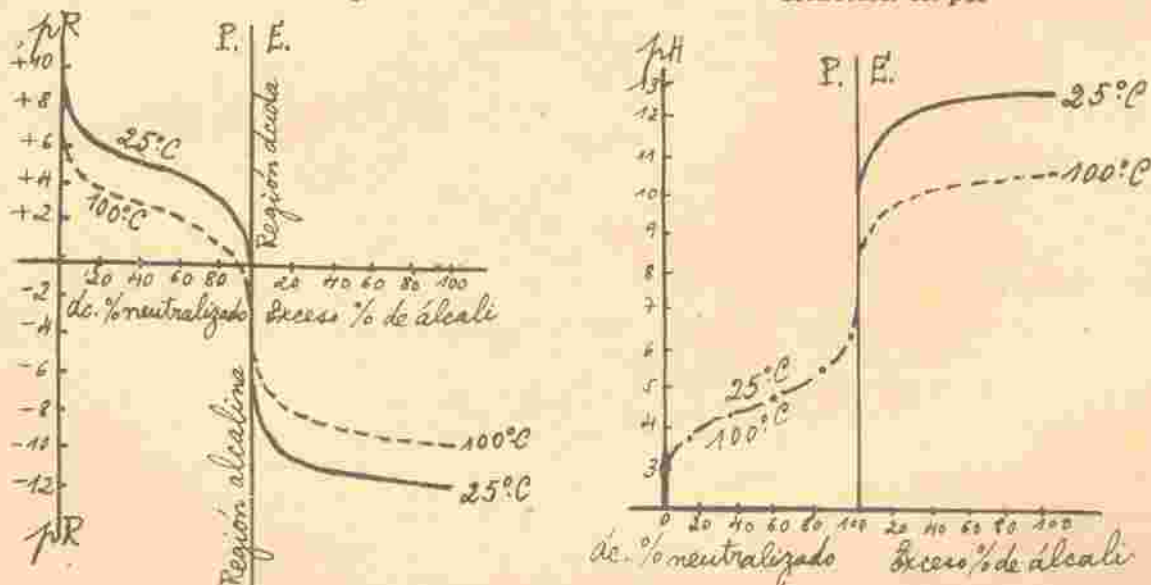


Figura 2

Se ha tomado el caso particular de $B = C = 0.1$ y se han construido las gráficas para dos temperaturas diferentes; 25°C y 100°C .

Al igual que en el caso anterior, sólo con ver las gráficas se aprecia la ventaja de expresar la reacción por su medida cuantitativa, el pR, durante el proceso de la neutralización.

4. Reacción de una sal neutra formada por un componente débil y otro fuerte

a) Sea una sal Ba de concentración C formada por un ácido débil Ha y una base fuerte BOH.

Se supone que la sal y la base fuerte están totalmente disociadas.

Se tienen las siguientes igualdades:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{a}^-]}{[\text{Ha}]} \quad (23)$$

$$C = [\text{a}^-] + [\text{Ha}] \quad (32)$$

De las ecuaciones (23) y (32) se deduce:

$$[\text{a}^-] = K_a \cdot \frac{[\text{Ha}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{K_a C}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (33)$$

Como la solución es eléctricamente neutra se tiene:

$$[\text{B}^+] + [\text{H}^+] = [\text{a}^-] + [\text{OH}^-] \quad (26)$$

Por lo tanto:

$$[\text{B}^+] + [\text{H}^+] = \frac{K_a C}{K_a + [\text{H}^+]} + [\text{OH}^-] \quad (34)$$

Pero como la sal y la base están totalmente disociadas:

$$[\text{B}^+] = C \quad (35)$$

De donde:

$$C + [\text{H}^+] = \frac{K_a C}{K_a + [\text{H}^+]} + [\text{OH}^-] \quad (36)$$

De donde:

$$[\text{H}^+]^3 + (C + K_a) [\text{H}^+]^2 - K_a [\text{H}^+] - K_a K_w = 0 \quad (37)$$

Como primera aproximación pueden desprejarse los términos $[\text{H}^+]^3$ y $K_a [\text{H}^+]$ de donde:

$$(C + K_a) [\text{H}^+]^2 - K_a K_w = 0$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C + K_a}} \quad (38)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_a + \text{p}K_w - \text{p}(C + K_a)] \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \text{pR} &= \text{p}K_w - 2\text{pH} \\ &= \text{p}K_w - \text{p}K_a - K_w + \text{p}(C + K_a) \\ &= \text{p}(C + K_a) - \text{p}K_a \end{aligned} \quad (40)$$

b) Sea una sal Ab de concentración C formada por una base débil boH y un ácido fuerte HA.

REACCION EN EL PUNTO DE EQUIVALENCIA. — NEUTRALIZACION DE ACIDO O BASE DEBIL CON BASE O ACIDO FUERTE

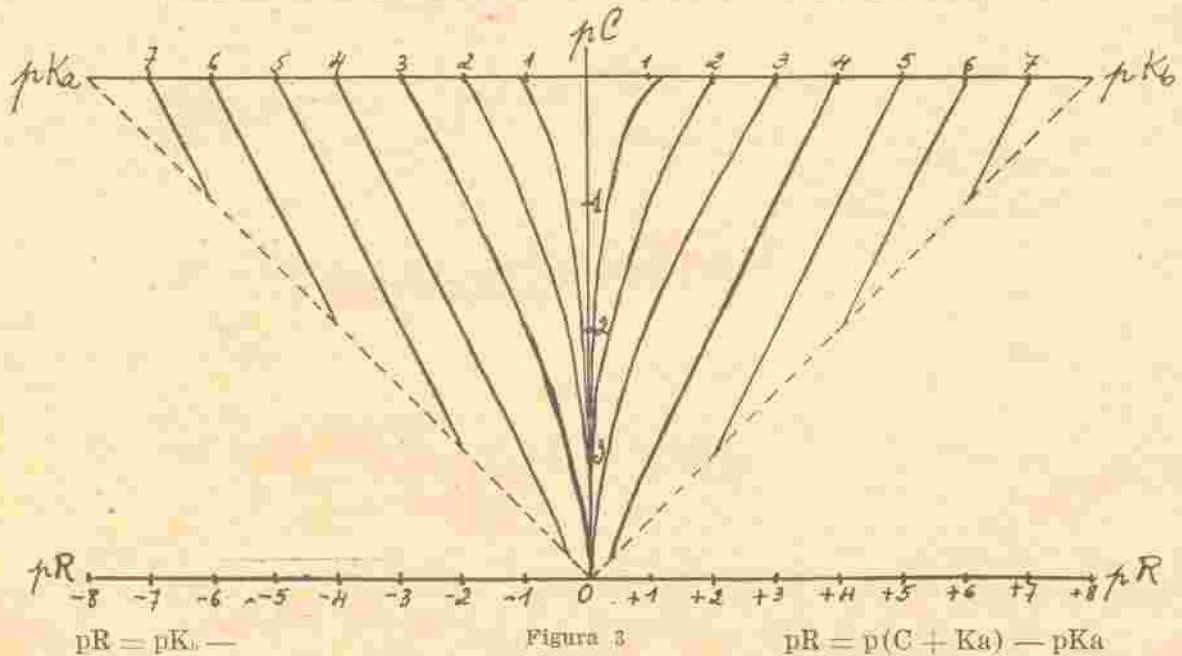


Figura 3

Análogamente al caso anterior se tiene:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{pK}_w + \text{p}(c + \text{K}_b) - \text{pK}_b] \quad (41)$$

$$\text{pR} = \text{pK}_b - \text{p}(c + \text{K}_b) \quad (42)$$

Observando las ecuaciones (39) y (40) o las ecuaciones (41) y (42), se ve que la reacción de una sal formada por un componente débil y otro fuerte, es independiente de la temperatura.

Para una sal determinada la reacción, o sea el pR, sólo es función de la concentración de la sal. En cambio el pH depende de dos variables: la concentración de la sal y la temperatura.

Véase bien: el pH, en este caso, depende de la temperatura; en cambio el pR es independiente.

La gráfica 3, a doble entrada sirve para hallar la reacción de una sal del tipo que estamos estudiando. Por ejemplo, si se trata de una sal formada por un ácido débil y una base fuerte donde:

$$\text{pK}_a = 4 \quad \text{y} \quad \text{pC} = 2$$

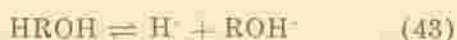
se tiene: $\text{pR} = -2$.

Esta gráfica es independiente de la temperatura.

Si la misma gráfica quiere hacerse en función del pH debe construirse una gráfica para cada temperatura.

5. Reacción de un anfólito en el punto isoelectrico

Sea el anfólito HROH que cumple los siguientes equilibrios de disociación electro-lítica regidos por la ley de acción de masa activa:



$$\text{K}_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ROH}^-]}{[\text{HROH}]} \quad (45)$$

$$\text{K}_b = \frac{[\text{HR}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HROH}]} \quad (46)$$

De las ecuaciones (45) y (46) se deduce respectivamente:

$$[\text{H}^+] = \text{K}_a \cdot \frac{[\text{HROH}]}{[\text{ROH}^-]} \quad (47)$$

$$[\text{OH}^-] = \text{K}_b \cdot \frac{[\text{HROH}]}{[\text{HR}^+]} \quad (48)$$

Dividiendo miembro a miembro:

$$\text{R} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{\text{K}_a}{\text{K}_b} \cdot \frac{[\text{HR}^+]}{[\text{ROH}^-]} \quad (49)$$

En el punto isoelectrico:

$$[\text{HR}^+]_i = [\text{ROH}^-]_i \quad (50)$$

$$\text{R}_i = \frac{\text{K}_a}{\text{K}_b} \quad (51)$$

$$\text{pR}_i = \text{pK}_a - \text{pK}_b \quad (52)$$

Y de acuerdo con la ecuación (12):

$$\text{pH}_i = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_b - \text{pK}_w) \quad (53)$$

Como se ve por las ecuaciones (52) y (53) la reacción de un anfólito en el punto isoelectrico es independiente de la temperatura; en cambio, el pH de ese punto depende de la temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- (1) FRIEDENTHAL (H.). — Z. f. Elektrochem., 10, 114 (1904).
- (2) SÖRENSEN (S. P. L.). — Compt. rend. Lab. Carlsberg, 8, 28 (1909).
- (3) GIRIBALDO (D.). — Primer Congreso Sudamericano de Química, Buenos Aires. — Actas y trabajos, 2, 189, (1924).
- (4) GIRIBALDO (D.). — Anales de la Facultad de Química y Farmacia de Montevideo, 1, 3 (1931).
- (5) KOLTHOFF (I. M.). — Indicators, 4, (1926), New York: John Wiley y Furman (N. H.).
- (6) KOLTHOFF (I. M.). — Der Ausdruck für die Reaktion von wässrigen Lösungen. Biochemische Zeitschrift, Band 169, 496 (1926).
- (7) GIRIBALDO (D.). — Contribución Uruguaya al Tercer Congreso Sudamericano de Química, Primera parte, 1, 7, 11 y 15 (1937).
- (8) CLARK (W. M.). — The Determination of Hydrogen Ions, 3ª Ed., 38, (1928). Baltimore: The Williams & Wilkins Company.
- (9) GIRIBALDO (D.). — Segundo Congreso Sudamericano de Química, Montevideo, 1936.
- (10) VARELA FUENTES (B.). — Acidosis y Alcalosis en la Clínica, 2ª Ed. 29 (1941).
- (11) RODRIGUEZ RÉGULI (J.). — Anales de la Asociación de Química y Farmacia del Uruguay, 47, 139 (1945).
- (12) CLARK (W. M.). — Obra cit., 535.