

Tema 6. Equilibrios ácido-base.**Grupo B. Curso 2024/25****Contenidos**

Definiciones de ácidos y bases.

La autoionización del agua: escala de pH.

Fuerza de los ácidos y de las bases: constantes de equilibrio.

Cálculo del pH y de las concentraciones en el equilibrio de todas las especies.

Hidrólisis.

Disoluciones amortiguadoras.

Apéndice I. Resolución de problemas de equilibrio

Apéndice II. Resolución de la ecuación de pH

Apéndice III. Resolución simplificando el balance de cargas.

1.- Definiciones de ácidos y bases.

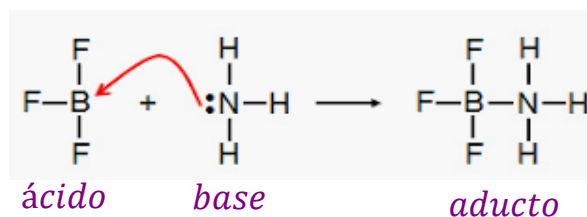
El equilibrio ácido-base interviene en un gran número de procesos y juegan un papel importante tanto en la industria química y como en la vida diaria. Así, el ácido sulfúrico y el hidróxido sódico están entre los productos químicos más utilizados y el pH es un concepto importante en procesos biológicos, el medioambiente y los alimentos. Aunque muchas sustancias han sido clasificadas como ácidos o bases, las definiciones han variado a lo largo del tiempo conforme mejoraban los conocimientos químicos. En la Tabla 1 se muestra una evolución histórica breve de estos conceptos.

Tabla 1. Evolución histórica esquemática de los conceptos ácido y base.

Fundamento	Concepto
Propiedades	Boyle (1680): Ácidos: amargos, viran al rojo el colorante tornasol. Bases: untuosas al tacto, viran al azul el colorante tornasol
Composición	Ácidos son sustancias que: - Lavoisier (1787): Contienen O; - Davy (1815): Contienen H - Liebig (1838): Contiene H desplazable por un metal
Comportamiento químico	Arrhenius (1887): Ácidos producen H^+ , bases producen OH^- Bronsted-Lowry (1923): Ácidos ceden H^+ , bases aceptan H^+ Lewis (1923): Ácidos aceptan pares e^- , bases ceden pares e^- Usanovich (1939): Ácidos ceden cationes, aceptan aniones o e^- . Bases aceptan cationes, ceden aniones o e^-

Cada definición puede ser útil en una situación en particular, por ejemplo, la definición de Brønsted-Lowry es adecuada para estudiar las reacciones de transferencia de protones y la **definición de Lewis** permite explicar interacciones descritas por la teoría de orbitales moleculares frontera que indica que los orbitales ocupados (HOMO) de una molécula y los

orbitales desocupados de la otra (LUMO) interactúan entre sí. De forma que un ácido de Lewis con orbitales desocupados es electrófilo y puede aceptar un par de electrones solitario del orbital ocupado de una base que es nucleófila:

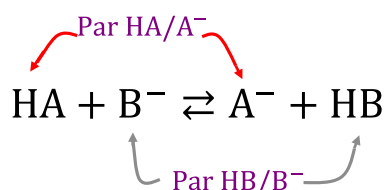


La definición de Lewis incluye a los ácidos y bases de Brønsted-Lowry y a la formación de compuestos de coordinación.

En este tema nos ocuparemos de estudiar las reacciones de transferencia de protones y, para ello, es más adecuado utilizar **la definición de Bronsted y Lowry** que puede enunciarse de la siguiente forma:

"un ácido es una especie capaz de ceder protones y una base una especie capaz de aceptarlos"

Esta definición permite introducir el concepto de par ácido-base y explicar la función destacada del disolvente en estas reacciones. El concepto de **par ácido-base conjugados** surge de la propia definición de Bronsted-Lowry pues una sustancia que cede un protón se transforma en otra capaz de aceptarlo, así en los equilibrios de transferencia de protones deben intervenir dos pares ácido-base el ácido de un par cede el protón y la base del otro lo acepta:



En esta reacción A^- es la base conjugada del ácido HA y forma el par ácido base conjugado HA/A^- . De igual forma HB es el ácido conjugado de la base B^- y forman el par HB/B^- .

Finalmente, debe indicarse que el equilibrio ácido-base se establece intercambiando protones ionizables, muchas especies tienen átomos de hidrógeno unidos por enlace covalente que no intervienen en la transferencia de protones y, por lo tanto, no deben ser tenidos en cuenta. Por ejemplo, el NH_4^+ y CH_3COOH , solo tienen un protón ionizable y son ácidos monopróticos. En la tabla 2, se describen algunos ácidos y bases importantes a nivel práctico.

6.2. La autoionización del agua. Escala de pH.

En todos los equilibrios en disolución el disolvente tiene una gran importancia pues condiciona el valor de las constantes de equilibrio al formar parte del estado estándar. Además, en los equilibrios ácido-base los disolventes anfipróticos, al tener propiedades ácido-base, pueden intervenir en las reacciones actuando como ácidos cediendo protones o como base aceptándolos:

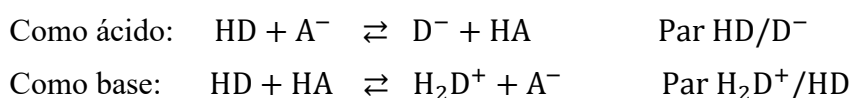
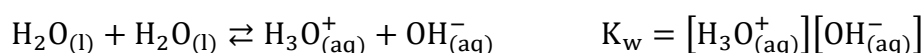


Tabla 2. Descripción de algunos ácidos o bases significativos.

Ácido/Base	Descripción
Ácido perclórico HClO ₄	Ácido muy fuerte, concentrado (70%, ≈12 M) es muy oxidante y hay peligro de explosión si entra en contacto con materia orgánica.
Ácido clorhídrico HCl	El concentrado es 37% ≈12 M. Disuelve metales con E°<0, carbonatos, fluoruros, sulfuros, sulfatos y muchos óxidos.
Ácido sulfúrico H ₂ SO ₄	Puro es un líquido denso que se mezcla con agua de forma muy exotérmica. El concentrado tiene una riqueza del 98% ≈18 M. La primera disociación es fuerte y la segunda tiene un pK _a =1.98
Ácido nítrico HNO ₃	Es un líquido incoloro, tóxico y corrosivo. Es un ácido fuerte y oxidante. Si se expone a la luz produce dióxido de nitrógeno que le dan una tonalidad amarillenta. Es estable en disolución acuosa y se vende concentrado al 68 % en masa, ≈ 15 M.
Ácido fosfórico H ₃ PO ₄	El H ₃ PO ₄ es un sólido cristalino que tiende a absorber humedad del ambiente y licuarse. El ácido comercial es una mezcla al 85 % en agua ≈ 15 M.
NaOH	Sólido untuoso que reacciona con el CO ₂ del aire formando NaHCO ₃
Amoniaco NH ₃	Gas incoloro, de olor picante y sofocante. Se vende concentrado en disolución acuosa al 25-35% (sobre 13-18 M). En agua es una base débil (pK _b =4.76) que al protonarse forma NH ₄ ⁺

El disolvente anfiprótico está caracterizado por tres especies: H₂D⁺/HD/D⁻, que en el caso del agua son el catión oxonio o hidronio, el agua y el anión hidróxido: H₃O⁺/H₂O/OH⁻

Un disolvente anfiprótico al poder aceptar y ceder protones experimenta una reacción de autoionización o autoprotólisis. Por ejemplo, para el agua:



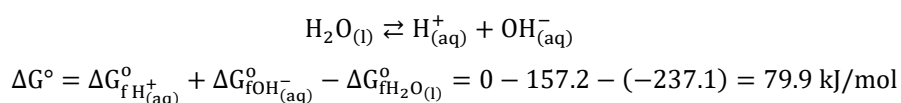
Que para simplificar se escribirá como:



De esta forma se da por supuesto que el disolvente es el agua y el hidronio, H⁺_(aq), se muestra como el protón hidratado, sin incluir explícitamente una molécula de agua, pero sí considerando todas las interacciones con el disolvente.

Problema 1: Si sabemos que la energía de Gibbs de formación estándar es -237.1 para el agua, 0 para el H⁺_(aq) y -157.2 kJ/mol para el ion hidróxido en fase acuosa. Determina la constante de autoprotólisis del agua.

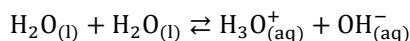
Consideremos la reacción de disociación:



Por lo tanto:

$$K_w = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{79900}{8.314 \times 298.15}} = e^{-32.23} = 1.00 \times 10^{-14} \quad \text{p}K_w = -\log K_w = 14.00$$

Si consideramos la transferencia del protón:



$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{fH}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+}^\circ + \Delta G_{\text{fOH}_{(\text{aq})}^-}^\circ - 2\Delta G_{\text{fH}_2\text{O}_{(\text{l})}}^\circ = \Delta G_{\text{fH}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+}^\circ - 157.2 - 2(-237.1) = 79.9 \text{ kJ/mol}$$

Por lo que la energía de formación del ion hidronio debe ser la misma que la del agua para que la constante sea la misma, lo que indica que el ion $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ considera todas las interacciones de hidratación y solo se diferencia del hidronio en la inclusión de una molécula de agua.

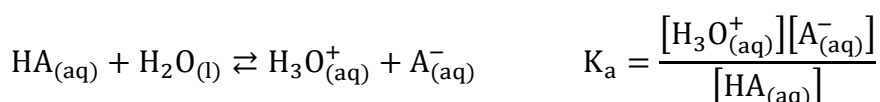
En la Tabla 3 se muestran ejemplos de varios disolventes y sus constantes de autoionización. Como la reacción de autoprotólisis es endotérmica al aumentar la temperatura la constante aumenta.

Tabla 3. Constantes de autoionización de varios disolventes a 25°C

Disolvente	pK _b	Ácido/disolvente/base
Agua	14.00 13.26 (50 °C)	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$
Etanol	19.0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$
Ácido fórmico	6.2	$\text{HCOOH}_2^+/\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$
Ácido acético	14.9	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
Amoniaco	32 (-60 °C)	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$
Etanolamina	5.5	$^+\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{O}^-$

Efecto nivelador del disolvente

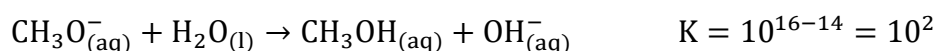
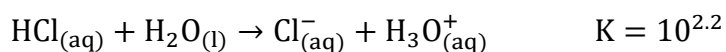
En los disolventes anfipróticos la reacción de disociación del ácido se puede plantear como una cesión de protones al disolvente. Por ejemplo, en agua:



Por lo tanto, el disolvente **afecta a la fuerza de los ácidos y la bases** dependiendo de que el disolvente sea ácido y tenga más capacidad de ceder protones o básico y tenga más tendencia a aceptar protones. Por ello:

- Los ácidos aumentan su fuerza en disolventes básicos
- Bases aumentan su fuerza en disolventes ácidos.

Además, cuando el ácido es suficientemente fuerte se disociará completamente, por ello, el disolvente **marca límites a la fuerza de ácidos y bases en disolución**, en agua no puede haber ácidos más fuertes que H_3O^+ , ni bases más fuertes que OH^- , de lo contrario se producirán las reacciones cuantitativas:



De forma que los ácidos y bases fuertes reaccionan con el disolvente para producir el ácido o la base característicos del disolvente en igual concentración. Esto se conoce como **efecto**

nivelador del disolvente. Por ejemplo, si utilizamos como disolvente el ácido fórmico la fuerza relativa es $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{HCl}$, mientras en agua todos están nivelados como ácidos fuertes.

Escala de pH del disolvente

La autoionización del disolvente **permite definir una escala de pH** que cuantifica la concentración del ácido característico del disolvente, en agua el ion hidronio, H_3O^+ . El pH se define como

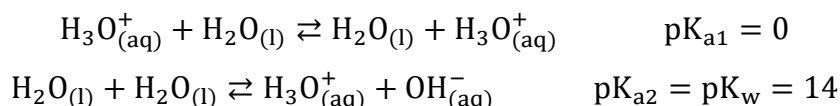
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Desde un punto de vista matemático, el pH podría tomar cualquier valor, pero desde el punto de vista químico en primer lugar debe considerarse la concentración. Los moles de agua en un litro a 25°C:

$$n_{\text{H}_2\text{O}(1\text{ L})} = \frac{1000\text{ mL} \times 0.9971\text{ g/mL}}{18.015} = 55.35\text{ moles en 1 L}$$

Por lo tanto, un $\text{pH}=1$ indica una concentración 0.1 M, si $\text{pH}=-1$ una concentración de 10 M y si $\text{pH}=-2$ la concentración debería ser 100 M lo que es imposible. Además, si la concentración es elevada las fuerzas intermoleculares entre los iones dan lugar a efectos no ideales que modifican la actividad de los iones hidronio, además de que se forman pares iónicos. Finalmente, a concentraciones muy elevadas la hidratación y formación del ion hidronio puede dificultarse por la falta de agua.

Como se ha indicado, los disolventes anfipróticos también son sistemas dipróticos. Por ejemplo, para el agua pueden establecerse los siguientes equilibrios:



El primer equilibrio es un intercambio de protones entre moléculas de disolvente con estados inicial y final iguales, y el segundo es la reacción de autoionización del disolvente. Si resolvemos este segundo equilibrio planteando los balances de reacción:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] &= x \\ [\text{OH}_{(\text{aq})}^-] &= x \end{aligned}$$

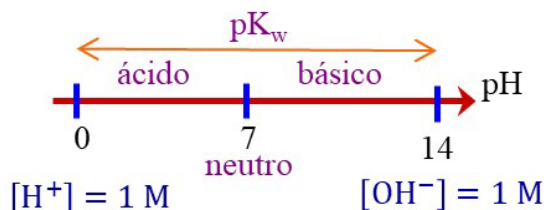
Sustituyendo en la constante de autoionización:

$$\text{K}_{\text{w}} = [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+][\text{OH}_{(\text{aq})}^-] = x^2 \quad x = \sqrt{\text{K}_{\text{w}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Por lo tanto:

$$[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] = [\text{OH}_{(\text{aq})}^-] = x = 10^{-7}\text{ M} \quad \text{pH} = \text{pOH} = \frac{\text{pK}_{\text{w}}}{2} = 7$$

Así, en disolventes anfipróticos el equilibrio de autoionización establece un valor de pH de neutralidad, $\text{pH}=\text{pK}_{\text{d}}/2$, y una zona de variación del pH característica del disolvente que se extenderá entre 0 y el pK_{d} . Para el agua:



Si pH=0	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}; [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}$
En disolución ácida	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]; [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M}$
En agua pura	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$
En disolución básica	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]; [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}$
pH=14	$[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \text{ M}$

En términos de pH:

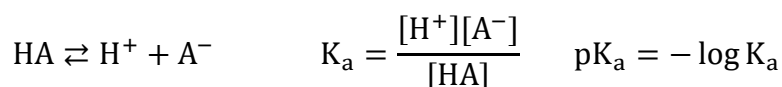
- en medio ácido: $\text{pH} < \text{pOH}; \text{pH} < 7$
- en medio neutro: $\text{pH} = \text{pOH}; \text{pH} = 7$
- en medio básico: $\text{pH} > \text{pOH}; \text{pH} > 7$

Si se toma el ácido fórmico como disolvente, un $\text{pH} = -\log [\text{HCOOH}_2^+] = 0$ indicaría $[\text{HCOOH}_2^+] = 1 \text{ M}$, un $\text{pH} = 3.1$ la neutralidad con $[\text{HCOOH}_2^+] = [\text{HCOO}^-]$, y $\text{pH} = 6.2$ $[\text{HCOO}^-] = 1 \text{ M}$. Además, un $\text{pH} < 3.1$ sería ácido y un $\text{pH} > 3.1$ básico.

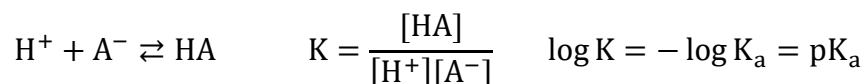
3. Fuerza de los ácidos y de las bases. Constantes de equilibrio.

A partir de este apartado todo el tratamiento será en medio acuoso y por ello, eliminaremos las referencias al medio en las reacciones y escribiremos $[\text{H}^+] = [\text{H}_{(\text{aq})}^+]$, para simplificar la notación. Pero debe quedar claro que todas las especies están hidratadas y estabilizadas por el agua.

En las tablas se suelen registrar las constantes de las reacciones de disociación o acidez de la especie ácida:

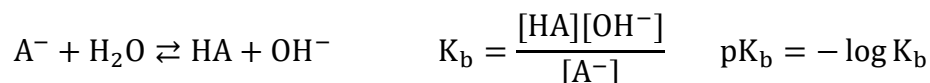


La inversa de la reacción de acidez es el equilibrio de protonación o formación de la base:

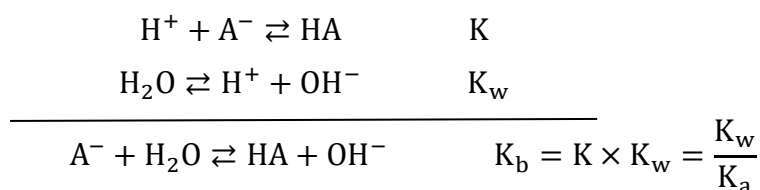


Por lo tanto, la constante de protonación es la inversa de la constante de acidez y el logaritmo decimal de la constante de protonación es igual al $\text{p}K_a$.

La base puede también experimentar el equilibrio de basicidad o hidrólisis al aceptar un protón del disolvente:



Este equilibrio es la combinación del equilibrio de protonación y el de autoionización del agua:

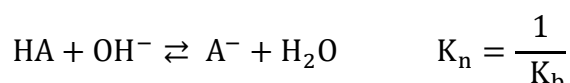


Es común utilizar una escala logarítmica para tabular las constantes, definiéndose el $\text{pK}_a = -\log K_a$. Por lo tanto:

$$K_a K_b = K_w \quad \rightarrow \quad \text{pK}_a + \text{pK}_b = \text{pK}_w \quad \rightarrow \quad \text{pK}_b = \text{pK}_w - \text{pK}_a$$

Por ello, las constantes de basicidad no están tabuladas y deben obtenerse a partir de los pK_a tabulados y pK_w .

La inversa de la reacción de basicidad es la reacción de neutralización del ácido:



Esta reacción es la que tiene lugar al valorar un ácido débil con una base fuerte, de igual forma que la reacción de protonación es la que tiene lugar al valorar una base débil con un ácido fuerte. Ambas reacciones son bastante cuantitativas.

En agua a 25 °C, la relación entre las constantes del ácido y de la base conjugada es:

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$$

Por lo que cuanto más fuerte es un ácido más débil es su base conjugada, como se muestra en la Tabla 4. Por ejemplo, en agua, el HCl es un ácido tan fuerte que el Cl^- no muestra carácter básico; el CH_3COOH un ácido débil y el CH_3COO^- , una base débil; y el H_2O_2 un ácido muy débil y HO_2^- una base bastante fuerte

Tabla 4. Ejemplos de pares ácido-base conjugados en agua a 25°C .

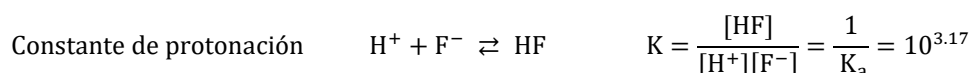
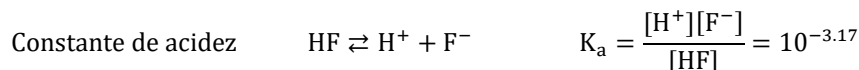
Carácter	Ácido	pK_a	pK_b	Base	Carácter
Fuerte	HNO_3	-1.38	15.38	NO_3^-	Extre. débil
Mod. Fuerte	CCl_3COOH	0.65	13.35	CCl_3COO^-	Muy débil
Débil	HCOOH	3.74	10.26	HCOO^-	Débil
Débil	HClO	7.53	6.47	ClO^-	Débil
Débil	NH_4^+	9.24	4.76	NH_3	Débil
Muy débil	H_2O_2	11.62	2.38	HO_2^-	Mod. fuerte
Extre. débil	CH_3OH	15.5	-1.5	CH_3O^-	Fuerte

Un ácido será **más fuerte** cuanto mayor sea su constante de acidez (K_a , y menor su pK_a), esto es, cuanto mayor tendencia tenga a disociarse. Una base será más fuerte cuanto menor sea la constante de acidez (mayor pK_a) pues mayor será su tendencia a protonarse ($\log K = \text{pK}_a$) y menor su pK_b (mayor su K_b).

Por eso, podemos clasificar a las especies como:

- $pK_a < 0$ ácidos fuertes, bases extremadamente débiles
- $0 < pK_a < 3$ ácidos moderadamente fuertes, bases muy débiles ($14 > pK_b > 11$)
- $3 < pK_a < 11$ ácidos débiles, bases débiles ($11 > pK_b > 3$)
- $11 < pK_a < 14$ ácidos muy débiles, bases moderadamente fuertes ($3 > pK_b > 0$)
- $pK_a > 14$ ácidos extremadamente débiles, bases fuertes ($pK_b < 0$)

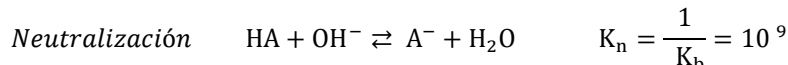
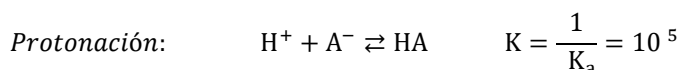
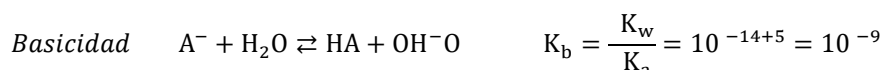
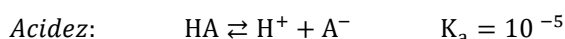
Problema 2: Sabiendo que el valor de la constante del acidez del HF es $pK_a = 3.17$, obtener el valor de las constantes de protonación y de basicidad del fluoruro.



luego $\log K = pK_a = 3.17$

Y la basicidad: $F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$ $pK_b = pK_w - pK_a = 14 - 3.17 = 10.83$

Problema 3: Plantea los equilibrios que pueden tener lugar en una disolución acuosa de un par ácido-base débil (HA/A^-) de $pK_a = 5.0$ y determina el valor de las constantes.



3.1 Grado de disociación. Efecto de la concentración

Resolvamos el equilibrio de acidez de una disolución de concentración C en el ácido HA , suponiendo que C es suficientemente grande para que la disociación del agua no influya ($pH < 6.0$):



Los balances de reacción:

$$[HA] = C - x$$

$$[H^+] = x$$

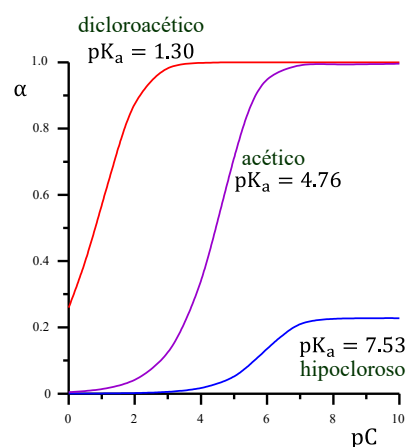
$$[A^-] = x$$

Definimos el grado de disociación como la proporción de ácido que se ha disociado:

$$\alpha = \frac{C - [HA]}{C} = \frac{x}{C} \quad x = \alpha \times C$$

Sustituyendo en la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{C - x} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C$$



En la figura se muestra como varia el grado de disociación al disminuir la concentración para tres ácidos con diferente pK_a considerando el efecto del agua. Se observa que la disociación aumenta al reducirse la concentración y que si el ácido es muy débil no llegará a disociarse completamente pues la disociación del agua impone un $pH=7$.

Problema 4: Determina el grado de disociación del HF ($pK_a=3.2$) si la concentración inicial es 0.1 M y si es 0.01 M. Determina el grado de disociación máximo que puede alcanzar si se sigue reduciendo la concentración.

Hemos visto que:

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C$$

Luego:

$$C \times \alpha^2 + K_a \times \alpha - K_a = 0$$

Sustituyendo los valores del problema tendremos:

$$C = 0.1 \text{ M} \rightarrow \alpha = 0.076 (7.6 \%) \quad \text{y} \quad C = 0.01 \text{ M} \rightarrow \alpha = 0.222 (22.2 \%)$$

Para conocer el grado de disociación máximo supondremos que la concentración es tan baja que no afecta el pH del agua que será igual a 7, por lo tanto:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \times x}{C - x} = \frac{10^{-7} \times \alpha}{1 - \alpha}$$

Despejando:

$$K_a - K_a \alpha = 10^{-7} \times \alpha \quad \alpha = \frac{K_a}{K_a + 10^{-7}}$$

Por lo tanto, para el HF:

$$\alpha = \frac{10^{-3.2}}{10^{-3.2} + 10^{-7}} = 0.99984 (99.98 \%)$$

Para comparar, el amonio con $pK_a=9.24$ tendría un grado máximo de 0.59%.

3.2 Diagrama de predominio

A partir de la constante de acidez, podemos obtener la razón entre las concentraciones de la base y el ácido conjugados:

$$K_a = \frac{[H_3O^+_{(aq)}][A^-_{(aq)}]}{[HA_{(aq)}]} \rightarrow \frac{[A^-_{(aq)}]}{[HA_{(aq)}]} = \frac{K_a}{[H_3O^+_{(aq)}]} = 10^{pH - pK_a}$$

El equilibrio puede desplazarse, añadiendo un ácido o una base fuerte, para obtener un pH fijo. Si se supone que se establece un $pH = pK_a = -\log K_a$, la concentración de iones hidrógeno en ese punto será:

$$\text{Si} \quad [H_3O^+_{(aq)}] = K_a \quad \rightarrow \quad \frac{[A^-_{(aq)}]}{[HA_{(aq)}]} = 1$$

Por lo tanto:

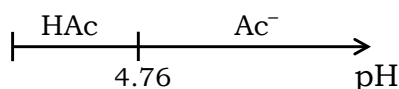
$$\text{Si } pH = pK_a \quad [A^-_{(aq)}] = [HA_{(aq)}]$$

De igual forma:

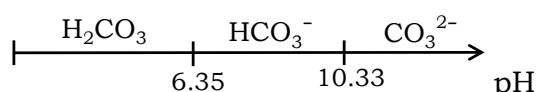
$$\text{Si } pH < pK_a \quad [A^-_{(aq)}] < [HA_{(aq)}]$$

$$\text{Si } \text{pH} > \text{pK}_a \quad [\text{A}^-_{(\text{aq})}] > [\text{HA}_{(\text{aq})}]$$

Por ello, puede establecerse un **diagrama de predominio**, con el punto frontera $\text{pH}=\text{pK}_a$, que indica las zonas de pH donde cada especie es la de mayor concentración (es la predominante). Para el ácido acético, que tiene un $\text{pK}_a=4.76$ en agua:



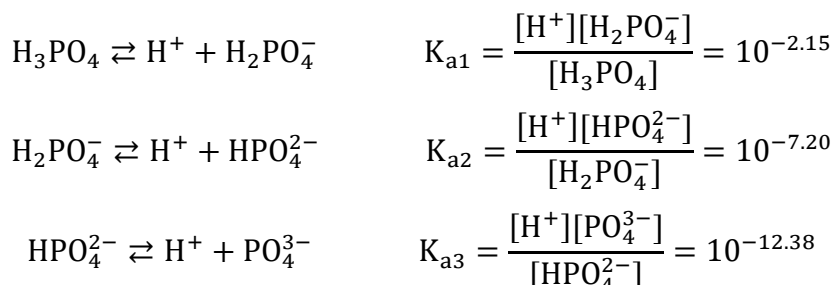
Donde la zona de predominio del ácido acético es a $\text{pH}<4.76$ y la del acetato a $\text{pH}>4.76$. Para un sistema poliprótico, capaz de ceder varios protones, se ordenan los pK_a s de menor a mayor para separar las zonas de predominio de cada especie. Por ejemplo, el ácido carbónico es un ácido diprótico con $\text{pK}_{a1}=6.35$ y $\text{pK}_{a2}=10.33$ y su diagrama de predominio es:



Los diagramas de predominio permiten conocer las **especies compatibles** en una disolución. Dos especies serán compatibles si tienen una zona de pH de predominio común. Por ejemplo, el bicarbonato HCO_3^- es compatible con el acetato, Ac^- , pero no es compatible con el ácido acético HAc . Las especies no compatibles reaccionan para dar mezclas de especies compatibles.

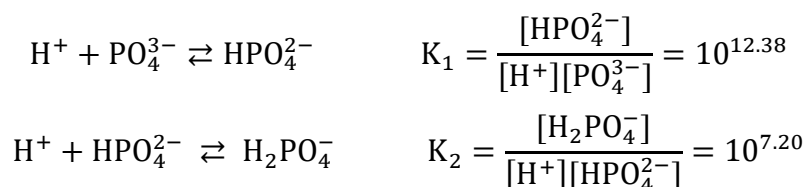
3.3 Sistemas polipróticos

Existen especies que pueden ceder más de un protón dando lugar a equilibrios sucesivos. Por ejemplo, el ácido fosfórico:



Las constantes son cada vez más pequeñas y la fuerza como ácido disminuye al ir perdiendo protones. Un sistema ácido-básico múltiple está formado $(n+1)$ especies siendo n el número de protones que puede ceder. Además, la especie totalmente protonada es **solo ácida**, la especie que ha perdido los protones **solo básica** y las especies intermedias son **anfóteras**, pueden actuar como ácidos y ceder un protón o como bases y aceptarlo. Por ejemplo, como se ve en los equilibrios anteriores, el dihidrogenofosfato, H_2PO_4^- , es la base conjugada de H_3PO_4 y el ácido conjugado de HPO_4^{2-} .

Los mismos equilibrios pueden plantearse desde el punto de vista de la base que experimenta las protonaciones sucesivas, descritas por sus constantes de protonación:

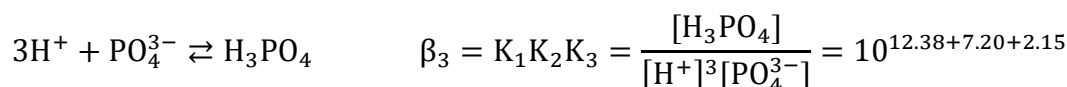
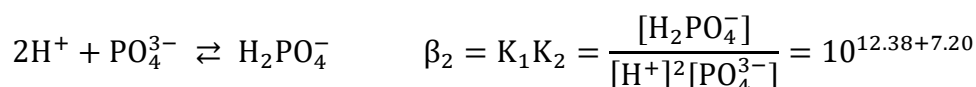
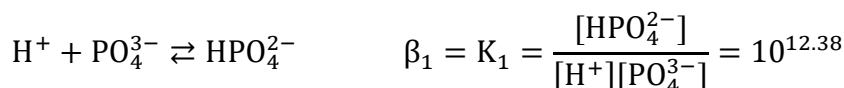




En este caso, las reacciones han invertido su orden, de forma que:

$$\log K_1 = \text{pK}_{a_3} \quad ; \quad \log K_2 = \text{pK}_{a_2} \quad ; \quad \log K_3 = \text{pK}_{a_1}$$

Como veremos posteriormente, para facilitar el tratamiento matemático es adecuado plantear constantes acumuladas de protonación que nos indican el equilibrio de formación de cada especie a partir de la base y de los protones:



Las reacciones acumuladas son la suma de las protonaciones sucesivas, por ello, las constantes acumuladas son el producto de las de protonación y el logaritmo de la constante acumulada la suma de los logaritmos de las sucesivas..

Problema 5: Para el ácido sulfhídrico $\text{pK}_{a1} = 7.05$ y $\text{pK}_{a2} = 12.9$. Obtén los valores de los logaritmos de las constantes sucesivas y acumuladas de protonación.

$$\log K_1 = \text{pK}_{a2} = 12.9$$

$$\log \beta_1 = \log K_1 = 12.9$$

$$\log K_2 = \text{pK}_{a1} = 7.05$$

$$\log \beta_2 = \log \beta_1 + \log K_2 = 12.9 + 7.05 = 19.95$$

Problema 6: El ácido fosfórico tiene tres equilibrios ácido base descritos por los valores de las constantes de acidez $\text{pK}_{a1} = 2.15$, $\text{pK}_{a2} = 7.20$ y $\text{pK}_{a3} = 12.38$. Determina el valor de los logaritmos de las constantes de protonación y acumuladas de protonación

Las constantes de protonación serán:

$$\log K_1 = \text{pK}_{a3} = 12.38$$

$$\log K_2 = \text{pK}_{a2} = 7.20$$

$$\log K_3 = \text{pK}_{a1} = 2.15$$

Y las acumuladas de protonación:

$$\log \beta_1 = \log K_1 = \text{pK}_{a3} = 12.38$$

$$\log \beta_2 = \log K_1 + \log K_2 = \log \beta_1 + \log K_2 = 12.38 + 7.20 = 19.58$$

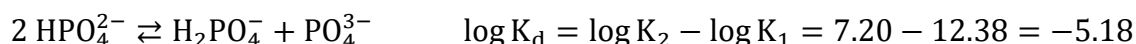
$$\log \beta_3 = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3 = \log \beta_2 + \log K_3 = 19.58 + 2.15 = 21.73$$

En los sistemas ácido-base múltiples la fuerza como ácido de cada especie aumenta con el número de protones y la fuerza de la base disminuye, por ello las constantes de protonación siempre son decrecientes:

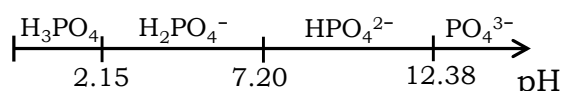
$$\log K_1 > \log K_2 > \dots > \log K_n$$

$$\text{pK}_{a_n} > \text{pK}_{a_{n-1}} > \dots > \text{pK}_{a_1}$$

Esto hace que todas las sustancias tengan un intervalo de predominio donde son estables, pues sus reacciones de dismutación tienen constantes pequeñas:



Como se muestra en el diagrama de predominio para el ácido fosfórico:



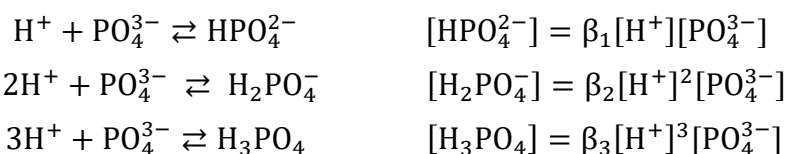
Cada especie tiene un intervalo donde predomina y es la de mayor concentración.

Tabla 5. Ejemplos de ácidos polipróticos .

Ácido	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	pK _{a4}
Carbónico	6.35	10.33		
Cítrico	3.14	4.76	6.38	
Etilendiamonio	6.85	9.93		
Fosfórico	2.15	7.20	12.38	
Ftálico	2.95	5.41		
Malónico	2.85	5.70		
Oxálico	1.25	4.27		
Pirofosfórico	0.8	2.2	6.7	9.4
Sulfhídrico	7.05	12.9		
Sulfúrico	<0	1.98		

3.3 Variación de las concentraciones con el pH

En este apartado se desarrollan las expresiones para obtener las concentraciones de todas las especies de un sistema poliprótico en función del pH del medio. A partir de la constante acumulada de protonación podemos obtener directamente la concentración de cada especie en función de $[H^+]$ y de la concentración de la base del sistema. Por ejemplo, para el ácido fosfórico:



El balance de materia de este ácido será:

$$C_{PO_4} = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]$$

Donde C_{PO_4} es la concentración total del grupo PO_4 . Sustituyendo las concentraciones en función del $h = [H^+]$:

$$C_{PO_4} = [PO_4^{3-}] + \beta_1 h [PO_4^{3-}] + \beta_2 h^2 [PO_4^{3-}] + \beta_3 h^3 [PO_4^{3-}]$$

Sacando factor común y despejando:

$$[PO_4^{3-}] = \frac{1}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} C_{PO_4}$$

Sustituyendo en las expresiones de las constantes tendremos la concentración de cada especie:

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{\beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} C_{PO_4}$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{\beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} C_{PO_4}$$

$$[H_3PO_4] = \frac{\beta_3 h^3}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} C_{PO_4}$$

La fracción molar de cada especie, respecto al total de especies del ácido, será:

$$\begin{aligned}\delta_0 &= \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_{\text{PO}_4}} = \frac{1}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} \\ \delta_1 &= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_{\text{PO}_4}} = \frac{\beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} \\ \delta_2 &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_{\text{PO}_4}} = \frac{\beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} \\ \delta_3 &= \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_{\text{PO}_4}} = \frac{\beta_3 h^3}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3}\end{aligned}$$

Vemos que el sumando del denominador es la suma de todos los términos relacionados con cada especie. El 1 con la base sin protones, $\beta_1 h$ con la especie con un proton, $\beta_2 h^2$ con la especie con dos protones y así sucesivamente. Si una especie predomina, su concentración es la más grande y su término también.

A la suma de todos los términos podemos llamarla **coeficiente de reacción** pues indica la magnitud de las reacciones de protonación:

$$\alpha = 1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \dots + \beta_n h^n$$

Si $\alpha = 1$, no se produce la protonación y la especie predominante es la base, conforme α aumenta la protonación avanza pasando el predominio a especies más protonadas y el valor de α se debe principalmente al término predominante, hasta que predomina la especie H_nA donde $\alpha \cong \beta_n h^n$.

Si representamos las fracciones molares con respecto al pH tenemos un diagrama de distribución. Como hemos visto, al multiplicar la fracción molar por la concentración total o inicial, obtenemos la concentración de cada especie en el equilibrio a cada pH:

$$C_i = [\text{H}_i\text{A}^{i-n}] = \delta_i C_A$$

A partir de estas concentraciones puede representarse el diagrama $\log C_i$ -pH, como se verá en el problema 8.

También podrían haberse obtenido las ecuaciones anteriores en función de las constantes de protonación o las de disociación, aunque el tratamiento es algo más complicado. Para obtener las ecuaciones en función de las constantes de protonación solo tenemos que sustituir, por ejemplo, para el fosfórico:

$$\delta_3 = \frac{K_1 K_2 K_3 h^3}{1 + K_1 h + K_1 K_2 h^2 + K_1 K_2 K_3 h^3}$$

Y en función de las constantes de acidez:

$$\delta_3 = \frac{\frac{h^3}{K_{a3} K_{a2} K_{a1}}}{1 + \frac{h}{K_{a3}} + \frac{h^2}{K_{a3} K_{a2}} + \frac{h^3}{K_{a3} K_{a2} K_{a1}}} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} h^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3} + K_{a1} K_{a2} h + K_{a1} h^2 + h^3}$$

Problema 7: Dibujar el diagrama de distribución del ácido fosfórico. Calcular las fracciones molares de todas las especies y sus términos representativos a pH=6.0 y las concentraciones en el equilibrio de cada especie si la concentración total es 0.1 M.

A partir de los pK_{as} obtendremos las constantes acumuladas, tal como se ha visto anteriormente.

Para facilitar los cálculos se utilizan los logaritmos de forma que:

$$\beta_i h^i = 10^{\log \beta_i - i \times \text{pH}}$$

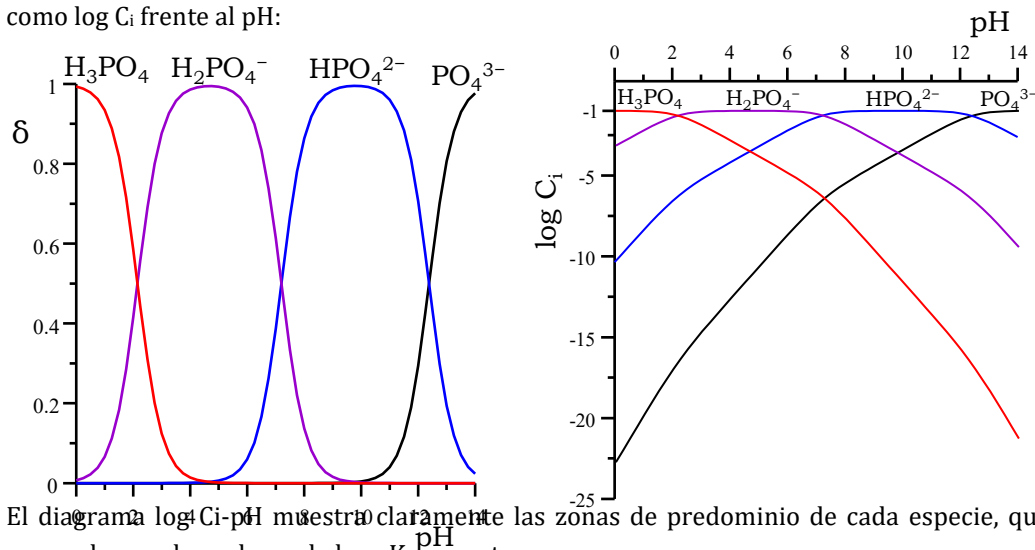
Se calcula cada termino y luego se suman:

$$\alpha(\text{pH}) = 1 + 10^{12.38 - \text{pH}} + 10^{19.58 - 2 \times \text{pH}} + 10^{21.73 - 3 \times \text{pH}}$$

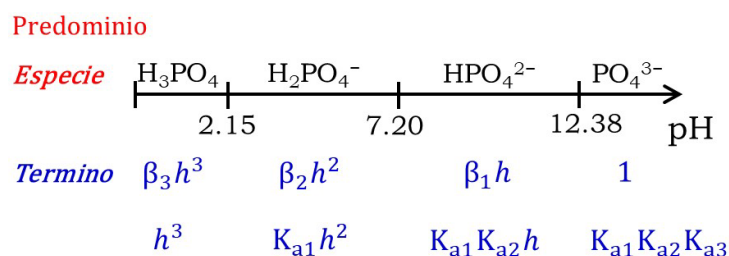
Las fracciones molares será:

$$\delta_o = \frac{1}{\alpha(\text{pH})}; \quad \delta_1 = \frac{10^{12.38 - \text{pH}}}{\alpha(\text{pH})}; \quad \delta_2 = \frac{10^{19.58 - 2 \times \text{pH}}}{\alpha(\text{pH})}; \quad \delta_3 = \frac{10^{21.73 - 3 \times \text{pH}}}{\alpha(\text{pH})}$$

Representando cada curva en función del pH se tendrá el diagrama de distribución y multiplicando por la concentración total cada fracción molar, la concentración individual que puede representarse como $\log C_i$ frente al pH:



El diagrama $\log C_i$ -pH muestra claramente las zonas de predominio de cada especie, que están separadas por los valores de los pK_{as} , en este caso:



En el diagrama de predominio los pK_{as} en orden creciente indican los puntos frontera entre las zonas de predominio de las especies. Debe tenerse en cuenta que la especie más protonada predominará a pH más bajo (mayor concentración de H^+) y la básica a pH más alto. Al comparar el diagrama de predominio y el de distribución, se ve como al aumentar el pH, el H_3PO_4 disminuye su concentración y el $H_2PO_4^-$ la aumenta hasta que se cruzan cuando el $\text{pH} = pK_{a1}$ donde ambas concentraciones se igualan. Así, cuando el pH es igual a un pK_a , nos situamos en la frontera entre dos zonas de predominio donde las concentraciones de las especies contiguas son iguales.

A $\text{pH} = 6$ estamos en la zona de predominio de la especie $H_2PO_4^-$ y cerca del HPO_4^{2-} , que será la segunda especie de mayor concentración como muestran los cálculos de la tabla siguiente:

Especie	Termino representativo	δ_i	C_i	$\log C_i$
PO_4^{3-}	1	2.4×10^{-8}	2.4×10^{-9}	- 8.61
HPO_4^-	$\beta_1 h = 10^{12.38 - 6} = 10^{6.38}$	0.0593	0.00593	- 2.23
$H_2PO_4^{2-}$	$\beta_2 h^2 = 10^{19.58 - 2 \times 6} = 10^{7.58}$	0.9405	0.09405	- 1.03
H_3PO_4	$\beta_3 h^3 = 10^{21.73 - 3 \times 6} = 10^{3.73}$	1.3×10^{-4}	1.3×10^{-5}	- 4.88
Suma	$\alpha = 10^{7.61}$	1	0.1	---

A pH=6 el dihidrogenofosfato constituye el 94.05% de la concentración total ($\delta_2=0.9405$) y su término ($\beta_2 h^2 = 10^{7.58}$) es el que marca el valor del coeficiente α . La siguiente especie con mayor concentración es el hidrógeno fosfato con el 5.94%, el fosfato y el ácido fosfórico tienen concentraciones muy pequeñas.

4. Cálculo del pH y de las concentraciones en el equilibrio.

El tratamiento matemático de un problema de equilibrio se realiza planteando los equilibrios que tienen lugar, las constantes y los balances necesarios. En este apartado, no se considera el efecto de las fuerzas intermoleculares que dependiendo de la concentración de iones en disolución pueden afectar a los resultados. Por ejemplo, el pH de una disolución 0.1 M de bicarbonato sódico es 8.34 sin considerar la interacción entre iones y 8.30 si se considera, pero puede ser tan bajo como 7.5 en agua marina. Antes de iniciar el estudio del procedimiento es necesario explicar los diferentes balances que pueden emplearse.

Balances de grado de avance: Cualquier problema de equilibrio puede resolverse con balances de grado de avance. La dificultad de usar estos balances reside en que con cada equilibrio se introduce un grado de avance y el número de incógnitas aumenta al aumentar el número de reacciones complicando la resolución. Pero como se vio en el Tema 3, cuando solo hay un equilibrio es el procedimiento más sencillo.

Balance de Materia o Masas. Tiene en cuenta la constancia de los moles de los elementos que intervienen en la reacción. Si el volumen es constante puede realizarse en concentraciones:

$$\sum_{i=1}^N w_{A,i} C_i^o = \sum_{i=1}^N w_{A,i} [A]_i$$

Donde A es el elemento (o grupo de elementos que permanece estable durante las reacciones como sulfato, acetato o fosfato) al que se le aplica el balance, N el número de compuestos que contienen A, C_i^o la concentración inicial del compuesto i , $[A]_i$ la concentración del compuesto i en el equilibrio y $w_{A,i}$ el número de átomos del elemento A en el compuesto i .

Balance de Cargas: Puede plantearse de forma similar al balance de materia evaluando las cargas iniciales de las especies que intervienen en el equilibrio y las cargas en el equilibrio que deben ser iguales. Sin embargo, la forma más usual es considerar todos los iones que hay en la disolución de forma que la carga inicial es cero pues la disolución es neutra. Así, se igualan las cargas de los iones positivos con las de los negativos en el equilibrio:

$$\sum_{i=1}^N z_i [A^{+z_i}]_i = \sum_{j=1}^M z_j [B^{-z_j}]_j$$

En este caso las cargas de los cationes z_i y de los aniones z_j se utilizan con signo positivo. En este método N son todos los cationes y M todos los aniones que hay en la disolución intervengan o no en los equilibrios.

Balance de protones: Es un balance estequiométrico H-OH, pero tomando como referencia las especies iniciales, de forma que se igualan las concentraciones en el equilibrio de los protones aceptados con los cedidos respecto al nivel de referencia inicial. Cuando las

especies iniciales son neutras el balance de cargas es igual al de protones. Proporciona el nivel más bajo de cambio producido y permite aplicar las simplificaciones directamente. Sin embargo, es difícil de generalizar. Si hay varias especies del mismo sistema es complicado decidir el estado de referencia.

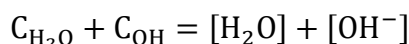
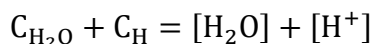
La utilización del balance de cargas es conveniente en los problemas ácido-base debido a que el agua interviene en los balances de materia pues también aporta H y OH. Si consideramos el caso más sencillo de equilibrio ácido-base, una mezcla de ácido fuerte de concentración C_H y de base fuerte de concentración C_{OH} , ambos completamente disociados:



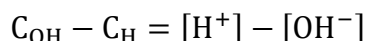
El único equilibrio que se establece es la disociación del agua:



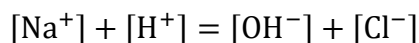
Si planteamos los balances de materia de H y OH, debemos considerar el agua pues tiene un H y un OH:



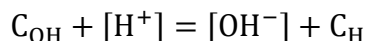
Si restamos para eliminar el agua podríamos tener un balance de materia combinado:



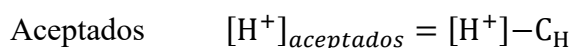
Pero lo más usual es utilizar el balance de cargas que en este caso será:



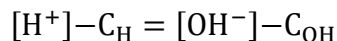
Sustituyendo:



En este caso el balance de protones se obtiene al igualar los protones aceptados por el agua que dan lugar H_3O^+ (H^+) y los cedidos que dan lugar a OH^- :



Iguando:



El balance H-OH, el de cargas y el de protones son variaciones del mismo balance, por ello, en este tema utilizaremos el balance de cargas para resolver de forma general los equilibrios ácido-base aplicando los siguientes pasos:

- 1.- Realizar las disociaciones completas de electrolitos fuertes y establecer las concentraciones de todas las especies iniciales.
- 2.- Plantear los equilibrios que tienen lugar y sus constantes de equilibrio.
- 3.- Determinar el número de especies que habrá en el equilibrio (E) y cuyas concentraciones son las incógnitas que deben calcularse.
- 4.- Calcular el número de balances necesarios evaluando la diferencia entre las especies (E) y las constantes de equilibrio de las reacciones (R) ($B = E - R$). Establecer los

balances necesarios utilizando balances de conservación de materia y el balance de cargas (en lugar del balance de cargas puede utilizarse el balance de protones).

- 5.- Establecer el sistema de ecuaciones con igual ecuaciones que incógnitas utilizando las constantes de equilibrio de las reacciones y los balances ($E = R + B$)
- 6.- Resolver utilizando un método numérico. La resolución puede hacerse por dos procedimientos:
 - 1) En general, cuando hay equilibrios de distinto tipo se resuelve directamente el sistema de ecuaciones no lineales (Apéndice I).
 - 2) En equilibrios ácido-base se el balance de cargas en función de la concentración de H^+ y se resuelve (Apéndice II).

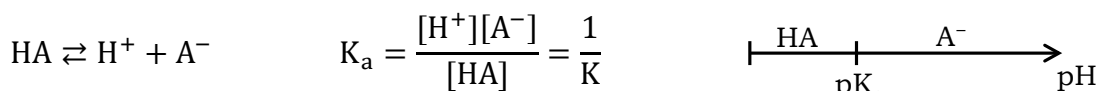
Resolución de un sistema monoprótico

En este apartado se verá cómo resolver sin simplificaciones el equilibrio en una disolución que contiene un ácido monoprótico de concentración inicial C_{HA} y una base fuerte de concentración C_{OH} .

1.- Especies iniciales: HA, NaOH

Reacciones cuantitativas: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ $[Na^+] = C_{OH} = C_{NaOH}$

2.- Hay dos equilibrios



luego $R=2$.

3.- Especies que intervienen en los equilibrios: HA, A^- , H^+ y OH^- , luego $E=4$. El Na^+ no hace falta incluirlo pues no interviene en los equilibrios y por lo tanto su concentración permanece constante $[Na^+]=C_{OH}$.

4.- Balances necesarios: $B = E - R = 4 - 2 = 2$. En este caso son:

Balance de materia para el ácido: $C_{HA} = [A^-] + [HA]$

Balance de cargas: $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$

5.- Establecer el sistema de ecuaciones: Tenemos 4 ecuaciones con 4 incógnitas.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

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

$$C_{HA} = [A^-] + [HA]$$

$$C_{OH} + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$$

6.- Resolución: En la Apéndice I se muestra la resolución numérica directa de este sistema de ecuaciones utilizando la función Solver de Excel. Sin embargo, es más usual combinar las ecuaciones para poner el balance de cargas en función de la concentración de $h = [H^+]$.

Para ello, primero se ponen las **concentraciones en función de h** , como vimos en el apartado 3.3 para el ácido fosfórico. Ahora se repetirá el proceso para un ácido monoprótico. De la constante:

$$[HA] = \frac{1}{K_a} [H^+][A^-] = K[H^+][A^-] = Kh[A^-]$$

Donde $K=1/K_a$ es la constante de protonación. Se sustituye en el balance de masas para obtener la concentración de la base en función de la concentración de iones hidronio:

$$C_{HA} = [A^-] + Kh[A^-] \rightarrow [A^-] = \frac{1}{1 + Kh} C_{HA} = \frac{K_a}{K_a + h} C_{HA}$$

$$[HA] = Kh[A^-] = \frac{Kh}{1 + Kh} C_{HA} = \frac{h}{K_a + h} C_{HA}$$

De la constante de autoionización del agua:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{h}$$

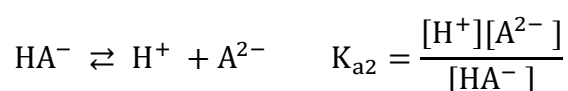
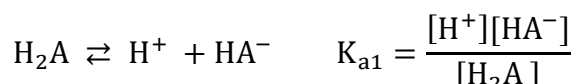
Sustituyendo en el balance de carga:

$$C_{OH} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{C_{HA}}{1 + Kh} \quad o \quad bien \quad C_{OH} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_a}{K_a + h} C_{HA}$$

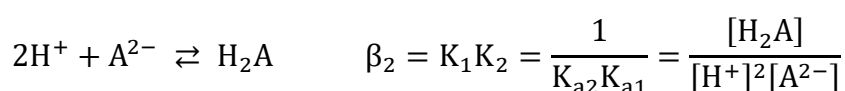
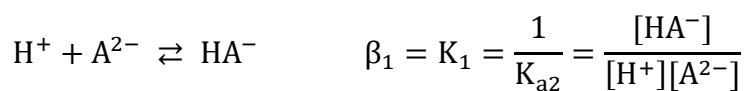
La resolución de esta ecuación nos dará el pH buscado (ver apéndice II). Una vez conocido el pH, se pueden obtener las concentraciones de todas las especies con las ecuaciones que se han desarrollado durante el proceso.

Resolución de un sistema poliprótico

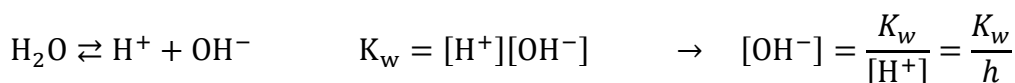
Veremos el ejemplo de una disolución que contiene un ácido diprótico de concentración inicial C_{H_2A} junto con una base fuerte en concentración C_{OH} . Los equilibrios son:



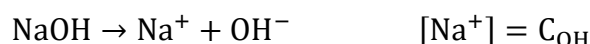
En ácidos polipróticos es más sencillo emplear constantes acumuladas:



Además, debe considerarse el equilibrio del agua:



Y la base fuerte se disocia completamente:



Balance de materia para el ácido:

$$C_{H_2A} = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]$$

Sustituyendo de las constantes acumuladas podemos obtener como vimos en el apartado 3.3:

$$[A^{2-}] = \frac{1}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_{H_2A}$$

$$[HA^-] = \frac{\beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_{H_2A}$$

$$[H_2A] = \frac{\beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_{H_2A}$$

El balance de cargas será:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

Sustituyendo:

$$C_{OH} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{\beta_1 h + 2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_{H_2A}$$

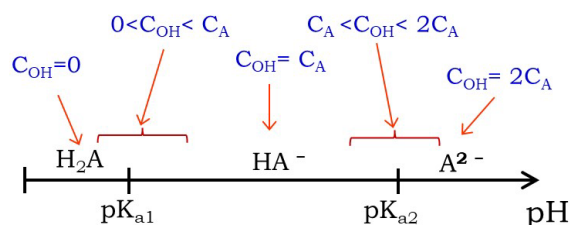
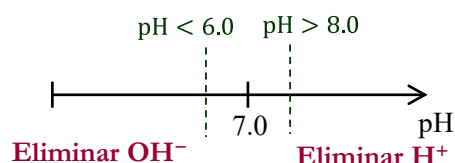
La resolución de esta ecuación nos permite determinar el pH de un sistema diprótico dependiendo de la concentración de base fuerte.

En los próximos apartados veremos cómo realizar simplificaciones para calcular el pH sin recurrir a métodos numéricos.

4.1 Resolución simplificando el balance de cargas.

En ocasiones es posible resolver la ecuación de pH obteniendo una ecuación de segundo grado mediante la aplicación de **dos tipos de simplificaciones**:

1. **Eliminar la contribución del agua.** Para ello si el pH es ácido se elimina $[OH^-]$ y si es básico se elimina $[H^+]$. Adecuado para concentraciones iniciales suficientemente altas que den pH inferiores a 6.0 en disoluciones de ácidos y superiores a 8.0 en disoluciones de bases. En el caso de mezclas de ácidos y bases el pH puede tender a un valor central donde tanto H^+ como OH^- tengan concentraciones bajas y puedan eliminarse ambas. Por ejemplo, si se mezcla un ácido diprótico con una base fuerte podemos encontrarnos las siguientes situaciones:

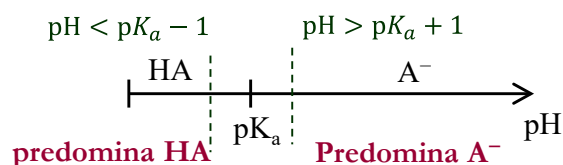


Cuando se tiene solo la especie ácida (H_2A , $C_{OH}=0$) o la especie básica (Na_2A , $C_{OH}=2C_A$), puede simplificarse suponiendo que se comporta como monoprótica y solo tiene lugar una disociación o una protonación y eliminar $[OH^-]$ o $[H^+]$.

Si $C_{OH} > 0$ y $C_{OH} < 2C_A$ se producirán las mezclas H_2A/HA^- , HA^-/A^{2-} o predominará la especie intermedia HA^- , por lo que el pH no será ni muy ácido ni muy básico y las

concentraciones de OH^- y H^+ pueden ser lo suficientemente pequeñas para eliminar ambas del balance de cargas.

2. Eliminar las especies que no predominen y sus términos correspondientes. Permite reducir el número de equilibrios y de términos $\beta_i h^i$ frente a los términos de las especies predominantes. En la figura se muestra el caso de un sistema monoprótico.



Resumiendo si tenemos:

Ácido o base fuerte: Directamente se obtiene una ecuación de segundo grado.

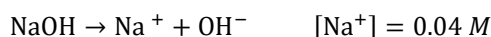
Acido débil o base débil y mezcla ácido y su base conjugada. Eliminar OH^- en medio ácido o H^+ en medio básico. Los sistemas polipróticos, se consideran como monopróticos.

Especie intermedia, mezcla de ácido y base no conjugados: Supondremos que el pH no estará en los extremos y por lo tanto se eliminará tanto H^+ como OH^- . En el caso de la especie intermedia de un ácido poliprótico solo se considerarán las especies contiguas en el diagrama de predominio.

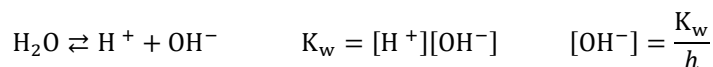
Veamos algunos ejemplos:

Problema 8: Determina el pH de una disolución de NaOH 0.04 M.

El NaOH es un electrolito fuerte:



El equilibrio que tiene lugar es la autoprotólisis del agua:



El balance de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Sustituyendo:

$$0.04 + h = \frac{K_w}{h}$$

Se obtiene una ecuación de segundo grado:

$$h^2 + 0.04 \times h - 10^{-14} = 0 \quad h = 2.5 \times 10^{-13} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log 0.04 = 12.60$$

La ecuación anterior no puede resolverse si la calculadora no utiliza suficientes cifras significativas.

En estos casos se debe despreciar $[\text{H}^+]$ dado que es muy pequeña:

$$\frac{K_w}{h} = 0.04 \quad \text{pH} = 14 + \log(0.04) = 12.60$$

Problema 9: Determina el pH de una disolución de ácido fórmico ($\text{pK}_a=3.74$) de concentraciones 0.001 M.

Es un sistema monoprótico y como vimos antes, en la disolución tendremos los iones H^+ , OH^- y A^- el balance de cargas:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Como el pH será ácido se elimina la concentración de OH^- :

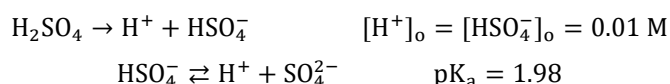
$$[\text{H}^+] \cong [\text{A}^-] \rightarrow h = \frac{C_{\text{HA}}}{1 + K_h} = \frac{0.001}{1 + 10^{3.74}h}$$

Que da una ecuación de segundo grado:

$$10^{3.74} \times h^2 + h - 0.001 = 0 \quad h = 3.45 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log 3.45 \times 10^{-4} = 3.46$$

Problema 10: Determina el pH de una disolución de ácido sulfúrico 0.01 M.

El ácido sulfúrico tiene dos disociaciones, la primera es fuerte:



El balance de materia para el sulfato será:

$$[\text{HSO}_4^-]_o = 0.01 = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

Considerando la constante se obtiene:

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^{2-}] &= \frac{1}{1 + h/K_a} \times 0.01 = \frac{1}{1 + 10^{1.98}h} \times 0.01 \\ [\text{HSO}_4^-] &= \frac{h/K_a}{1 + h/K_a} \times 0.01 = \frac{10^{1.98}h}{1 + 10^{1.98}h} \times 0.01 \end{aligned}$$

Y el balance de cargas:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

Estaremos en pH ácido por lo que no se considerará la $[\text{OH}^-]$:

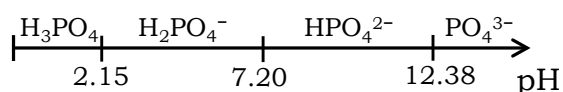
$$h = \frac{10^{1.98}h + 2}{1 + 10^{1.98}h} \times 0.01$$

Lo que da lugar a una ecuación de segundo grado:

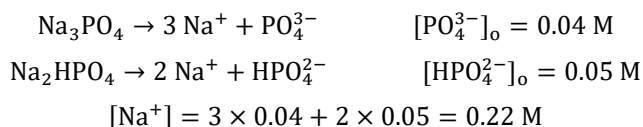
$$95.5 \times h^2 + 0.045 \times h - 0.02 = 0 \quad h = 0.0142 \text{ M} \quad \text{pH} = -\log(h) = 1.85$$

Problema 11: Determina el pH de una disolución de fosfato sódico 0.04 M e hidrógeno fosfato sódico 0.05 M.

Con los pK_{as} de la Tabla 5 dibujamos el diagrama de predominio:



Disociación de las sales:



Como el pH estará alrededor de 12.38, que es el pH en el que ambas especies son compatibles, no consideraremos el dihidrogenofosfato ni el ácido fosfórico. Balance de materia del fósforo:

$$[\text{PO}_4^{3-}]_o + [\text{HPO}_4^{2-}]_o = 0.09 = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}]$$

Considerando solo la protonación del fosfato se obtiene:

$$\begin{aligned} [\text{PO}_4^{3-}] &= \frac{1}{1 + \beta_1 h} \times 0.09 = \frac{1}{1 + 10^{12.38}h} \times 0.09 \\ [\text{HPO}_4^{2-}] &= \frac{\beta_1 h}{1 + \beta_1 h} \times 0.09 = \frac{10^{12.38}h}{1 + 10^{12.38}h} \times 0.09 \end{aligned}$$

Y el balance de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}]$$

Como el pH será básico, despreciamos $[\text{H}^+]$ y sustituimos:

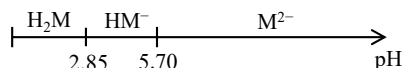
$$0.22 = \frac{10^{-14}}{h} + \frac{3 + 2 \times 10^{12.38}h}{1 + 10^{12.38}h} \times 0.09$$

Operando se obtiene:

$$0.04 \times 10^{12.38} \times h^2 - 0.074 \times h - 10^{-14} = 0 \quad h = 8.89 \times 10^{-13} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log(h) = 12.05$$

Problema 12: Determina el pH de las siguientes disoluciones: a) ácido malónico 0.02 M e hidrogenomalonato sódico 0.05 M. b) hidrógenomalonato sódico 0.1 M

El diagrama de predominio del ácido malónico:



a) En el primer caso se tiene H_2M y HM^- que son compatibles alrededor de $pH=2.85$, luego el pH será ácido y la especie M^{2-} no predominará, por lo que consideraremos al ácido como monoprótico. La sal estará disociada:



El balance de cargas será:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HM^-]$$

El balance de materia para el malonato, M:

$$C_{H_2M} + C_{HM} = 0.07 = [M^{2-}] + [HM^-] + [H_2M] \cong [HM^-] + [H_2M]$$

De donde, considerando solo la primera disociación:

$$[HM^-] = \frac{C_{H_2M} + C_{HM}}{1 + h/K_a} = \frac{0.07}{1 + 10^{2.85}h}$$

Como el pH es ácido podemos eliminar $[OH^-]$ en el balance de cargas. Sustituyendo:

$$0.05 + h = \frac{0.07}{1 + 10^{2.85}h}$$

Que da una ecuación de segundo grado:

$$708 \times h^2 + 36.4 \times h - 0.02 = 0 \quad h = 5.44 \times 10^{-4} \text{ M} \quad pH = -\log(h) = 3.26$$

b) La sal estará completamente disociada:



En el diagrama de predominio se ve que si predomina el hidrogeno malonato el pH estará ente 2.85 y 5.70 por lo que podremos considerar a $[H^+]$ y $[OH^-]$ suficientemente pequeños y el balance de cargas quedará:

$$[Na^+] \cong [HM^-] + 2[M^{2-}]$$

Sustituyendo de las ecuaciones obtenidas del balance de materia:

$$0.1 = \frac{\beta_1 h + 2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} \times 0.1$$

Operando:

$$1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 = \beta_1 h + 2$$

De donde:

$$\beta_2 h^2 = 1$$

Por lo tanto:

$$h^2 = \frac{1}{\beta_2} = \frac{1}{K_1 K_2} = K_{a1} K_{a2}$$

Finalmente, tomando logaritmos:

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{2.85 + 5.70}{2} = 4.275$$

Y las concentraciones:

$$[M^{2-}] = \frac{1}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} \times 0.1 = \frac{1}{1 + 26.61 + 1} \times 0.1 = 0.0035 \text{ M}$$

$$[\text{HM}^-] = \beta_1 h [\text{M}^{2-}] = 0.0930 \text{ M} \quad [\text{H}_2\text{M}] = \beta_2 h^2 [\text{M}^{2-}] = 0.0035 \text{ M}$$

En el Apéndice III se explica con más detalle el procedimiento de simplificación del balance de cargas en reacciones ácido-base.

4.2. Resolución aproximada mediante balances de grado de avance

Aplicaremos el procedimiento utilizado en el Tema 3 para resolver el equilibrio con una sola reacción. Sin embargo, en las reacciones ácido-base siempre hay más de un equilibrio por la intervención del agua y por la posibilidad de que haya especies polipróticas. Por lo tanto, este procedimiento es una simplificación en la que tendremos que razonar para encontrar el **equilibrio principal** que mejor describe el sistema en cada caso, lo que nos permitirá conocer el problema con mayor profundidad desde el punto de vista químico. De forma resumida, los equilibrios principales que pueden tener lugar son:

- Ácido fuerte o base fuerte $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$
- Ácido débil $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$
- Base débil $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$
- Ácido y base conjugados si $\text{pH} < 7$ $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$
- Ácido y base conjugados si $\text{pH} > 7$ $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$
- Especie intermedia $2 \text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{A}^{2-}$
- Ácido y base no conjugadas compatibles $\text{HA} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{HB}$

Ácido o base fuerte, influencia del agua

Al disolver un ácido fuerte en agua se disociará completamente:



Sin embargo, el agua no es un disolvente neutro sino que aporta también protones debido a su disociación:



Los balances serán:

$$[\text{H}^+] = h = C_{\text{H}} + x$$

$$[\text{OH}^-] = x$$

El agua genera igual cantidad de H^+ y OH^- y en medio ácido todos los OH^- provienen de la disociación del agua:

$$[\text{H}^+]_{\text{agua}} = [\text{OH}^-]_{\text{agua}} = [\text{OH}^-] = x = \frac{K_{\text{w}}}{h}$$

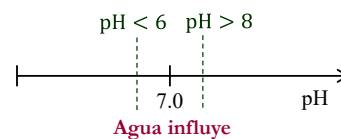
Por lo tanto:

$$[\text{H}^+] = h = C_{\text{H}} + \frac{K_{\text{w}}}{h}$$

Si la concentración de ácido fuerte es suficientemente elevada, por ejemplo $C_H > 10^{-6}$ M, podemos despreciar la contribución del agua:

$$[H^+] = h = C_H \quad pH = -\log[H^+] = -\log C_H$$

Sin embargo para concentraciones muy pequeñas la contribución del agua no puede despreciarse y el pH tiende a



7, es decir en una disolución de un ácido el $pH < 7$. Lo mismo puede considerarse para una base fuerte, pero en este caso $pH > 7$. Podemos tomar como límites $pH=6$ y $pH=8$ para considerar la influencia del agua. Si en un ácido el $pH > 6$ debe considerarse la influencia del agua y resolver la ecuación de segundo grado. Para una base si $pH < 8$ deberá tenerse en cuenta el agua. Recordemos que en agua los ácidos HCl, HNO₃, HClO₄ y el primer protón del H₂SO₄ son fuertes.

Problema 13: Determina el pH de las disoluciones de HCl de concentraciones 0.02 M, y 5×10^{-8} M.

Sabemos que el HCl es un ácido fuerte y estará totalmente disociado, $[H^+]_o = C_H$

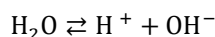
Por lo tanto, si despreciamos la contribución del agua:

$$[H^+] \cong C_H \quad pH = -\log[H^+] = -\log C_H = -\log 0.02 = 1.70 < 6 \quad \text{Correcto}$$

Para el caso de la concentración más baja:

$$pH = -\log 5 \times 10^{-8} = 7.30 > 6 \quad \text{Incorrecto}$$

Debe resolverse el equilibrio considerando el agua:



Los balances de reacción serán:

$$[H^+] = C_H + x$$

$$[OH^-] = x$$

Sustituyendo en la constante del agua:

$$K_w = [H^+][OH^-] = (C_H + x)x \quad x^2 + C_H \times x - 10^{-14} = 0$$

$$C_H = 5 \times 10^{-8} \quad x = 7.8 \times 10^{-8} \quad [H^+] = C_H + x = 5 \times 10^{-8} + 7.8 \times 10^{-8} \quad pH = 6.89$$

El pH se debe a la suma de la contribución de los iones hidronio generados por el ácido fuerte (C_H) y los generados por el agua (x). En este problema el valor máximo es $x=10^{-7}$ cuando no se ha añadido ácido fuerte, cualquier concentración de ácido fuerte reducirá este valor por Le Chatelier, por lo tanto, si la concentración de ácido fuerte es suficientemente alta ($>10^{-6}$ M), la disociación del agua será despreciable.

Problema 14: Determina el pH de las disoluciones NaOH de concentración 0.004 M y 2×10^{-7} M

El hidróxido sódico se disociará completamente y $[OH^-]_o = C_{OH}$

Por lo tanto, si despreciamos la contribución del agua:

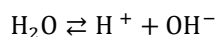
$$[OH^-] \cong C_{OH} \quad pOH = -\log[OH^-] = -\log C_{OH} = -\log 0.004 = 2.40 < 6 \quad \text{Correcto}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2.40 = 11.6 > 8 \quad \text{Correcto}$$

Para el caso de la concentración más baja:

$$pH = 14 - pOH = 14 - \log 2 \times 10^{-7} = 7.30 < 8 \quad \text{Incorrecto}$$

Debe resolverse el equilibrio considerando el agua:



Los balances de reacción serán:

$$[H^+] = x$$

$$[OH^-] = C_{OH} + x$$

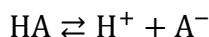
Y sustituyendo en la constante:

$$K_w = [H^+][OH^-] = x(C_{OH} + x) \quad x^2 + C_{OH} \times x - 10^{-14} = 0$$

$$C_{OH} = 2 \times 10^{-7} \quad x = 4.1 \times 10^{-8} = [H^+] \quad pH = 7.38$$

Ácido débil

Si tenemos una disolución de un ácido monoprótico, o poliprótico con constantes suficientemente separadas, el equilibrio predominante es la disociación de un protón:

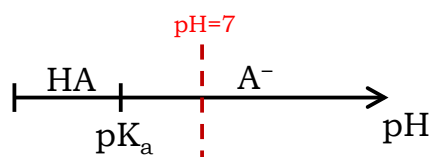


Igual que hemos visto en el caso anterior, al plantear la disociación del ácido de forma exacta deberíamos tener en cuenta los protones del agua como concentración inicial. Los balances de la reacción de disociación quedarían:

$$[HA] = C - x$$

$$[A^-] = x$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{h} + x$$



El agua establece una barrera para el pH que puede tener una disolución ácida $pH < 7$ (de igual forma, $pH > 7$ para una base). En la mayoría de los casos si la concentración de ácido es suficientemente grande, la contribución del agua será muy pequeña y podrá no ser considerada:

$$[H^+] = \frac{K_w}{h} + x \cong x$$

y al sustituir en la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{C - x}$$

Lo que da una ecuación de segundo grado.

La fuerza del ácido depende de su pK_a y de su concentración. Como puede verse en el diagrama de predominio, si la concentración es suficientemente baja y $pH > pK_a + 1$, el ácido se comporta como fuerte y se habrá disociado completamente:

$$[HA] = C - x \cong 0 \rightarrow x = C \rightarrow [H^+] = h = \frac{K_w}{h} + C$$

Si la concentración es suficientemente alta, la contribución del agua será despreciable:

$$[H^+] = h = \frac{K_w}{h} + C \cong C \rightarrow pH = -\log(C)$$

Por otra parte, si el ácido es débil y su concentración suficientemente alta $pH < pK_a - 1$, la disociación será pequeña y:

$$[HA] = C - x \cong C \rightarrow K_a = \frac{x^2}{C - x} \cong \frac{x^2}{C}$$

$$x = [H^+] = \sqrt{K_a \times C} \quad pH = \frac{pK_a - \log C}{2}$$

Problema 15: Determina el pH de las siguientes disoluciones de ácido fórmico ($pK_a=3.74$) de concentraciones 0.1 M, 0.001 M y $7 \cdot 10^{-8}$ M.

El ácido fórmico es un ácido débil, pero si la concentración es suficiente para dar un $pH < 6.0$ no será necesario considerar el agua. Plantearemos el equilibrio y el diagrama de predominio:

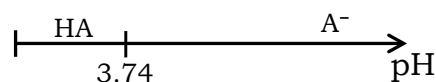


Los balances de reacción:

$$[HA] = C - x$$

$$[H^+] = x$$

$$[A^-] = x$$



Sustituyendo en la constante de equilibrio y si suponemos que el ácido es débil, $x \ll C$:

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} \cong \frac{x^2}{C} \quad x = [H^+] = \sqrt{K_a \times C} \quad pH = \frac{pK_a - \log C}{2}$$

Si el $pH < pK_a - 1$, se da por buena la aproximación pues el ácido es débil al estar el pH suficientemente dentro del área de predominio de HA. En caso contrario HA se habrá disociado en mayor proporción y el ácido no será débil teniendo que resolverse la ecuación de segundo grado. Por ejemplo, para $C=0.1$ M:

$$C = 0.1 \quad pH = \frac{3.74 - \log 0.1}{2} = 2.37 < 2.74 \quad \text{correcto}$$

Pero en el caso de una concentración pequeña:

$$C = 0.001 \quad pH = \frac{3.74 - \log 0.001}{2} = 3.37 > 2.74 \quad \text{incorrecto}$$

En este caso no es suficientemente débil y hay que resolver la ecuación de segundo grado:

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} \quad x^2 + 10^{-3.74}x - 10^{-3.74} \times 0.001 = 0 \quad x = 3.45 \times 10^{-4} \quad pH = 3.46$$

En el último caso, con una concentración muy pequeña el pH será ligeramente inferior a 7. Si resolvemos la ecuación de segundo grado:

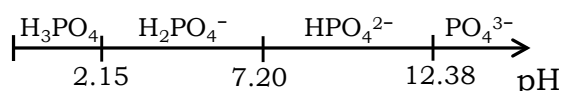
$$C = 7 \times 10^{-8} \quad x^2 + 10^{-3.74}x - 10^{-3.74} \times 7 \times 10^{-8} = 0 \\ x = h = 7 \times 10^{-8} \text{ M} \quad pH = 7.16 > 6.0 \quad \text{incorrecto}$$

El pH es incorrecto al no haber considerado los protones del agua. El pH debe ser algo inferior a 7, y en el diagrama de predominio a ese pH el ácido está totalmente disociado y se comporta como un ácido fuerte. Teniendo esto en cuenta, resolveremos el equilibrio del agua, considerando el ácido como fuerte:

$$K_w = [H^+][OH^-] = (7 \times 10^{-8} + x)x \quad x^2 + 7 \times 10^{-8}x - 10^{-14} = 0 \\ x = 7.1 \times 10^{-8} \quad [H^+] = 7 \times 10^{-8} + 7.1 \times 10^{-8} = 1.41 \times 10^{-7} \quad pH = 6.85$$

Problema 16: Determina el pH de una disolución de ácido fosfórico 0.05 M.

Con los pK_{as} de la Tabla 5 dibujamos el diagrama de predominio:



Supondremos que solo se disocia el primer protón y que se comporta como monoprótico. Si se considera un ácido débil:

$$pH = \frac{pK_a - \log C}{2} = \frac{2.15 + 1.30}{2} = 1.73 > pK_a - 1 = 1.15 \quad \text{incorrecto}$$

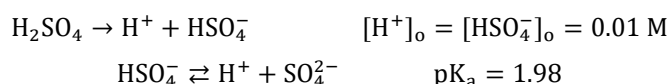
Por lo tanto, debemos resolver la ecuación de segundo grado si queremos un valor más exacto.

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} \quad x^2 + 10^{-2.15}x - 10^{-2.15} \times 0.05 = 0 \quad x = h = 0.0156 \quad pH = 1.81$$

En el diagrama se ve que la segunda disociación no influye al estar el pH lejos de 7.20

Problema 17: Determina el pH de una disolución de ácido sulfúrico 0.01 M.

El ácido sulfúrico tiene dos disociaciones, la primera es fuerte:



La primera disociación proporciona una concentración 0.01 M de protones e igual de hidrogenosulfato. Los balances del reacción del segundo equilibrio serán:

$$\begin{aligned} [\text{HSO}_4^-] &= 0.01 - x \\ [\text{H}^+] &= 0.01 + x \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= x \end{aligned}$$

Por lo tanto, sustituyendo en la constante:

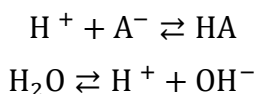
$$\begin{aligned} K_a &= \frac{(0.01 + x)x}{(0.01 - x)} = 10^{-1.98} = 0.01047 \\ x^2 + (0.01 + 0.01047)x - 0.01 \times 0.01047 &= 0 \quad x = 0.00424 \text{ M} \end{aligned}$$

Estos son los protones producidos en la segunda disociación. Por lo tanto:

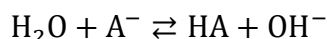
$$[\text{H}^+] = 0.01 + 0.00424 = 0.01424 \quad \text{pH} = 1.85$$

Base débil

El tratamiento es similar al anterior, pero utilizando el equilibrio de basicidad. Podría utilizarse el equilibrio de protonación (o el de acidez), pero esto exigiría utilizar también el del agua para producir los iones OH^- :

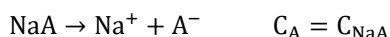


El equilibrio de basicidad es la combinación de ambos equilibrios y permite considerar la producción de los iones hidróxido que producen el pH básico:

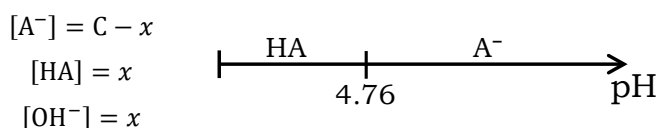


Problema 18: Determina el pH de una disolución de acetato sódico ($\text{pK}_a=4.76$) 0.01 M

Muchas bases como el acetato forman sales, por lo que lo primero es disociar la sal:



Plantearemos el equilibrio de basicidad y el diagrama de predominio:



Sustituyendo en la constante:

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{x^2}{C - x}$$

Si la **base es débil** el grado de avance será pequeño:

$$C \gg x \quad K_b \cong \frac{x^2}{C} \quad x = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C} \quad \text{pOH} = \frac{\text{pK}_b - \log C}{2} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Como $\text{pK}_b=14-\text{pK}_a$, y $\text{pOH}=14-\text{pH}$, también puede utilizarse directamente la ecuación:

$$\text{pH} = \frac{14 + \text{pK}_a + \log C}{2}$$

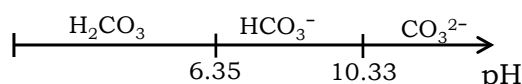
En este caso:

$$pOH = \frac{9.24 - \log 0.01}{2} = 5.62 \quad pH = 14 - 5.62 = 8.38 > 5.76$$

Se dan por correctas ambas simplificaciones: 1) la contribución del agua es despreciable pues $pH > 8.0$ (los OH^- producidos por el agua serán $[OH^-]_{agua} = [H^+] = 10^{-8.38} M$) y 2) la base es débil pues el pH obtenido está más de una unidad dentro de su zona de predominio.

Problema 19: Determina el pH de una disolución de carbonato sódico si la concentración inicial es 0.03 M y si es 0.0001 M

Su diagrama de predominio:



Y la reacción de basicidad:



Si suponemos que es una base débil:

$$pH = \frac{14 + pK_a + \log C}{2} = \frac{14 + 10.33 + \log 0.03}{2} = 12.18 > 11.33 \quad \text{Correcto}$$

Y para la concentración más diluida:

$$pH = \frac{14 + 10.33 + \log 0.0001}{2} = 10.17 < 11.33 \quad \text{Incorrecto}$$

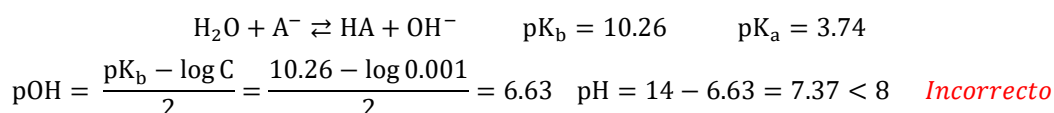
Debemos resolver la constante de basicidad:

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} \quad x^2 + 10^{-3.67}x - 10^{-3.67} \times 0.0001 = 0 \quad pOH = -\log x = 4.13$$

$$pH = 14 - 4.13 = 9.87$$

Problema 20: Determina el pH de una disolución de formiato potásico 0.001 M ($pK_b = 10.26$)

El formiato es una base débil y el equilibrio de basicidad será:



Como $pH = 7.37 > 3.74 + 1$, la base si es débil, pero hay que considerar los hidróxidos del agua:

$$[OH^-]_{agua} = [H^+]_{agua} = [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Y los balances de la reacción de basicidad:

$$[A^-] = 0.001 - x \cong 0.001$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[OH^-]} + x \rightarrow x = [OH^-] - \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$[HA] = x$$

Sustituyendo en K_b :

$$K_b = \frac{\left([OH^-] - \frac{K_w}{[OH^-]}\right)[OH^-]}{C_A} \rightarrow [OH^-]^2 = \left(\frac{K_w}{h}\right)^2 = K_w + K_b C$$

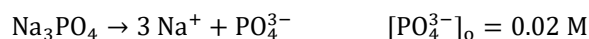
$$h = \sqrt{\frac{K_w}{1 + \frac{C_A}{K_a}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1 + \frac{0.001}{10^{-3.74}}}} = 3.92 \times 10^{-8} M \rightarrow pH = 7.41$$

Mezclas de ácidos o bases

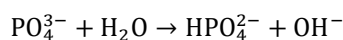
Cuando se mezclan ácidos o bases, la mayor simplificación es suponer que el más fuerte marca el pH y comprobar en los diagramas de predominio si esto es así. Si el primer ácido es fuerte y el segundo moderadamente fuerte se procede igual al problema 17 del ácido sulfúrico con la disociación completa del ácido fuerte y la resolución del equilibrio del ácido débil. Lo mismo en el caso de bases. En otros casos complejos no puede aplicarse esta simplificación y debe resolverse el balance de cargas.

Problema 21: Determina el pH de una disolución de NaOH 0.01 M, fosfato sódico 0.02 M y amoníaco 0.1 M.

La disociación de las sales dará:



El amoníaco es la base más débil, por lo que no la consideraremos en principio. La reacción de basicidad del fosfato y los balances:

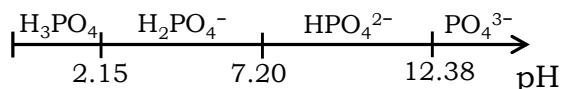


$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0.02 - x$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = x$$

$$[\text{OH}^-] = 0.01 + x$$

Planteamos el diagrama de predominio para el fosfato:



la constante que debemos usar es 12.38:

$$\text{pK}_b = 14 - 12.38 = 1.62$$

Sustituyendo los balances en la constante:

$$\text{K}_b = 10^{-1.62} = 0.0240 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{x(0.01 + x)}{0.02 - x}$$

Se obtiene:

$$x^2 + 0.034x - 4.8 \times 10^{-4} = 0 \quad \rightarrow \quad x = 0.0107$$

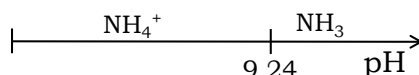
que son los OH^- procedentes de la hidrólisis del fosfato, deben añadirse los de la base fuerte:

$$[\text{OH}^-] = 0.01 + x = 0.01 + 0.0107 = 0.0207 \text{ M}$$

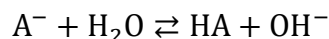
Finalmente:

$$\text{pOH} = -\log(0.0207) = 1.68 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 14 - 1.68 = 12.32$$

A este pH el amoníaco no se protona como se observa en su diagrama de predominio:

Mezcla de ácido y base conjugados

Como veremos en el apartado 6, cuando se mezcla un ácido y su base conjugada se forma una **disolución amortiguadora** y el pH estará alrededor del pK_a pues es el intervalo de pH donde ambas especies pueden coexistir. Si tenemos una disolución que es una mezcla de ácido y base conjugados, podemos describir el sistema como el ácido que cede protones al agua y la base que toma protones del agua:



Considerando C_{HA} y C_{A} las concentraciones iniciales de ácido y base conjugados y x e y los grados de avance de las reacciones, los balances de reacción serán:

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - x + y$$

$$[\text{A}^-] = C_{\text{A}} + x - y$$

$$[\text{H}^+] = x$$

$$[\text{OH}^-] = y$$

Sustituyendo:

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{A}^-] = C_{\text{A}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

Si las concentraciones de ácido y base iniciales son suficientemente grandes, como las especies son débiles, los grados de avance serán pequeños y:

$$C_{\text{HA}} \text{ y } C_{\text{A}} \gg [\text{H}^+] \text{ y } [\text{OH}^-]$$

Entonces,

$$[\text{HA}] \cong C_{\text{HA}} \quad \text{y} \quad [\text{A}^-] \cong C_{\text{A}}$$

Operando con la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cong \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{A}}}{C_{\text{HA}}}$$

Si no se cumple el criterio para hacer la simplificación se debe recurrir a resolver el equilibrio principal, que será el de acidez si el pH es ácido puesto que se generan protones respecto al agua y su grado de avance será positivo, o el de basicidad si el pH es básico pues se han generado OH^- y el avance de esa reacción será positivo.

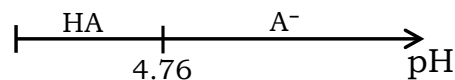
Problema 22: Determina el pH de una disolución que contiene ácido acético 0.08 M y acetato sódico 0.05 M.

El acetato sódico estará completamente disociado:



Como tenemos tanto el ácido como su base conjugada tendremos una disolución amortiguadora cuyo pH estará alrededor del pKa:

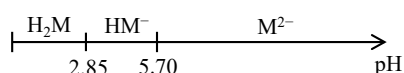
$$\text{pH} \cong \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{A}}}{C_{\text{HA}}} = 4.76 + \log \frac{0.05}{0.08} = 4.56$$



Como $[\text{H}^+] = 10^{-4.56} < 0.05 \text{ M}$ damos por bueno el resultado.

Problema 23: Determina el pH de: a) una disolución ácido malónico H_2M 0.02 M y hidrogenomalonato sódico 0.05 M. b) fosfato sódico 0.04 M e hidrógeno fosfato sódico 0.05 M.

a) El diagrama de predominio del ácido malónico:



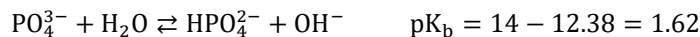
Tenemos una disolución amortiguadora sobre $\text{pH} = \text{p}K_a = 2.85$

$$\text{pH} = 2.85 + \log \frac{0.05}{0.02} = 3.25 \quad [\text{H}^+] = 10^{-3.25} \ll 0.02 \quad \text{Correcto}$$

b) Este es el problema 11, en este caso:

$$\text{pH} = 12.38 + \log \frac{0.04}{0.05} = 12.28 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-1.72} \cong 0.02 \quad \text{Incorrecto}$$

Debemos resolver el equilibrio de basicidad pues el pH es básico:



Los balances de la reacción serán:

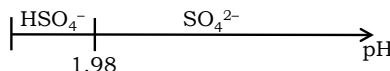
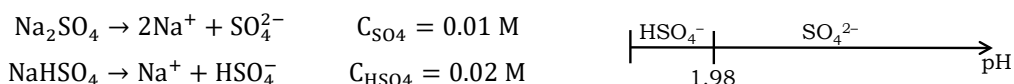
$$\begin{aligned} [\text{PO}_4^{3-}] &= 0.04 - x \\ [\text{HPO}_4^{2-}] &= 0.05 + x \\ [\text{OH}^-] &= x \end{aligned}$$

Sustituyendo en la constante:

$$\begin{aligned} K_b = 10^{-1.62} = 0.024 &= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{(0.05 + x)x}{(0.04 - x)} \quad x^2 + 0.074x - 9.6 \times 10^{-4} = 0 \\ x = [\text{OH}^-] &= 0.0113 \quad \text{pOH} = 1.95 \quad \text{pH} = 12.05 \end{aligned}$$

Problema 24: Determina el pH de una disolución que contiene sulfato sódico 0.01 M e hidrogenosulfato sódico 0.02 M.

Ambas sales se disocian:

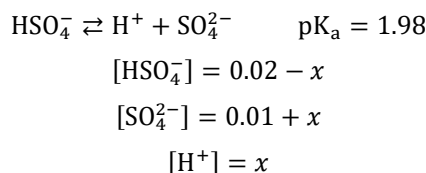


Se forma una disolución amortiguadora:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{SO}_4}}{C_{\text{HSO}_4}} = 1.98 + \log \frac{0.01}{0.02} = 1.68 \quad [\text{H}^+] = 10^{-1.68} > 0.01 \quad \text{Incorrecto}$$

Para resolver el problema con mayor exactitud utilizaremos la constante de acidez pues el pH será ácido.

Los balances de reacción serán:

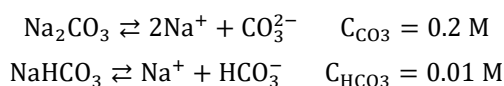


Sustituyendo en la constante de acidez:

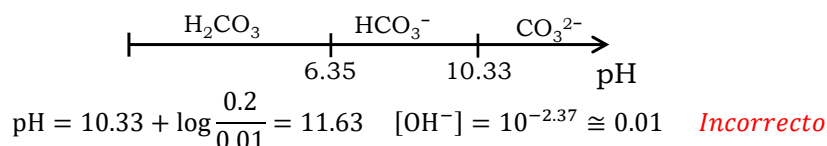
$$\begin{aligned} K_a = 10^{-1.98} &= \frac{(0.01 + x)x}{(0.02 - x)} \quad x^2 + 0.02047x - 2.09 \times 10^{-4} = 0 \\ x = h &= 0.00748 \quad \text{pH} = 2.13 \end{aligned}$$

Problema 25: Determina el pH de una disolución que contiene carbonato sódico 0.2 M y bicarbonato sódico 0.01 M.

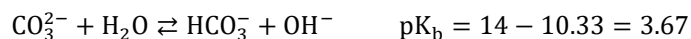
Disociación de las sales:



El pK_a que debe utilizarse es el que separa las especies que forman la disolución amortiguadora:



Como el pH es básico, debe utilizarse la reacción de basicidad:



$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.2 - x$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.01 + x$$

$$[\text{OH}^-] = x$$

$$K_b = 10^{-3.67} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{(0.01 + x)x}{(0.2 - x)} \quad x^2 + 0.010214x - 4.28 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = [\text{OH}^-] = 0.00319 \quad \text{pOH} = 2.50 \quad \text{pH} = 11.50$$

Mezcla de ácido y base no conjugados

Al mezclar un ácido y una base se producirá la reacción de neutralización en mayor o menor avance dependiendo de que sean o no compatibles. Un ácido y una base **son compatibles** si comparten una zona de pH común. Por ejemplo, el ion amonio coexiste con el fluoruro, entre pH 3.17 y 9.24, como se comprueba en sus diagramas de predominio. Su neutralización tiene una constante muy pequeña:



De los balances de reacción:

$$[\text{NH}_3] = [\text{HF}]$$

Sustituyendo de sus constantes:

$$K_{a\text{HA}} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_{a\text{HB}}} \quad \rightarrow \quad [\text{H}^+]^2 = K_{a\text{HA}} K_{a\text{HB}} \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{B}}}$$

$$\text{Si } C_{\text{B}} = C_{\text{HA}} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a\text{HA}} + \text{p}K_{a\text{HB}}}{2}$$

El pH es el punto medio de los $\text{p}K_{\text{as}}$ de ambos, esto es el punto medio de su zona común.

Problema 26: Calcular el pH de una disolución de fluoruro de amonio 0.1 M.

El fluoruro de amonio está completamente dissociado:



Tenemos una disolución con igual concentración de un ácido y una base, el amonio ($\text{p}K_{\text{a}}=9.24$) y el fluoruro base conjugada del ácido fluorhídrico ($\text{p}K_{\text{a}}=3.17$) por tanto:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{a},\text{NH}_4^+} + \text{p}K_{\text{a},\text{HF}}}{2} = \frac{9.24 + 3.17}{2} = 6.20$$

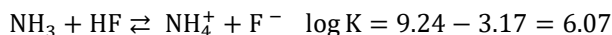
Si se mezclasen especies no compatibles como el ácido fluorhídrico y amoníaco, reaccionarían entre sí para dar especies compatibles. En este caso se aplica el reactivo limitante. Si las concentraciones son iguales se forman las especies conjugadas y el problema es igual al anterior. Si no son iguales se forma una disolución amortiguadora de la especie en mayor concentración.

Problema 27: Calcular el pH obtenido al mezclar 25 mL de amoníaco 0.12 M y 25 mL de ácido fluorhídrico 0.08 M

En primer lugar, realizaremos la dilución:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{0.12 \times 25}{25 + 25} = 0.06 \text{ M} \quad C_{\text{HF}} = \frac{0.08 \times 25}{25 + 25} = 0.04 \text{ M}$$

Como no son compatible reaccionaran cuantitativamente:



En este caso, el reactivo limitante es el ácido y $x=0.04$, de los balances de reacción:

$$[\text{NH}_3] = 0.06 - 0.04 = 0.02 \text{ M}$$

$$[\text{HF}] = 0.04 - 0.04 \cong 0$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.04 \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 0.04 \text{ M}$$

Hay concentraciones similares de amonio y amoniaco y el pH debe estar alrededor de 9.24, aplicando la ecuación de las disoluciones amortiguadoras:

$$\text{pH} = 9.24 + \log \frac{0.02}{0.04} = 8.94 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-5.06} \ll 0.02 \quad \text{Correcto}$$

El fluoruro a $\text{pH}=8.94$ está muy lejos de su pK_a y no se protona.

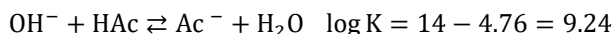
Si se mezcla un ácido fuerte y una base débil o un ácido débil y una base fuerte reaccionaran cuantitativamente por lo que se aplica el reactivo limitante a esta reacción y con las concentraciones obtenidas se vuelve a resolver problema según las especies que se obtengan.

Problema 28: Calcular el pH obtenido al mezclar a) 25 mL de NaOH 0.10 M, 25 mL de ácido acético 0.08 M, b) 25 mL de NaOH 0.12 M y 50 mL de ácido acético 0.06 M.

a) En primer lugar, realizaremos la dilución:

$$C_{\text{OH}} = \frac{0.1 \times 25}{25 + 25} = 0.05 \text{ M} \quad C_{\text{HAc}} = \frac{0.08 \times 25}{25 + 25} = 0.04 \text{ M}$$

El hidróxido y ácido acético no son compatible y reaccionaran cuantitativamente:



Los balances de grado de avance serán:

$$[\text{OH}^-] = 0.05 - x$$

$$[\text{HAc}] = 0.04 - x$$

$$[\text{Ac}^-] = x$$

El reactivo limitante es el HAc pues $C_{\text{HAc}} < C_{\text{OH}}$, luego $x=C_{\text{HAc}}=0.04$. Por lo tanto:

$$[\text{OH}^-] = 0.05 - 0.04 = 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{HAc}] = 0.04 - 0.04 \cong 0$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.04 \text{ M}$$

Luego tenemos una mezcla de base fuerte y base débil. La base fuerte dará un pH de:

$$\text{pH} = 14 + \log 0.01 = 12$$

A ese pH el acetato no se protona.

b) Dilución:

$$C_{\text{OH}} = \frac{0.12 \times 25}{25 + 50} = 0.04 \text{ M} \quad C_{\text{HAc}} = \frac{0.06 \times 50}{25 + 50} = 0.04 \text{ M}$$

Están en proporciones estequiométricas, luego, luego $x=C_{\text{HAc}}=C_{\text{OH}}=0.04$. Por lo tanto:

$$[\text{OH}^-] = 0.04 - 0.04 = 0 \text{ M}$$

$$[\text{HAc}] = 0.04 - 0.04 = 0$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.04 \text{ M}$$

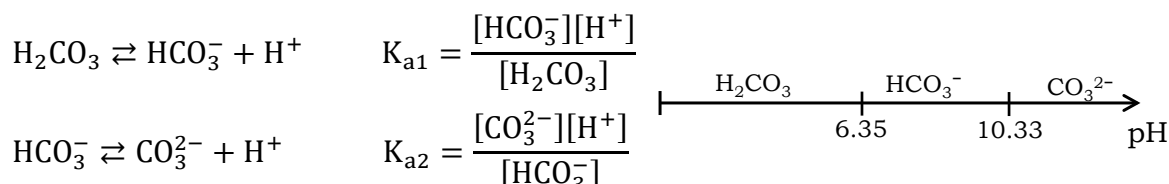
Se tiene una disolución de acetato, base débil. Resolvemos el equilibrio de basicidad:

$$pOH = \frac{9.24 - \log 0.04}{2} = 5.32 \quad pH = 14 - 5.32 = 8.68$$

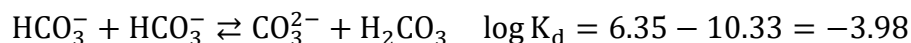
Como $pH=8.68 > 5.76$ y > 8.0 se acepta el resultado.

Especie intermedia de un ácido poliprótico

Una especie intermedia de un ácido poliprótico puede comportarse como un ácido o como una base, por ello, el tratamiento más simple supone que la reacción más importante es la del anfótero consigo mismo. Por ejemplo, el bicarbonato forma parte del sistema del ácido carbónico:



El bicarbonato puede intercambiar protones consigo misma:



Como ya hemos estudiado todas las especies intermedias son estables pues los pK_{as} son crecientes, lo que hace que la reacción de dismutación tenga una $K < 1$ y su grado de avance sea pequeño. De los balances de reacción:

$$[HCO_3^-] = C - 2x$$

$$[H_2CO_3] = x$$

$$[CO_3^{2-}] = x$$

De forma que:

$$[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$$

Si consideramos las constantes de acidez y sustituimos:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_{a1}} = K_{a2} \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]}$$

De donde:

$$[H^+]^2 = K_{a1} K_{a2} \quad \rightarrow \quad pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{6.35 + 10.33}{2} = 8.34$$

El pH es el punto medio de su zona de predominio.

Resumiendo, hemos obtenido unas ecuaciones simplificadas para estimar el pH de una disolución ácido-base según sus características:

■ Ácido fuerte $[H^+] \cong C_H$ $pH = -\log[H^+] = -\log C_H$

■ Base fuerte $[OH^-] \cong C_{OH}$ $pH = 14 + \log C_{OH}$

■ Ácido débil C_{HA} $pH = \frac{pK_a - \log C_{HA}}{2}$

■ Base débil C_B $pOH = \frac{pK_b - \log C_B}{2} \quad \rightarrow \quad pH = \frac{14 + pK_a + \log C_B}{2}$

- Ácido y base conjugados C_{HA}, C_A
$$pH = pK_a + \log \frac{C_A}{C_{HA}}$$
- Especie intermedia
$$pH = \frac{pK_{a,base} + pK_{a,ácido}}{2}$$
- Ácido y base no conjugadas compatibles
$$pH = \frac{pK_{a,base} + pK_{a,ácido}}{2}$$

Esta pH estimado nos situará en una zona del diagrama de predominio para conocer las especies que predominan y ver si las simplificaciones realizadas en cada caso son adecuadas.

5. Hidrólisis

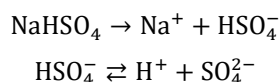
Cuando un ácido y una base se neutralizan dan lugar a una sal que estará formada por las especies conjugadas, generalmente una base y un ácido débil. Por ello, al disolver una sal pueden producirse reacciones ácido base y el pH de la disolución no ser neutro. Este fenómeno se conoce como hidrólisis.

Tabla 6. Posibilidades en la hidrólisis de sales de especies monopróticas.

Sal	Disolución	pH
Ácido fuerte+base fuerte	Especies neutras	Neutro
Ácido fuerte + base débil	Ácido débil	Acido, a menor pK_a menor pH
Acido débil + base fuerte	Base débil	Básico, a mayor pK_a mayor pH
Ácido débil + base débil	Base débil + ácido débil	Acido o básico $pH = \frac{pK_{aHA} + pK_{aHB}}{2}$

Problema 29: Calcula el pH de: a) una disolución de $NaHSO_4$ 0.1 M ($pK_a(HSO_4^-)=1.98$), b) una disolución de NH_4NO_2 0.1 M c) una disolución de cloruro amónico 0.01 M ($pK_b(NH_3)=4.76$)

a) Aunque esta sal se ha obtenido de la neutralización de un ácido fuerte y una base fuerte, el pH no es neutro pues el anión HSO_4^- es un ácido moderadamente fuerte. Como la concentración es suficientemente elevada podemos no considerar la autoionización del agua:



La estimación rápida como ácido débil:

$$pH = \frac{pK_a - \log C}{2} = \frac{1.98 + 1}{2} = 1.49 > pK_a - 1 = 0.98 \quad \text{Incorrecto}$$

Resolvemos la ecuación de segundo grado. Bien a partir del balance de cargas:

$$h = \frac{K_a C_{HA}}{K_a + h} \rightarrow h^2 + 0.01047x - 0.001047 = 0 \quad h = 0.0275 \text{ M} \quad pH = 1.56$$

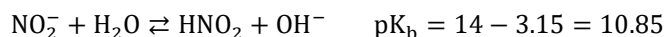
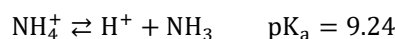
O utilizando balances de reacción:

$$K_a = 0.01047 = \frac{[HSO_4^-][H^+]}{[SO_4^{2-}]} = \frac{x^2}{0.1 - x} \rightarrow x^2 + 0.01047x - 0.001047 = 0$$

$$[H^+] = x = 0.0275 \text{ M} \rightarrow pH = -\log 0.0275 = 1.56$$

b) La sal se disocia: $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$

Ambos iones tienen propiedades ácido-base:



Es la mezcla de un ácido y una base en igual concentración, el pH esperado estará sobre:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{\text{HA}} + \text{pK}_{\text{HB}}}{2} = \frac{9.24 + 3.15}{2} = 6.20$$

c) Disociación: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

El amonio es un ácido débil, el cloruro no se hidroliza en agua. Por lo tanto, mediante los balances de reacción podemos llegar a:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{9.24 + 2}{2} = 5.62 < \text{pK}_a - 1 = 8.24 \quad \text{Correcto}$$

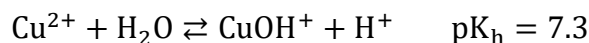
Comparemos la resolución por balances, de la disociación tendremos: $C_{\text{NH}_4^+} = [\text{Cl}^-] = C$

Balance de cargas: $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

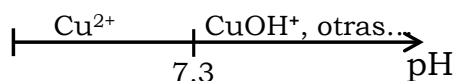
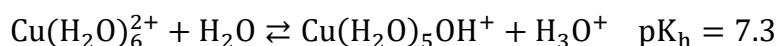
Es un ácido débil por lo que eliminamos el hidróxido y obtenemos una ecuación de segundo grado:

$$\frac{h}{K_a + h}C + h = C \rightarrow h^2 + K_a h - K_a C = 0 \rightarrow h = 2.40 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 5.62$$

También es interesante considerar la hidrólisis de cationes metálicos ácidos. En este caso la reacción suele ponerse como:



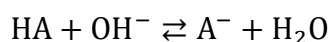
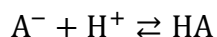
Se comporta como un ácido. Esto puede verse mejor si consideramos que los iones metálicos en disolución acuosa forman acuocomplejos:



Por ello, podemos tratar este equilibrio como el de un ácido débil, aunque en medio básico el comportamiento es más complicado al aparecer otros hidroxocomplejos así como el hidróxido insoluble.

6. Disoluciones amortiguadoras.

Una **disolución amortiguadora** o tampón es una mezcla de un ácido y su base conjugada en concentraciones suficientemente elevadas para que el pH se mantenga constante alrededor del pK_a que separa sus zonas de predominio. Estas disoluciones amortiguan cambios en el pH pues al existir HA y A^- en alta concentración cuando se produce H^+ será neutralizado por la base y si se produce OH^- será neutralizada por el ácido:



Las disoluciones tampón son de gran importancia en química y en bioquímica. La sangre, la leche y jugos animales están fuertemente amortiguados con iones bicarbonato, ácido carbónico y con proteínas. El pH de la sangre de una persona normal debe mantenerse constante en el intervalo 7.3 -7.5, fuera de este intervalo disminuye la capacidad de la sangre para el transporte de oxígeno y a pH menores de 6.8 o mayores de 7.8 el transporte no tiene lugar. Como vimos, la primera aproximación al pH de una disolución amortiguadora puede obtenerse con la siguiente ecuación:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cong \text{pK}_a + \log \frac{C_B}{C_A}$$

Esta expresión se conoce como ecuación de Henderson-Hasselbalch.

Problema 30: a) Determina el pH de una disolución de un litro que contiene 0.10 moles de formiato sódico y 0.08 moles de ácido fórmico. b) Determina el pH si a la disolución anterior se le añade 0.01 moles de HCl y compáralo con el pH que tendría si fuese un litro de agua pura.

a) Es una disolución amortiguadora. Al ser un litro de disolución los moles nos indican la concentración, luego:

$$\text{pH} = 3.74 + \log \frac{0.1}{0.08} = 3.84 \quad [\text{H}^+] = 10^{-3.84} \ll 0.08 \text{ Correcto}$$

b) El ácido fuerte protona la base: $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HA}$

El reactivo limitante es el H^+ :

$$[\text{A}^-] = 0.1 - 0.01 = 0.09 \text{ M}$$

$$[\text{HA}] = 0.08 + 0.01 = 0.09 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3.74 + \log \frac{0.09}{0.09} = 3.74$$

El pH ha bajado solo 0.1 unidades.

Si los 0.01 moles de HCl se hubiesen añadido a un litro de agua pura el pH lo marcaría el ácido fuerte:

$$\text{pH} = \log 0.01 = 2$$

En este caso habría cambiado en 1.84 unidades.

Problema 31: Calcular el pH obtenido al mezclar 25 mL de HCl 0.1 M, 50 mL de ácido acético 0.08 M y 25 mL de acetato sódico 0.12 M.

En primer lugar, realizaremos la dilución:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0.1 \times 25}{25 + 50 + 25} = 0.025 \text{ M} \quad C_{\text{HAc}} = \frac{0.08 \times 50}{100} = 0.04 \text{ M} \quad C_{\text{NaAc}} = \frac{0.12 \times 25}{100} = 0.04 \text{ M}$$

El ácido clorhídrico y el acetato sódico son electrolitos fuertes y estarán totalmente disociados, por lo que tendremos H^+ 0.025 M, Ac^- 0.04 M y HAc 0.04 M. El acetato solo predomina a $\text{pH} > 4.76$ por lo que no es compatible con el ácido fuerte y se protonará:



Los balances de reacción serán:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}} - x$$

$$[\text{Ac}^-] = C_{\text{Ac}} - x$$

$$[\text{HAc}] = C_{\text{HAc}} + x$$

El **reactivo limitante** es el H^+ pues $C_{\text{H}} < C_{\text{Ac}}$, luego $x = C_{\text{H}} = 0.025$. Por lo tanto:

$$[\text{Ac}^-] = 0.04 - 0.025 = 0.015 \text{ M}$$

$$[\text{HAc}] = 0.04 + 0.025 = 0.065 \text{ M}$$

Se ha formado una disolución amortiguadora HAc/Ac^- , el pH será:

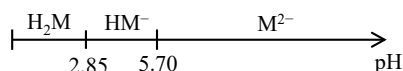
$$\text{pH} = 10.33 + \log \frac{0.015}{0.065} = 4.12 \quad [\text{H}^+] = 10^{-4.12} \ll 0.015 \quad \text{Correcto}$$

Problema 32: pH de una mezcla de 30 mL de las especies del ácido malónico H_2M 0.12 M y 50 mL de malonato sódico Na_2A 0.16 M.

Dilución:

$$C_{\text{Na}_2\text{M}} = \frac{0.16 \times 50}{50 + 30} = 0.10 \text{ M} \quad C_{\text{H}_2\text{M}} = \frac{0.12 \times 30}{80} = 0.045 \text{ M}$$

El diagrama de predominio del ácido malónico:



Vemos que ácido malónico H_2M y el malonato M^{2-} no son compatibles pues no tienen un pH común de predominio, por lo que reaccionan entre sí:



De las concentraciones iniciales vemos que el reactivo limitante es el ácido malónico, luego $x=0.045$:

$$[\text{M}^{2-}] = C - x = 0.10 - 0.045 = 0.055 \text{ M}$$

$$[\text{HM}^-] = 2x = 2 \times 0.045 = 0.090 \text{ M}$$

Disolución amortiguadora $\text{HM}^-/\text{M}^{2-}$:

$$\text{pH} = 5.70 + \log \frac{0.055}{0.090} = 5.49 \quad [\text{H}^+] = 10^{-5.49} \ll 0.055 \quad \text{Correcto}$$

Capacidad amortiguadora

La capacidad de una disolución amortiguadora o tampón para mantener el pH constante se mide mediante la **capacidad amortiguadora** que mide la concentración de ácido o base fuertes necesarios para variar el pH de la disolución amortiguadora en una unidad:

$$\beta = \frac{dC_{\text{OH}}}{d\text{pH}} = -\frac{dC_{\text{H}}}{d\text{pH}}$$

donde C_{OH} y C_{H} son las concentraciones de base y ácido fuerte respectivamente. Si consideramos una disolución amortiguadora HA/A^- con concentraciones C_{HA} y C_{A} de ácido y base conjugadas respectivamente, a la que se le añade un ácido fuerte HCl , en concentración C_{H} , el balance de cargas será:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Sustituyendo:

$$C_{\text{HA}} + h = \frac{K_{\text{w}}}{h} + \frac{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}}}{1 + K_{\text{HA}}h} + C_{\text{H}}$$

Derivando se obtiene la capacidad amortiguadora:

$$\beta = -\frac{dC_{\text{H}}}{d\text{pH}} = \left(h + \frac{K_{\text{w}}}{h} + \frac{(C_{\text{HA}} + C_{\text{A}})K_{\text{HA}}h}{(1 + K_{\text{HA}}h)^2} \right) \times \ln 10$$

En función de las concentraciones:

$$\beta = \left([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \frac{[\text{A}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} \right) \times \ln 10$$

Por lo tanto, la capacidad amortiguadora tiene tres aportaciones:

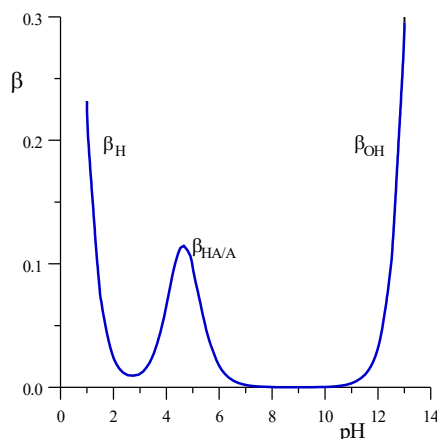
$$\beta = \beta_{\text{H}} + \beta_{\text{OH}} + \beta_{\text{HA/A}^-}$$

la primera se debe a la propia concentración de protones y predomina a pH muy ácidos, la segunda a la concentración de iones hidróxido y predomina en disoluciones suficientemente básicas y finalmente la última se debe a la presencia del tampón que predomina cuando las concentraciones de ácido y base conjugada son apreciables, esta última contribución será máxima cuando en la disolución la concentración de ácido y base sean iguales:

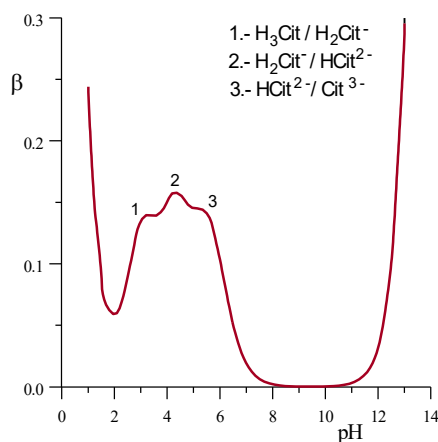
$$\beta_{\text{HA/A}^-} = \frac{[\text{A}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} \times \ln 10 \cong \frac{C_{\text{A}}C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}} + C_{\text{HA}}} \times \ln 10$$

Por lo tanto, la capacidad amortiguadora máxima se produce cuando $C_{\text{A}}=C_{\text{HA}}$ y $\text{pH}=\text{pK}_{\text{a}}$.

En la figura siguiente se puede ver la variación de la capacidad amortiguadora para una disolución de ácido acético 0.2 M.



En el caso de un ácido poliprótico se forman varios sistemas amortiguadores. Por ejemplo, para el ácido cítrico con $\text{pK}_{\text{as}} = 3.13, 4.76 \text{ y } 6.40$:



Combinando diversos ácidos es posible componer disoluciones amortiguadoras universales que amortigüen una amplia zona de pH. El inconveniente de estos tampones múltiples es la elevada

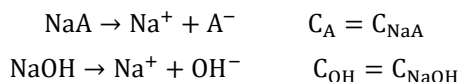
concentración de iones que puede afectar a los equilibrios y que algunos de sus componentes pueden formar complejos con iones metálicos, por lo que es necesario elegir adecuadamente los componentes según el uso que se le va a dar.

Problema 33: De las mezclas siguientes, calcula el pH e indica si se forma o no, una disoluciones amortiguadora de pH:

a) 50 mL de NaOH 0.08 M y 50 mL de CH₃COONa 0.24 M

b) 50 mL de NaOH 0.16 M y 50 mL de CH₃COOH 0.26 M

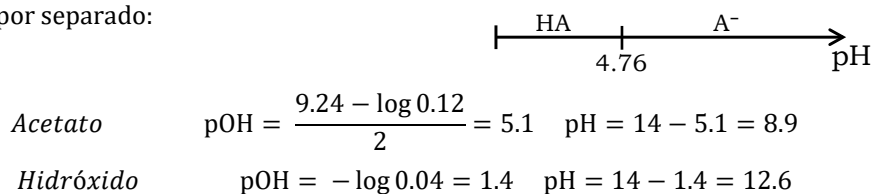
a) En este caso se mezclan una base fuerte y una débil, por lo que **no es una disolución amortiguadora**, aunque la base fuerte amortiguará el pH debido a su concentración.



Las concentraciones iniciales serán:

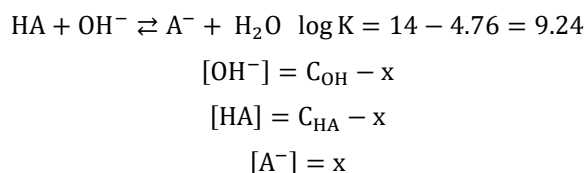
$$C_{\text{OH}} = \frac{0.08 \times 50}{50 + 50} = 0.04 \text{ M} \quad C_A = \frac{0.24 \times 50}{50 + 50} = 0.12 \text{ M}$$

El hidróxido y el acetato son dos bases y el pH lo marca la más fuerte. Podemos calcular el pH que se obtendría por separado:



El pH de la mezcla será 12.6, que es tan básico que mantiene al acetato sin protonarse como se ve en el diagrama de predominio.

b) Tenemos una base fuerte y un ácido débil. El hidróxido y el ácido acético no son compatibles y reaccionarán:



Las concentraciones iniciales serán:

$$C_H = \frac{0.16 \times 50}{50 + 50} = 0.08 \text{ M} \quad C_A = \frac{0.26 \times 50}{50 + 50} = 0.13 \text{ M}$$

Como la reacción es cuantitativa aplicaremos la aproximación del reactivo limitante para obtener unas concentraciones iniciales más cercanas a las del equilibrio. El reactivo limitante será el menos concentrado pues la estequiometría es 1:1, en este caso el OH⁻, por lo que $x=0.08$, y sustituyendo en los balances:

$$\begin{aligned}[\text{OH}^-]_o &= 0.08 - 0.08 = 0 \\ [\text{HA}]_o &= 0.13 - 0.08 = 0.05 \text{ M} \\ [\text{A}^-]_o &= 0.08 \text{ M}\end{aligned}$$

Vemos que se ha formado una **disolución amortiguadora** con concentraciones similares de ácido y base conjugada. Con estas concentraciones el pH será:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_o}{[\text{HA}]_o} = 4.76 + \log \frac{0.08}{0.05} = 4.96 \quad h = 10^{-4.96} \ll 0.05 \quad \text{correcto}$$

Problema 34: Calcula la concentración de NaOH que debe tener una disolución de ácido malónico 0.2 M ($pK_{a1} = 2.85$, $pK_{a2} = 5.70$) para que el pH este amortiguado en un valor de 5.9

Si se conoce el pH puede sustituirse en el balance de cargas. Como se vio en el apartado 4, para una disolución de ácido diprótico y base fuerte:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

Y en función de h :

$$C_{OH} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{\beta_1 h + 2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_A$$

Sustituyendo los datos:

$$C_{OH} + 10^{-5.9} = \frac{10^{-14}}{10^{-5.9}} + \frac{10^{5.7-5.9} + 2}{1 + 10^{5.7-5.9} + 10^{8.55-2 \times 5.9}} 0.2$$

De donde:

$$C_{OH} = 10^{-8.1} - 10^{-5.9} + \frac{10^{-0.2} + 2}{1 + 10^{-0.2} + 10^{-3.25}} 0.2 = 0.323 \text{ M}$$

Apéndice I. Resolución de problemas de equilibrio sin simplificaciones

El procedimiento general para resolver cualquier sistema en equilibrio consiste en especificar claramente el problema planteando todas las reacciones, sus constantes y los balances necesarios. Una vez establecidas las especies cuyas concentraciones se desea conocer y planteado el sistema de ecuaciones con igual ecuaciones que especies se resuelve de forma numérica. Lo aplicaremos al ejemplo sencillo de un ácido débil de concentración C_A y una base fuerte de concentración C_{OH} , que se vio anteriormente. Las ecuaciones obtenidas han sido:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

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

$$C_{HA} = [A^-] + [HA]$$

$$C_{OH} + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Dada la heterogeneidad de las ecuaciones para el éxito de la resolución se tomarán las concentraciones en forma de $pC = -\log C$, y se normalizarán todas las ecuaciones a la unidad para que el mismo peso. Las ecuaciones transformadas son:

$$\frac{pA + pH - pHA}{pK_a} - 1 = 0 = b_1$$

$$\frac{pOH + pH}{pK_w} - 1 = 0 = b_2$$

$$\frac{10^{-pA} + 10^{-pHA}}{C_A} - 1 = 0 = b_3$$

$$\frac{10^{-pOH} + 10^{-pA}}{C_{OH} + 10^{-pH}} - 1 = 0 = b_4$$

Finalmente se minimiza la suma de los balances al cuadrado:

$$\chi = b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + b_4^2 + b_5^2 = 0$$

Esta función será cero en el mínimo, esto es en la solución del sistema de ecuaciones. En el ejemplo se muestra el ácido fórmico en concentración muy pequeña, $C_A = 5 \times 10^{-8}$ M. Los valores iniciales de las variables serán pH=7, pOH=7, pA=8, pHA=9. Aplicando la herramienta *Solver* de Excel, la hoja inicial es:

G2 fx =F2^2+F3^2+F4^2+F5^2							
	A	B	C	D	E	F	G
1	Compuestos	Conc. Inicial	Variables	pC	C	Balances	Suma Cuadrados
2	HA	0,00000005	pH	7	0,0000001	-0,60427807	0,983551992
3	NaOH	0	pOH	7	0,0000001	0	
4			pA	8	0,0000001	0,78	
5	pK _{HA}	3,74	pHA	9	1E-09	-0,1	
6	pK _w	14					
7							

Y después de la optimización:

	A	B	C	D	E	F	G
	Compuestos	Conc. Inicial	Variables	pC	C	Balances	Suma Cuadrados
	HA	0,00000005	pH	6,892600751	1,2806E-07	1,058E-10	4,00295E-19
	NaOH	0	pOH	7,10739924	7,8091E-08	6,2178E-10	
			pA	7,301335509	4,9965E-08	3,0214E-11	
	pK _{HA}	3,74	pHA	10,45393626	3,5161E-11	-3,9751E-11	
	pK _w	14					

El programa modifica los valores de pC (columna D), calcula las concentraciones $C = 10^{-pC}$, (columna E), evalúa los balances (columna F) y la suma de cuadrados (celda G2), para obtener el valor más pequeño de la celda objetivo G2. En este caso, pH=6.89 es el resultado final que minimiza la suma. Vemos que el resultado es idéntico al obtenido en una disolución de HCl de la misma concentración. Lo que nos permite comprobar que el ácido fórmico está completamente dissociado y se comporta como un ácido fuerte a concentraciones muy pequeñas.

Apéndice II. Resolución de la ecuación de pH

La resolución numérica de una ecuación de pH consiste en encontrar el valor de pH ($h=10^{-pH}$) que hace igual a cero la función:

$$f(h) = C_{OH} + h - \frac{K_w}{h} - \frac{C_A}{1 + Kh}$$

Pueden utilizarse varios métodos como el de la bisección o incluso dibujar la función entre pH=0 y 14 para ver a que valor corta el eje. También el Solver de Excel minimizando $f(h)^2$.

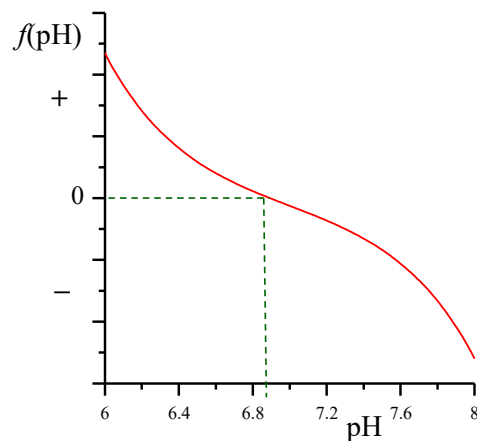
En el ejemplo del ácido fórmico visto anteriormente,

$$f(pH) = 10^{-pH} - \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} - \frac{5 \times 10^{-8}}{1 + 10^{3,74-pH}}$$

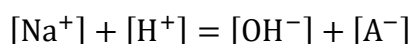
El método de la bisección consiste en ir reduciendo el intervalo donde la función pasa de positivo a negativo. Se inicia con dos puntos extremos que tengan signos opuestos para que entre ellos esté la solución. Por ejemplo:

$$f(\text{pH}=4)=+ \quad f(\text{pH}=11)=-$$

Se prueba el punto medio: $f(\text{pH}=7.5)=-$ se sustituye el 11, el punto medio ahora es 5.75 $f(\text{pH}=5.75)=+$, se sustituye el 4, $f(\text{pH}=6.625)=+$, $f(\text{pH}=7.063)=-$. Hemos acotado la solución entre 6.625 y 7.063. Puede seguirse hasta alcanzar la exactitud deseada.



Se resuelve ahora una disolución de base débil, acetato sódico 0.05 M. Balance de cargas:



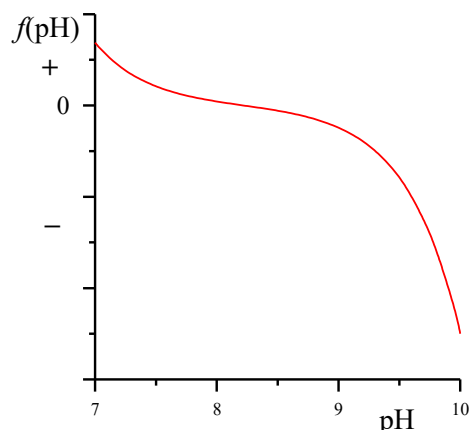
sustituyendo:

$$C_A + h = \frac{K_w}{h} + \frac{C_A}{1 + Kh}$$

$$f(\text{pH}) = 0.05 + 10^{-\text{pH}} - \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} - \frac{0.05}{1 + 10^{3.74-\text{pH}}}$$

Como el pH será básico, pero no mucho al ser una base débil se probará entre 7 y 10. La solución exacta es $\text{pH}=8.220$ y el pH obtenido utilizando la ecuación simplificada para una base débil:

$$\text{pOH} = \frac{14 + 3.74 + \log 0.05}{2} = 8.219$$

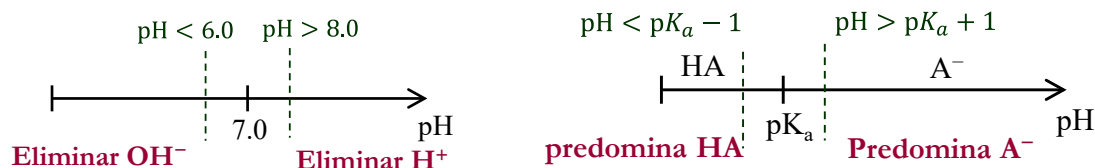


Apéndice III. Resolución simplificando el balance de cargas.

Como se ha comentado, en ocasiones es posible resolver la ecuación de pH aplicando **dos tipos de simplificaciones**:

1. **Eliminar la contribución del agua.** Para ello si el pH es ácido se elimina $[\text{OH}^-]$ y si es básico se elimina $[\text{H}^+]$
2. **Eliminar las especies que no predominen y sus términos correspondientes.**

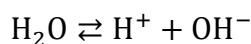
Tomaremos las siguientes referencias:



El principal problema del balance de cargas es que depende de la carga de las especies y por lo tanto será formalmente diferente para un ácido neutro como el acético y para uno cargado

como el amonio (NH_4^+). Cuando en el balance de cargas aparecen iones que no intervienen en los equilibrios ácido base (Na^+ , Cl^-), la simplificación 2 no puede aplicarse directamente y antes debe acondicionarse eliminando todas las especies que no intervienen en el equilibrio sustituyéndolas por los balances de materia. Veamos los ejemplos más representativos.

Ácido monoprótico: HA



Especies en el equilibrio: H^+ , OH^- , A^- , HA, balance de cargas:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Que en función de h :

$$h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_a}{K_a + h} C_{\text{HA}} \quad \text{o bien} \quad h = \frac{K_w}{h} + \frac{1}{1 + K_h} C_{\text{HA}}$$

En los ejemplos de sistemas monopróticos utilizaremos K_a en lugar de K , dado que solo hay un equilibrio de disociación/protonación.

Simplificación 1, si la concentración es suficientemente elevada la disolución será ácida, la disociación del ácido inhibe la del agua y la concentración de $[\text{OH}^-] \ll [\text{A}^-] \cong [\text{H}^+]$, por lo tanto:

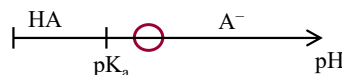
$$h = \frac{K_a}{K_a + h} C_A$$

Que da lugar a una ecuación de segundo grado: $h^2 + K_a h - K_a C_A = 0$

Esta ecuación permite resolver cualquier problema de un ácido monoprótico si el $\text{pH} < 6.0$

Simplificación 2, si el ácido es **fuerte** la disociación es completa y predomina la base conjugada: $[\text{HA}] \ll [\text{A}^-]$, y por lo tanto $h \ll K_a$ y el $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$:

$$h = \frac{K_w}{h} + C_A \quad \rightarrow \quad h^2 - C_A h - K_w = 0$$



Ambas simplificaciones $h = C_A \quad \rightarrow \quad \text{pH} = -\log C_A$,

será correcta si $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$ y $\text{pH} < 6.0$

Si el ácido es **débil** la disociación será pequeña y $[\text{HA}] \gg [\text{A}^-]$ por lo tanto $h \gg K_a$ y el $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$

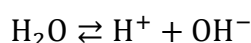
$$h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_a}{h} C_A \quad \rightarrow \quad h = \sqrt{K_w + K_a C_A}$$



Ambas simplificaciones $h = \sqrt{K_a C_A} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \log C_A}{2}$

En este último caso debe cumplirse que $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ y $\text{pH} < 6.0$, para aceptar ambas simplificaciones.

Si el ácido fuese el amonio, se habría disuelto cloruro de amonio, por ejemplo:



Especies en el equilibrio: H^+ , OH^- , NH_3 , NH_4^+ y Cl^- , balance de cargas:

$$[NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

Si sustituimos en función de h :

$$\frac{h}{K_a + h} C_{HA} + h = \frac{K_w}{h} + C_{HA}$$

El amonio es un ácido muy débil, por lo que $h \gg K_a$, luego aplicando la simplificación 2:

$$C_{HA} + h = \frac{K_w}{h} + C_{HA} \quad pH = 7 \quad \text{Incorrecto}$$

En estos casos debe operarse para combinar los términos del ácido, o acondicionar el balance sustituyendo el cloruro del balance de materia:

$$[Cl^-] = C_{HA} = [NH_3] + [NH_4^+]$$

Y el balance de cargas quedará:

$$[NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] + [NH_3] + [NH_4^+]$$

Finalmente:

$$[H^+] = [OH^-] + [NH_3]$$

Y en función de h :

$$h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_a}{K_a + h} C_{HA}$$

Ahora es idéntico al de un ácido débil neutro.

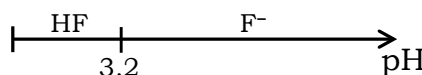
Problema 35: Determina el pH de las siguientes disoluciones: a) HCl 5×10^{-8} M b) ácido fluorhídrico 0.001 M ($pK_a=3.2$)

a) ácido fuerte: $pH = -\log C_A = -\log 5 \times 10^{-8} = 7.30 > 6.0$ **Incorrecto**

$$h = \frac{K_w}{h} + C_A \rightarrow h^2 - 5 \times 10^{-8}h - 10^{-14} = 0 \rightarrow h = 1.28 \times 10^{-7} \rightarrow pH = 6.89$$

b) ácido débil

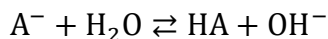
$$pH = \frac{pK_a - \log C_A}{2} = \frac{3.2 + 3}{2} = 3.1 > 2.2 \quad \text{Incorrecto}$$



$$h = \frac{K_a}{K_a + h} C_A \rightarrow h^2 + 10^{-3.2}h - 10^{-6.2} = 0 \rightarrow h = 5.39 \times 10^{-4} \rightarrow pH = 3.27$$

Especie básica monoprótica: NaA

En la disolución: $NaA \rightarrow Na^+ + A^-$ $[Na^+] = C_A = C_{NaA}$



La hidrólisis de la base genera iones hidróxido y el pH será básico.

Balance de Masas: $C_A = [A^-] + [HA]$

Balance de cargas: $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$

En este balance si puede hacerse la **simplificación 1** pues en medio básico $[H^+] \ll [OH^-]$ y obtener:

$$[Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

$$C_A = \frac{K_w}{h} + \frac{h}{K_a + h} C_A \quad \rightarrow \quad C_A h^2 - K_w h - K_a K_w = 0$$

Pero, en este balance no puede hacerse la simplificación 2 directamente debido a que aparece el ion sodio, debe acondicionarse considerando que:

$$[Na^+] = C_A = [A^-] + [HA]$$

Sustituyendo en el balance de cargas:

$$[A^-] + [HA] + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Por lo que:

$$[HA] + [H^+] = [OH^-]$$

En función de h :

$$\frac{h}{K_a + h} C_A + h = \frac{K_w}{h}$$

Simplificación 1, la hidrólisis de la base da un medio básico que es suficiente para reducir la disociación del agua y $[H^+] \ll [OH^-]$ y $[HA] \cong [OH^-]$:

$$\frac{1}{1 + Kh} C_A = \frac{K_w}{h} \quad \rightarrow \quad KC_A h^2 - KK_w h - K_w = 0$$

Igual a la que vimos antes. Si el $pH > 8.0$ se dará por buena la simplificación.

Simplificación 2. Si **base fuerte** $[HA] \gg [A^-]$, luego $h \gg K_a$:

$$C_A + h = \frac{K_w}{h} \quad \rightarrow \quad h^2 + C_A h - K_w = 0$$

Será adecuada si $pH < pK_a - 1$

$$\text{Ambas simplificaciones} \quad \rightarrow \quad C_A = \frac{K_w}{h}$$

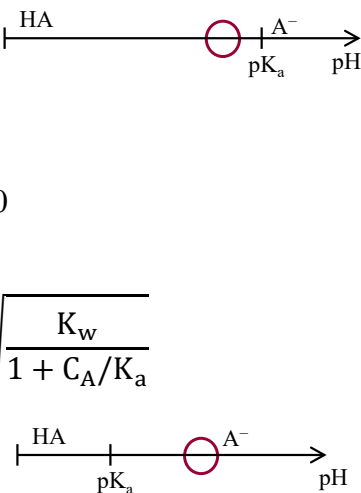
$$\rightarrow \quad pH = 14 + \log C_A$$

En este caso debe cumplirse que $pH < pK_a - 1$ y que $pH > 8.0$

Si **base débil** $[HA] \ll [A^-]$, luego $h \ll K_a$:

$$\frac{h}{K_a} C_A + h = \frac{K_w}{h} \quad \rightarrow \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{1 + C_A/K_a}}$$

Se acepta si $pH > pK_a + 1$



$$\text{Ambas simplificaciones} \quad \rightarrow \quad h = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_A}} \quad \rightarrow \quad pH = \frac{14 + pK_a + \log C_A}{2}$$

Deben cumplirse las condiciones $pH > pK_a + 1$ y $pH > 8.0$ para aceptar el resultado.

Problema 36: Determina el pH de una disolución de dietilamina 0.01 M ($pK_b = 3.1$)

La dietilamina es neutra (B) y su ácido está cargado positivamente (HB^+):

$$[HB^+] + [H^+] = [OH^-]$$

$$\frac{h}{K_a + h} C_A + h = \frac{K_w}{h}$$

$$\text{base débil } \text{pH} = \frac{14 + \text{p}K_a + \log C_A}{2} = \frac{14 + 10.9 - 2}{2} = 11.45 < 11.9 \quad \text{Incorrecto}$$

Despreciando solo h :

$$C_A h^2 - K_w h - K_a K_w = 0 \rightarrow 0.01 h^2 - 10^{-14} h - 10^{-24.9} = 0$$

$$h = 4.08 \times 10^{-12} \rightarrow \text{pH} = 11.39$$

Mezcla de ácidos o bases

Supongamos la mezcla de un ácido fuerte HCl y dos débiles, HA y HB. El balance de cargas será:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{A}^-] + [\text{B}^-]$$

Como el pH es suficientemente ácido podemos despreciar $[\text{OH}^-]$ y en función de h :

$$h = C_{\text{HCl}} + \frac{K_{a,\text{HA}}}{K_{a,\text{HA}} + h} C_{\text{HA}} + \frac{K_{a,\text{HB}}}{K_{a,\text{HB}} + h} C_{\text{HB}}$$

Si los ácidos HA y HB son suficientemente débiles:

$$h = C_{\text{HCl}} + \frac{K_{a,\text{HA}}}{h} C_{\text{HA}} + \frac{K_{a,\text{HB}}}{h} C_{\text{HB}}$$

que da una ecuación de segundo grado.

Si solo tenemos una mezcla de los dos ácidos débiles con $C_{\text{HCl}}=0$:

$$h = \sqrt{K_{a,\text{HA}} C_{\text{HA}} + K_{a,\text{HB}} C_{\text{HB}}}$$

Cuando se mezclan bases débiles en general hay que acondicionar el balance de cargas para hacer simplificaciones. Supongamos que se disuelve NaA y KB, el balance de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{B}^-]$$

Que considerando los balances de materia de las bases, puede transformarse en:

$$[\text{HA}] + [\text{HB}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Despreciando $[\text{H}^+]$ y poniéndolo en función de h :

$$\frac{h}{K_{a,\text{HA}} + h} C_{\text{HA}} + \frac{h}{K_{a,\text{HB}} + h} C_{\text{HB}} = \frac{K_w}{h}$$

Si las bases son suficientemente débiles:

$$\frac{h}{K_{a,\text{HA}}} C_{\text{HA}} + \frac{h}{K_{a,\text{HB}}} C_{\text{HB}} = \frac{K_w}{h}$$

Finalmente:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{\frac{C_{\text{HA}}}{K_{a,\text{HA}}} + \frac{C_{\text{HB}}}{K_{a,\text{HB}}}}}$$

Problema 37: Calcular el pH de una disolución de ácido acético 0.08 M y ácido formico 0.06 M. Compara el pH con el que darían los ácidos solos.

Los ácidos individualmente darían los siguiente pHs:

$$\text{acético} \quad \text{pH} = \frac{4.76 - \log 0.08}{2} = 2.93$$

$$\text{fórmico} \quad \text{pH} = \frac{3.74 - \log 0.06}{2} = 2.48$$

Y la mezcla:

$$h = \sqrt{10^{-4.76} \times 0.08 + 10^{-3.74} \times 0.06} = 3.51 \times 10^{-3} \text{M} \quad \text{pH} = 2.45$$

Mezcla de HA y NaA C_A Disolución amortiguadora

Supondremos concentraciones C_{HA} de HA y C_A de NaA.

Los balances de masas serán:

$$[\text{Na}^+] = C_A$$

$$C_{A(\text{total})} = C_A + C_{HA} = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

Y el balance de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Sustituyendo:

$$C_A + h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_a}{K_a + h} (C_A + C_{HA})$$

En este caso, no puede eliminarse una especie frente a otra pues ambas están en concentraciones similares, solo puede hacerse la simplificación de eliminar el H^+ o el OH^- o ambos. Para empezar, es mejor obtener primero la ecuación más simplificada eliminando ambos términos. Considerando que $[\text{Na}^+] = C_A$, el balance de cargas simplificado quedará:

$$C_A = \frac{K_a}{K_a + h} (C_A + C_{HA})$$

operando:

$$C_A K_a + C_A h = C_A K_a + C_{HA} K_a$$

de donde:

$$h = K_a \frac{C_{HA}}{C_A}$$

Tomando logaritmos y operando:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_A}{C_{HA}}$$

Este resultado se dará por bueno si:

$$C_A \text{ y } C_{HA} \gg [\text{H}^+] \text{ y } [\text{OH}^-]$$

De lo contrario, tendremos que eliminar solo $[\text{H}^+]$ o bien $[\text{OH}^-]$ dependiendo de que el pH obtenido sea básico:

$$C_A = \frac{K_w}{h} + \frac{K_a}{K_a + h} (C_A + C_{HA})$$

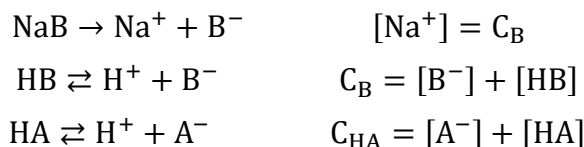
o ácido:

$$C_A + h = \frac{K_a}{K_a + h} (C_A + C_{HA})$$

En ambos casos se llega a una ecuación de segundo grado. Si ambas concentraciones iniciales son muy pequeñas habría que resolver el balance sin simplificar.

Mezcla de ácido y base diferentes

Supongamos HA y NaB. Reacciones y balances de masa:



Y el balance de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{B}^-]$$

Acondicionamos el balance, considerando que $[\text{Na}^+] = C_B = [\text{B}^-] + [\text{HB}]$

$$[\text{HB}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Con las constantes y los balances podemos poner las concentraciones en función de h , sustituyendo:

$$\frac{h}{K_{aHB} + h} C_B + h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_{aHA}}{K_{aHA} + h} C_{HA}$$

El pH podrá ser ácido o básico y no se pueden plantear simplificaciones sin conocer el problema real. Veamos dos casos:

1) Ambas especies están en concentración suficientemente elevada y puede eliminarse H^+ y OH^- :

$$\frac{h}{K_{aHB} + h} C_B = \frac{K_{aHA}}{K_{aHA} + h} C_{HA}$$

Esto nos daría una ecuación de segundo grado. Además, si las concentraciones iniciales son iguales, $C_B = C_{HA}$:

$$h^2 = K_{aHB} K_{aHA} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{aHB} + \text{p}K_{aHA}}{2}$$

2) Las especies iniciales son compatibles, reaccionarán débilmente serán las especies predominantes, en este caso $[\text{B}^-] \gg [\text{HB}]$ ($K_{aHB} \gg h$) y $[\text{HA}] \gg [\text{A}^-]$ ($h \gg K_{aHA}$), por lo tanto:

$$\frac{h}{K_{aHB}} C_B + h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_{aHA}}{h} C_{HA}$$

De donde:

$$h = \sqrt{\frac{K_w + K_{aHA} C_{HA}}{1 + C_B/K_{aHB}}}$$

Si se supone que las concentraciones iniciales son suficientemente grandes de forma que pueden despreciarse $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ en el balance de cargas:

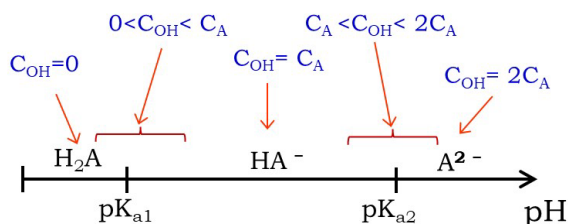
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{HaA}} C_{\text{HA}}}{C_{\text{B}}/K_{\text{aHB}}}}$$

Y si las concentraciones son iguales:

$$h = \sqrt{K_{\text{aHA}} K_{\text{aHB}}} \rightarrow \text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{aHA}} + \text{p}K_{\text{aHB}}}{2}$$

Sistema diprótico

Para realizar simplificaciones, es importante tener en cuenta el tipo de problema que puede encontrarse dependiendo de la concentración de base:



En el caso de tener la especie ácida solamente (H_2A , $C_{\text{OH}}=0$) o la especie básica (Na_2A , $C_{\text{OH}}=2C_{\text{A}}$), puede simplificarse suponiendo que se comporta como monoprótica y solo tiene lugar una disociación o una protonación y resolver como se ha visto anteriormente.

En el caso de que $C_{\text{OH}} > 0$ y $C_{\text{OH}} < 2C_{\text{A}}$ se producirán las mezclas amortiguadoras $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$, $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ o predominará la especie intermedia, por lo que el pH no será ni muy ácido ni muy básico y las concentraciones de OH^- y H^+ pueden ser lo suficientemente pequeñas para poder eliminar ambas del balance de cargas, quedando:

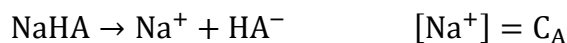
$$[\text{Na}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

Sustituyendo

$$C_{\text{OH}} = \frac{\beta_1 h + 2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_{\text{A}}$$

Que nos dará una ecuación de segundo grado.

Veamos con más detalle el caso de una **especie intermedia** de un ácido diprótico. Supongamos una disolución de NaHA de concentración C_{A} . Esta sal se disocia completamente:



La especie intermedia desarrollará los equilibrios del ácido diprótico que vimos antes, se puede protonar o desprotonar. La ecuación más simple para obtener el pH de una especie intermedia se obtiene eliminando H^+ y OH^- del balance de cargas:

$$C_{\text{A}} = \frac{\beta_1 h + 2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_{\text{A}}$$

Ahora $C_{\text{OH}}=C_{\text{A}}$, pues se ha neutralizado exactamente un protón de H_2A . Operando:

$$1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 = \beta_1 h + 2$$

Finalmente:

$$\beta_2 h^2 = 1 \rightarrow h^2 = \frac{1}{\beta_2} = \frac{1}{K_1 K_2} = K_{a1} K_{a2} \rightarrow \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$$

Para obtener una ecuación más exacta tenemos que acondicionar el balance de cargas substituyendo la concentración de catión sodio teniendo en cuenta que:

$$[\text{Na}^+] = C_A = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}]$$

Por lo tanto:

$$[\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

Finalmente:

$$[\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

Sustituyendo:

$$\frac{\beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_A + h = \frac{K_w}{h} + \frac{1}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_A$$

Si suponemos que la especie predominante es la intermedia: $[\text{HA}^-] \gg [\text{A}^{2-}] \cong [\text{H}_2\text{A}]$, entonces $\beta_1 h \gg 1 \cong \beta_2 h^2$, por lo tanto:

$$\frac{\beta_2 h^2}{\beta_1 h} C_A + h = \frac{K_w}{h} + \frac{1}{\beta_1 h} C_A$$

Como $\beta_2 = \beta_1 K_2$, $\beta_1 = K_1 = 1/K_{a2}$, $K_2 = 1/K_{a1}$:

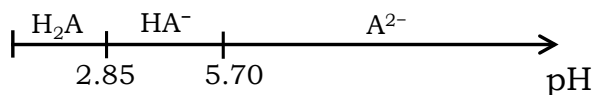
$$\frac{C_A}{K_{a1}} h + h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_{a2}}{h} C_A \rightarrow h = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2} C_A}{1 + C_A/K_{a1}}}$$

Si se supone que la concentración inicial de la especie es suficientemente grande para que $[\text{H}_2\text{A}] \gg [\text{H}^+]$ y $[\text{A}^{2-}] \gg [\text{OH}^-]$, pueden despreciarse $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ en el balance de cargas:

$$h = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \rightarrow \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$$

Problema 38: El ácido malónico es un ácido diprótico con $\text{p}K_{a1} = 2.85$ y $\text{p}K_{a2} = 5.70$. Determina pH de una disolución de NaHM 0.1 M y 0.01 M

Primero plantearemos el diagrama de predominio



Es una especie intermedia en concentración alta, por lo que:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{2.85 + 5.70}{2} = 4.275$$

Si consideramos la ecuación más exacta:

$$C_A = 0.1 \text{ M} \quad h = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2} C_A}{1 + C_A/K_{a1}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} + 10^{-5.7} \times 0.1}{1 + 0.1/10^{-2.85}}} = 5.27 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.278$$

$$C_A = 0.01 \text{ M} \quad h = \sqrt{\frac{10^{-14} + 10^{-5.7} \times 0.01}{1 + 0.01/10^{-2.85}}} = 4.97 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.304$$