

IV. El pH, el pR y la temperatura

Por el Dr. DOMINGO GIRIBALDO

DIRECTOR DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA Y
PROFESOR DE ELECTROQUÍMICA DE LA MISMA FACULTAD

Al expresar la reacción en pH exclusivamente, prescindiendo del pOH y de todo factor extraño, se admite que se gana en simplicidad y en comodidad en el estudio de los equilibrios ácido-base, porque, se dice, la reacción resulta en esta forma una función continua de la concentración del ión hidrógeno, desapareciendo la distinción entre acidez y alcalinidad, y es independiente de la temperatura. Pero tales ventajas son ilusorias, porque al expresar la reacción de las disoluciones alcalinas en pH, éste se calcula sobre la base del pOH y de la constante de ionización del agua, vale decir, en tales casos el pH cae bajo la dependencia de la temperatura.

La verdadera reacción de un medio acuoso no depende sólo de la concentración del ión hidrógeno, sino también de la concentración del ión hidróxilo. Si el producto de estas dos concentraciones fuese una constante independiente de la temperatura y de la composición del medio acuoso, bastaría con el pH, o con el pOH, para expresar correctamente la verdadera reacción. Pero como no sucede así, la reacción que corresponde a cada valor de pH depende de la temperatura y, en menor grado, de la composición de la disolución.

Expresada en pH, la reacción de los medios acuosos varía de un modo continuo desde los valores negativos correspondientes a las disoluciones concentradas de los ácidos fuertes, hasta los valores positivos correspondientes a las disoluciones concentradas de las bases fuertes. De modo que según este modo de expresar la reacción, la acidez de un medio es tanto mayor cuanto menor es su pH. Pero esta consecuencia no es siempre cierta, pues está condicionada a la temperatura. Para que no haya error en el enunciado de este principio, es necesario agregar: "a una

temperatura dada", porque la reacción correspondiente a un pH determinado depende de la temperatura. Así, por ejemplo, el $\text{pH} = 6$ puede corresponder a la misma reacción que el $\text{pH} = 7$, si el primero ha sido determinado a la temperatura de 100° y el segundo, a la temperatura de 22° . Tal es lo que sucede con el agua pura. A juzgar por su pH, el agua se haría ácida con el aumento de la temperatura; pero en realidad su reacción no cambia, porque el aumento de la concentración del ión hidrógeno provocado por la elevación de la temperatura, va acompañado de un aumento equivalente de la concentración del ión hidróxilo, lo que hace que no se modifique la relación entre las dos concentraciones, relación que da la verdadera reacción del medio.

La reacción de las disoluciones acuosas de las sales hidrolizables puras estequiométricamente neutras, aumenta en el sentido de la acidez o de la alcalinidad con la elevación de la temperatura si nos atenemos sólo a sus respectivos pH y pOH, y, sin embargo, la temperatura no modifica la reacción de dichas sales, contrariamente a lo que indican las modificaciones que sufren los correspondientes valores de pH y pOH.

Las fallas del pH se agravan cuando se expresa con él la reacción de los medios acuosos alcalinos. La función alcalina depende de la concentración del ión hidróxilo y es, por lo tanto, mediante la expresión de esta concentración que se tiene una idea directa de la fuerza de una disolución alcalina. Pero como esta concentración está ligada a la del ión hidrógeno por una relación constante a una temperatura dada, se la puede expresar indirectamente en función de la de este último ión, es decir, en pH, haciendo intervenir la constante de ionización del agua, dado que se tiene

$$\text{pH} = K_w - \text{pOH}$$

Por esta relación se ve que los cambios de valor sufridos por la constante de ionización del agua bajo la influencia de la temperatura o por otras causas, repercuten sobre el valor de pH, dado que el valor de pOH de las disoluciones alcalinas es por lo general prácticamente insensible a las variaciones de la temperatura. A la tempe-

temperatura de 100° el pH de una disolución alcalina es dos unidades menor, aproximadamente, que a la temperatura ambiente.

Si nos atenemos a la expresión continua de la reacción que nos da el pH, prescindiendo de la separación entre acidez y basicidad y, por lo tanto, del concepto de neutralidad, tenemos que admitir necesariamente una diferencia fundamental en la acción de la temperatura sobre las disoluciones, según que éstas tengan un pH menor o mayor que 7. Pero en realidad no existe tal diferencia, porque la temperatura modifica en la misma forma la verdadera reacción de los medios acuosos, cualquiera que sea su pH. Lo que pasa es que toda expresión de la reacción de un medio acuoso requiere necesariamente la intervención del punto neutro, vale decir, la distinción entre reacción ácida y reacción alcalina.

Si en lugar de representar en pH la reacción de las disoluciones alcalinas se la representa en pOH, como debería hacerse para ponerse en las mismas condiciones que al representar en pH la reacción de las disoluciones ácidas, entonces se tiene para ella también un valor constante de pOH, lo que quiere decir que la temperatura no modifica la reacción de las disoluciones alcalinas, cuando esta reacción se expresa según el mismo principio aplicado a las disoluciones ácidas.

El pH de las disoluciones patrones varía muy poco, por lo general, con la temperatura, excepto el de las disoluciones alcalinas, que cambia, al contrario, muy apreciablemente con la temperatura. Esta diferencia en el comportamiento de ambas clases de disoluciones patrones se debe sencillamente a dicha inadaptabilidad del pH para expresar la reacción de las disoluciones alcalinas.

La temperatura no modifica sensiblemente la concentración del ión hidrógeno de las disoluciones de los ácidos, ni la concentración del ión hidróxilo de las disoluciones de las bases, y es por este motivo que el pH de los primeros y el pOH de las segundas permanecen constantes al variar la temperatura, lo que conduce a la conclusión errónea de que la temperatura no modifica la reacción de esas disoluciones. Pero en realidad la verdadera reacción, la que tiene por base el punto neutro, tiene que modificarse al pasar de la temperatura de 22.° a la temperatura de 100.°, por ejemplo, dado que el punto neutro corresponde

a un $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ a 22.0° y a un $\text{pH} = \text{pOH} = 6$ a 100.0°

Se comete, por lo tanto, un error de confusión cuando se afirma que el pH es independiente de la temperatura y que el pR no lo es. Si bien esto es cierto cuando sólo se considera el valor de la concentración del ión hidrógeno correspondiente a los dos símbolos, no lo es cuando se expresa con ellos la reacción de un medio acuoso. En este significado, los dos símbolos tienen la misma dependencia de la temperatura, con la diferencia en favor del pR, de que el conocimiento de ésta sólo es necesario para calcular el valor del pR correspondiente a un valor dado de la concentración del ión hidrógeno, por lo que una vez calculado este valor huelga la indicación de la temperatura; mientras que cuando se expresa la reacción en pH es necesario acompañar su valor de la indicación de la temperatura a que ha sido obtenido, para que se pueda saber en todo momento la verdadera reacción a que corresponde.

A cada valor de pH le corresponde un solo y único valor de la concentración del ión hidrógeno, cualquiera que sea la temperatura; pero pueden corresponderle, en cambio, distintos valores de la reacción, según la temperatura. Y, al revés, a cada valor de pR le pueden corresponder distintos valores de la concentración del ión hidrógeno, según la temperatura; pero no puede corresponderle más que un solo y único valor de la reacción, cualquiera que sea la temperatura.

La variabilidad con la temperatura del valor de pR correspondiente a un valor dado de la concentración del ión hidrógeno, lejos de ser, pues, un argumento en contra de este símbolo, constituye una de sus principales ventajas, porque traduce numéricamente la variación que sufre la verdadera reacción de una disolución cuya concentración en ión hidrógeno permanece constante, con el cambio de la temperatura.

El cálculo del pR exige el conocimiento del valor de la constante de ionización del agua correspondiente a cada temperatura y a cada medio acuoso. Esta constante varía con la temperatura y con la composición del medio acuoso; pero para los casos ordinarios es suficiente tener sólo en cuenta la variación debida a los cambios de la temperatura, porque la debida a la variación de la composición del medio es relativamente pequeña.

Se arguye en contra del pR el hecho de que se hallen distintos valores en la literatura científica para dicha constante correspondiente a una misma temperatura, lo que puede conducir a confusiones según las preferencias de los que calculen el pR correspondiente a un mismo valor de la concentración del ión hidrógeno. Pero este inconveniente no es sólo propio del pR, sino de todos los valores dependientes de constantes cuya determinación está sujeta a errores. Para evitarlo basta hacer lo que se acostumbra en estos casos, es decir, basta oficializar una tabla de valores de K_w a distintas temperaturas.

La dependencia en que se halla la reacción de la temperatura se pone claramente en evidencia cuando se la expresa en pR. Los ejemplos que siguen, referentes a las disoluciones decinormales de ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, ácido acético y amoníaco, muestran las ventajas del pR sobre el pH.

Ácido clorhídrico 0.1 N

$$\begin{aligned} \text{a } 22^\circ \text{ pH} &= 1.0 & \text{pOH} &= 13.0 & \text{pR} &= + 12,0 \\ \text{a } 100^\circ \text{ pH} &= 1.0 & \text{pOH} &= 11.0 & \text{pR} &= + 10,0 \end{aligned}$$

Hidróxido de sodio 0.1 N

$$\begin{aligned} \text{a } 22^\circ \text{ pH} &= 13.0 & \text{pOH} &= 1.0 & \text{pR} &= - 12,0 \\ \text{a } 100^\circ \text{ pH} &= 11.0 & \text{pOH} &= 1.0 & \text{pR} &= - 10,0 \end{aligned}$$

Ácido acético 0.1 N

$$\begin{aligned} \text{a } 22^\circ \text{ pH} &= 2.86 & \text{pOH} &= 11.14 & \text{pR} &= + 8,28 \\ \text{a } 100^\circ \text{ pH} &= 2.86 & \text{pOH} &= 9.14 & \text{pR} &= + 6,28 \end{aligned}$$

Amoníaco 0.1 N

$$\begin{aligned} \text{a } 22^\circ \text{ pH} &= 11.14 & \text{pOH} &= 2.86 & \text{pR} &= - 8,28 \\ \text{a } 100^\circ \text{ pH} &= 9.14 & \text{pOH} &= 2.86 & \text{pR} &= - 6,28 \end{aligned}$$

Véanse las expresiones que dan la reacción en pH y en pR de las disoluciones de las distintas clases de ácidos y bases.

Ácidos fuertes :

$$\text{pH} = \text{pe} \quad \text{y} \quad \text{pR} = \text{pK}_w - 2 \text{pe}$$

Bases fuertes

$$pH = pK_w - p_e \quad y \quad pR = 2 p_e - pK_w$$

Ácidos débiles

$$pH = \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} p_e$$

$$pR = pK_w - pK_a - p_e$$

Bases débiles

$$pH = pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} p_e$$

$$pR = pK_b - pK_w + p_e$$

He aquí, para concluir, lo que pasa con la reacción de las disoluciones tope patrones de pH. Tomaremos como ejemplo las mezclas de Sørensen que tienen por base la disolución de glicocola + cloruro de sodio 0.1N y las disoluciones de ácido clorhídrico y de hidróxido de sodio decinormales. La mezcla de volúmenes iguales de la primera y del ácido clorhídrico decinormal, da una disolución tope de $pH = 1.93$, valor que no varía sensiblemente con la temperatura, y la mezcla de volúmenes iguales de la primera con el hidróxido de sodio decinormal, da una disolución tope cuyo pH varía con la temperatura. La expresión de la reacción de estas disoluciones en pR, pone en evidencia que, contrariamente a lo que indica el pH, la temperatura modifica en la misma forma la verdadera reacción de ambas disoluciones. Se tiene, en efecto:

Temperatura	t	20°	37°	70°
Constante del agua	pK_w	14.07	13.51	12.68
Mezcla ácida	pH	1.93	1.93	1.93
» »	pR	+10.21	+9.65	+8.82
Mezcla alcalina	pH	11.25	10.78	9.87
» »	pR	-8.43	-8.05	-7.06