

# TRABAJOS CIENTIFICOS

## 1. Sección Físico - Química

### I. Expresión en pR de la reacción de los medios acuosos

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

El pH expresa, bajo una forma especial, muy ventajosa en determinados casos, la concentración del ión hidrógeno, y en esta aceptación el pH cuenta, sin excepción alguna, con la aprobación de todos los investigadores. Pero también se emplea el pH, de acuerdo con la proposición de Friedenthal, basada en el equilibrio de ionización del agua, para expresar la reacción de las disoluciones acuosas. Para justificar este modo de proceder se trae a colación, entre otros argumentos, el ejemplo de lo que se hace con la expresión de algunos fenómenos físicos. De la misma manera, se dice, que en la expresión de las temperaturas se puede prescindir de las palabras calor y frío y hablar sólo de calor en la escala de la temperatura absoluta, debe comprenderse por reacción actual de una disolución, únicamente su concentración en hidrogeniones. Se comete, a mi juicio, un grave error al asimilar la expresión del calor de un cuerpo mediante la temperatura, a la expresión de la reacción de una disolución mediante la concentración del hidrogenión. La reacción de un líquido varía, es cierto, con la concentración del hidrogenión, como el calor de un cuerpo varía con la temperatura; pero el calor de un cuerpo aumenta proporcionalmente a su temperatura, desde el valor cero, sin que la cantidad de calor acumulada cambie de signo o de naturaleza en momento alguno; mientras que la reacción de un líquido no

varía proporcionalmente a la concentración del hidrogenión. Se tiene, en primer lugar, que la reacción de una disolución no es nula cuando la concentración en hidrogeniones es prácticamente igual a cero, sino que, al contrario, es *extremadamente alcalina*. Luego se tiene, en segundo lugar, que desde el valor cero hasta un determinado valor, que depende de la temperatura, la reacción es alcalina, y que la fuerza de esta alcalinidad disminuye cuando la concentración de los hidrogeniones aumenta. Después se tiene, en tercer lugar, que la reacción se anula para un determinado valor de la concentración de los hidrogeniones. El conocimiento del valor que corresponde a la anulación de toda reacción ácida o alcalina de una disolución tiene, desde el punto de vista que nos ocupa, grandísima importancia, por ser el punto a partir del cual se hace ácida o alcalina, según sean los hidrogeniones o los hidroxiliones los que predominen.

Sólo cuando la disolución se hace ácida, una vez pasado el punto neutro, es que la concentración del hidrogenión representa una expresión clara y correcta de la verdadera reacción.

De acuerdo con la teoría moderna de la acidez y de la basicidad, lo que da la verdadera reacción actual de las disoluciones no es en realidad la concentración del ión ácido aisladamente, sino la relación entre la concentración de éste y la del ión básico. Concretándonos a las disoluciones acuosas, su reacción actual viene dada, según este nuevo modo de ver, por la relación entre la concentración del ión hidrógeno o, lo que es lo mismo, de su equivalente el ión oxonio, y la concentración del ión hidróxilo. Cuando esta relación es igual a la unidad, la reacción es neutra; cuando es mayor que la unidad, la reacción es ácida, y cuando es menor que la unidad, la reacción es alcalina. Representando por R esta relación se tiene:

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} \quad (1)$$

Se podrían expresar estas relaciones por los valores numéricos de los respectivos cocientes; pero ello obligaría a emplear números con muchas cifras, muy incómodos de manejar. Es preferible expresarlas mediante los logaritmos



de los valores numéricos, con lo que se evita, como en la notación de Sörensen, el engorro de los números con muchas cifras.

Yo había propuesto (1) el símbolo  $l_r$  para representar esta relación logarítmica; pero luego, atendiendo las muy atinadas indicaciones de W. Kopaczewski (2) y de Raurich y Sas (3), he adoptado el símbolo  $pR$ , que tiene la ventaja de prestarse mejor a las escrituras manuscrita e impresa y de facilitar, por su semejanza con el  $pH$ , la retención de su verdadero significado. Se tiene pues:

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

Esta relación se obtiene fácilmente partiendo de los valores de la concentración de los hidrogeniones y del valor de la constante de disociación del agua,  $K_w$ , correspondiente a la temperatura de la experiencia. Se tiene, en efecto:

$$pR = \log [H^+] - \log [OH^-]$$

pero

$$\log [OH^-] = \log K_w - \log [H^+]$$

de donde:

$$pR = \log [H^+] - (\log K_w - \log [H^+])$$

es decir:

$$pR = 2 \log [H^+] - \log K_w \quad (3)$$

(1) Gribaldo (D.): *Biochim. Z.* **163**, 8 (1925).

(2) Kopaczewski (W): *Les Ions d'Hydrogène*, París, 1926 (pág. 55).

(3) Raurich y Sas (F. E.): *Discurso Académico*, Universidad de Santiago, España, 1927.

El valor de pR puede ser positivo, nulo o negativo. Los valores positivos son característicos de la acidez; los negativos, de la alcalinidad, y el valor nulo es característico de la neutralidad.

$$pR = + (\text{acidez}); pR = 0 (\text{neutralidad}); pR = - (\text{alcalinidad})$$

El signo de la relación indica, pues, con toda claridad, si se trata de una solución ácida, neutra o alcalina.

De la (3) se saca para el valor de la concentración del ión hidrógeno:

$$[H^+] = 10^{\frac{pR + \log K_w}{2}} \quad (4)$$

Y haciendo  $K_w = 10^{-14}$ , lo que sucede a la temperatura de 22.° aproximadamente, se tiene:

$$[H^+] = 10^{\frac{pR - 14}{2}}$$

En la tabla I figuran los valores de la constante aparente de disociación del agua correspondientes a distintas temperaturas, entre 0.° y 200.° C.

Los datos de esta tabla fueron calculados por Thiel (1) sobre la base de las constantes que aparecen en la quinta edición de las Tablas de Landolt y Börstein y el primer suplemento de la misma obra.

He aquí las equivalencias fundamentales que existen entre las distintas formas de expresión de la reacción.

De las ecuaciones:

$$K_w = [H^+] [OH^-] \quad y \quad pH = -\log [H^+]$$

(1) Thiel (A): Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker 35-40. Edition, Berlin 1929.

$$R = \frac{[H^+]}{[OH^-]} \quad \text{y} \quad pR = \log \frac{[H^+]}{[OH^-]}$$

$$pR = 2 \log [H^+] - \log K_w$$

se saca:

$$R = \frac{[H^+]^2}{K_w} = \frac{K_w}{[OH^-]^2} \quad (5)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w R} \quad (6)$$

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

$$pR = pK_w - 2 pH \quad (8)$$

$$pH = \frac{pK_w - pR}{2} \quad (9)$$

La acidez de una disolución acuosa crece con el aumento de la concentración del ión hidrógeno. Es interesante conocer cómo varían los valores de R y de pR con el incremento de dicha concentración.

Derivando la expresión (5) respecto de  $[H^+]$  se tiene, a la temperatura en que el valor de  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ :

$$\frac{dR}{d[H^+]} = 2 \times 10^{14} \times [H^+] \quad (10)$$

y derivando la (3) se tiene:

$$\frac{dpR}{d[H^+]} = \frac{2 \times 0.43429}{[H^+]} \quad (11)$$

De estas dos expresiones resulta que la razón del aumento de la reacción expresada en R, por la unidad de incremento de la concentración de ión hidrógeno, es proporcional a esta concentración, y que la razón del aumento de la reacción expresada en pR, es, al contrario, inversamente proporcional a la concentración del ión hidrógeno.

Tabla I

**Constante aparente de disociación del agua a distintas temperaturas**

t	$K_w \times 10^{14}$	pK <sub>w</sub>	pH	t	$K_w \times 10^{14}$	pK <sub>w</sub>	pH
0°	0.13	14.88	7.44	32°	2.19	13.66	6.83
5°	0.21	14.68	7.34	33°	2.35	13.63	6.82
10°	0.36	14.45	7.23	34°	2.51	13.60	6.80
15°	0.58	14.24	7.12	35°	2.71	13.57	6.79
16°	0.63	14.20	7.10	36°	2.92	13.54	6.77
17°	0.68	14.17	7.08	37°	3.13	13.51	6.75
18°	0.74	14.13	7.06	38°	3.35	13.48	6.74
19°	0.79	14.10	7.05	39°	3.59	13.45	6.72
20°	0.86	14.07	7.03	40°	3.80	13.42	6.71
21°	0.93	14.03	7.02	50°	5.6	13.25	6.63
22°	1.00	14.00	7.00	60°	12.6	12.90	6.45
23°	1.10	13.96	6.98	70°	21	12.68	6.34
24°	1.19	13.93	6.96	80°	34	12.47	6.24
25°	1.27	13.90	6.95	90°	52	12.28	6.14
26°	1.38	13.86	6.93	100°	74	12.13	6.07
27°	1.50	13.83	6.91	120°	125	11.90	5.95
28°	1.62	13.79	6.90	140°	180	11.75	5.88
29°	1.76	13.76	6.88	160°	250	11.60	5.80
30°	1.89	13.73	6.86	180°	320	11.50	5.75
31°	2.04	13.69	6.85	200°	400	11.40	5.70