

# ACIDEZ Y pH

# ACIDEZ Y pH

Xiomara Romero, Pedro Navarro  
Juan Noguera

VII Escuela Venezolana  
para la Enseñanza de la **Química**  
Mérida, del 05 al 09 de Diciembre de 2005

## VI ESCUELA VENEZOLANA PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

### Edición 2005

El libro **Acidez y pH** fue escrito especialmente como material de apoyo de uno de los cursos ofrecidos en la *VII Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química*. La *Escuela* es un programa organizado por CELCIEC-ULA, diseñada en base a Cursos de Actualización dirigidos a los docentes de Química de la Educación Básica, Media y Diversificada.

Evaluación de la edición: Bernardo Fontal, Ricardo Contreras

Comité organizador del VII Encuentro con la Química: Bernardo Fontal, Fernando Bellandi, Marisela Reyes, Ricardo Contreras

Autor: Xiomara Romero  
Pedro Navarro

E-mail: [pnavarro@ula.ve](mailto:pnavarro@ula.ve)

Portada: Yanelly Gavidia

Diseño y diagramación: Smart Service C.A.

Se autoriza la reproducción parcial y total de esta obra, únicamente para fines de enseñanza, respetando los créditos del VII Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química y de los autores.

Derechos reservados © 2005, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Organometálicos La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela. Tlf: +58 274 2401380, Fax: +58 274 2401286, E-mail: [escueladequimica@hotmail.com](mailto:escueladequimica@hotmail.com)

Hecho en Venezuela  
Depósito legal:

## pH y Acidez.

Existen dos clases de compuestos químicos relacionados entre sí y que son muy importantes en la vida diaria. Se trata de los ácidos y las bases. Algunos ácidos muy conocidos son el vinagre (ácido acético), la vitamina C (ácido ascórbico) y el ácido del acumulador (ácido sulfúrico). Son bases muy comunes la lejía (hidróxido de sodio), el polvo para hornear (bicarbonato de sodio) y el amoníaco.

En la contaminación del aire y del agua suelen intervenir los ácidos y bases. Por ejemplo, la lluvia ácida es un grave problema ambiental, y en muchos casos el agua alcalina (básica) no es potable.

¿Sabías que los cuatro sabores tienen relación con la química de ácidos y bases? Los ácidos tienen sabor agrio, las bases tienen sabor amargo, y los compuestos que se forman cuando un ácido reacciona con una base (sales) tienen sabor salado. El sabor dulce es más complicado. Para que un compuesto tenga sabor dulce, debe tener un grupo de tipo ácido y uno de tipo básico, además de la geometría correcta para encajar en el receptor del sabor dulce.

## Ácidos y bases: definiciones experimentales

¿Cómo saber si un compuesto es un ácido o una base?  
Comencemos por enumerar algunas de sus propiedades.

Los ácidos son compuestos que

1. hacen que el colorante indicador tornasol cambie a rojo
2. tienen sabor agrio
3. disuelven los metales activos (como cinc o hierro) y producen hidrógeno gaseoso
4. reaccionan con las bases para formar agua y compuestos iónicos llamados sales.

Los ácidos y las bases son especies químicas opuestas, así que sus propiedades son muy diferentes. Las bases son compuestos que

1. hacen que el colorante indicador tornasol cambie a azul
2. tienen sabor amargo
3. se sienten resbalosas al tacto
4. reaccionan con ácidos para formar agua y sales

Los alimentos que son ácidos se identifican se identifican por su sabor agrio. El vinagre y el jugo de limón son buenos

ejemplos. El vinagre es una solución acuosa de ácido acético (alrededor de 5 %). Los limones, las limas y otros frutos cítricos contienen ácido cítrico. El ácido láctico confiere al yogurt un sabor ácido, y se suele agregar ácido fosfórico a las bebidas carbonatadas para impartirles acidez. En cambio, el sabor amargo del agua tónica es atribuible a la presencia de quinina, que es una base.

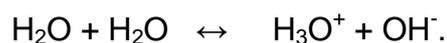
Aunque todos los ácidos tienen sabor agrio y las bases saben amargas, difícilmente un ensayo de sabor es la mejor prueba de uso general para determinar si una sustancia es un ácido o una base. Algunos ácidos y bases son muy venenosos, y muchos son considerablemente corrosivos, a menos que estén muy diluidos.

Los datos experimentales indican que todos los ácidos tienen iones hidrógeno ( $H^+$ ) y las propiedades de las bases en agua se deben al ion hidróxido  $OH^-$ . El medio más común para identificar una sustancia como ácido o como base es la prueba del tornasol. Si introduces una tira de papel tornasol neutro (de color violeta) en una solución desconocida y el color cambia a rosa, la solución es ácida. Si el color de la tira cambia a azul, la solución es básica. Si la tira no cambia de color, la solución no es ácida ni básica.

El tornasol es sólo uno de varios cientos de compuestos conocidos que son indicadores ácido-base. Muchos colorantes naturales de alimentos, como los del jugo de uva, el repollo morado y el arándano, son indicadores ácido-base, como también lo son casi todos los colorantes de los pétalos de las flores.

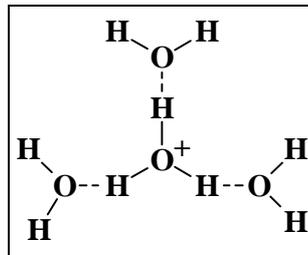
## La ionización del agua

La ionización del agua es la transferencia de un protón de una molécula de agua a otra, dando como resultado un ion hidrógeno hidratado y un ion oxhidrilo:



Desde luego que esto es sólo una representación simplificada de lo que ocurre en realidad, pero pone de manifiesto el hecho de que el ion hidrógeno en solución acuosa no es solamente un protón, sino que está firmemente unido a una molécula de agua. La energía que se requiere para disociar completamente el  $\text{H}_3\text{O}^+$  en  $\text{H}_2\text{O}$  y un protón es casi el triple de la energía que se requiere para romper la mayoría de los enlaces covalentes.

El  $\text{H}_3\text{O}^+$  está aún más hidratado; tiene una molécula de agua unida a cada uno de sus hidrógenos por medio de enlaces de hidrógeno. Estas tres moléculas de agua adicionales constituyen la capa primaria de hidratación del  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



La fuerza de los enlaces de hidrógeno (guiones) es solo un décimo de la de los enlaces covalentes ordinarios, pero es mayor que la de los enlaces de hidrógeno que unen las moléculas de agua formando agregados. Estos enlaces de hidrógeno permanecen intactos a la temperatura ambiente, de modo que la unidad más pequeña de ion hidrógeno hidratado es  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Un número mucho mayor de moléculas de agua (capas secundarias de hidratación) se unen por enlaces de hidrógeno más débiles; y, en el punto de congelación, forman agregados de un tamaño próximo al de los cristales de hielo.

**El producto iónico del agua.** Para nuestros propósitos, sin embargo, no es importante el número de moléculas de agua unidas a un ion en una solución acuosa, y simplificamos la escritura anotando todas las fórmulas con el menor número de moléculas de agua, a menos que deseemos dar énfasis al hecho de que el ion está hidratado. Así, la ionización del agua queda abreviada:



y se sobreentiende que tanto  $\text{H}^+$  como  $\text{OH}^-$  son iones hidratados. La constante de equilibrio debe ser rigurosamente expresada en términos de actividades:

$$\{\text{H}^+\} \{\text{OH}^-\} = K \{\text{H}_2\text{O}\}.$$

Ya que vamos a tratar con soluciones diluidas, podemos emplear una expresión más sencilla. En una solución diluida, el agua se encuentra en gran exceso, y, cuando varía la concentración de las sustancias disueltas en ella, no cambia apreciablemente la concentración del agua ni tampoco su

actividad. Por tanto, generalmente, se incluye la concentración del agua en la constante de equilibrio.

Definimos el producto iónico del agua,  $K_w^0$ , por la relación

$$K_w^0 \{H_2O\} = K N_{H_2O}$$

donde  $\{H_2O\}$  es la actividad del agua expresada en moles/litro, y  $N_{H_2O}$  es la fracción molar del agua en la solución. En las soluciones diluidas,  $\{H_2O\}$  es aproximadamente igual a 55,6 moles/litro y  $N_{H_2O}$  es aproximadamente igual a la unidad. A 25° C,

$$K_a^0 = 1,80 \times 10^{-16}, \quad y \quad K_w^0 = 1,00 \times 10^{-14}.$$

Si se supone que los coeficientes de actividad son iguales a la unidad, se obtiene la expresión aproximada:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1,00 \times 10^{-14}. \quad (1)$$

**Definición de pH.** Como las concentraciones de las soluciones son casi siempre menos que un mol/litro, el logaritmo de la concentración es casi siempre un número negativo. Pero como es preferible trabajar con números positivos del 1 al 10, la concentración del ion hidrógeno se expresa comúnmente como pH, que en solución diluida está dado por la relación aproximada:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+].$$

Así una solución con una concentración de iones hidrógeno de  $1,0 \times 10^{-5}$  moles/litro tiene  $\text{pH}=5,00$ . Debido al error inherente a la escala práctica de pH, muy rara vez estos valores pueden tener una exactitud mayor de  $\pm 0,01$ , que corresponde a  $\pm 2\%$  en  $[\text{H}^+]$ .

Una definición rigurosa de pH es bastante difícil de encontrar. En teoría se lo define como el logaritmo negativo de la actividad (que es la concentración en la cual se ha hecho la corrección por fuerzas interiónicas) del ion hidrógeno:  $\text{pH}=-\log_{10}[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}$ , pero el coeficiente de actividad  $\gamma_{\text{H}^+}$  de un ion simple no puede medirse experimentalmente. En la práctica, se supone que la forma de la función pH es aquella que se mide

por el medidor de pH, calibrándose el aparato en diferentes puntos por medio de las soluciones tampones o reguladoras. Se supone que los pH de estos tampones modelos son iguales a los calculados teóricamente.

**El pH del agua pura.** La forma más conveniente de deducir la segunda relación entre las concentraciones de los iones hidrógeno y oxhidrilo, es por el balance de la carga eléctrica. En el agua pura, que es eléctricamente neutra, el número total de cargas eléctricas positivas, en un volumen dado, debe ser igual al número total de cargas eléctricas negativas. Los únicos iones positivos que existen en el agua pura son los iones hidrógeno y los únicos iones negativos son los iones oxhidrilo. Por consiguiente, las concentraciones de estos iones deben ser iguales:

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

También se podría obtener esta misma relación considerando la reacción de disociación del agua. De cada molécula de agua que se ioniza se forman un ion oxhidrilo y un ion hidrógeno. Reemplazando en (1) los valores de (2), tenemos

$[H^+]^2 = 1,00 \times 10^{-14}$ ,  $[H^+] = 1,00 \times 10^{-7}$ ,  
y de la ecuación (2),

$$[OH^-] = 1,00 \times 10^{-7}.$$

Observe que se satisfacen las ecuaciones (1) y (2).

Es común expresar estas concentraciones como funciones logarítmicas. En el agua pura, a 25 ° C,

$$pH = -\log [H^+] = 7,00, \quad pOH = -\log [OH^-] = 7,00.$$

Observe que la ecuación (1) requiere que en todas las soluciones acuosas diluidas, a 25 ° C,

$$pH + pOH = 14,00.$$

Se define el agua pura como un agua neutra en la escala ácido-base de las soluciones acuosas. Si  $[H^+]$  es mayor que  $[OH^-]$ , la solución es ácida, y si  $[OH^-]$  es mayor que  $[H^+]$ , la solución es básica. Observe que si  $[H^+]$  aumenta a más de  $10^{-7}$ ,  $[OH^-]$  disminuye a menos de  $10^{-7}$ , a fin de mantener la relación

de equilibrio (1). En la tabla 1 se da un resumen de varias condiciones del equilibrio.

**Tabla 1. CRITERIOS PARA LA DETERMINACION DE SOLUCIONES ACIDAS Y BASICAS**

Ácido	Básico
$[H^+] > [OH^-]$ (definición)	$[OH^-] > [H^+]$ (definición)
$[H^+] > 10^{-7}$	$[OH^-] > 10^{-7}$
$[OH^-] < 10^{-7}$	$[H^+] < 10^{-7}$
pH < 7	pH > 7
pOH > 7	pOH < 7

### **Cálculo del pH de las soluciones de ácidos y bases fuertes.**

El grado al cual una sustancia se disocia en sus iones, se define por los términos fuerte y débil. Un electrolito fuerte es aquel que se disocia totalmente, y un electrolito débil es aquel que se disocia sólo en parte.

Para los fines de la clasificación matemática, dividiremos los ácidos y las bases en dos clases: fuertes, o totalmente disociados; y débiles, o parcialmente disociados. Hay, desde luego, una serie continua de ácidos, que va desde los totalmente disociados, como el HCl, hasta los casi no disociados, como el HCN. Un ácido dado (tal como el  $\text{HIO}_3$ , por ejemplo) puede ser débil en solución concentrada, pero fuerte en solución diluida.

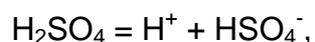
**Tabla 2. ACIDOS Y BASES FUERTES**

ACIDOS	BASES
Completamente disociados en concentración menor que 1 mol/litro:	
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
$\text{HClO}_4$	RbOH
$\text{HNO}_3$	CsOH
$\text{H}_2\text{SO}_4^*$	HSCN

Completamente disociados en concentraciones menor que 0,01 mol/litro:



\* Estos se disocian en la forma siguiente:



La mayoría de las sustancias que cita la Tabla 2 se disocian totalmente cuando están en soluciones más diluidas que un mol/litro, excepto el ácido yódico y los hidróxidos de estroncio, bario y talio, que solo se disocian totalmente en soluciones más diluidas que 0,01 mol/litro. Aun en las soluciones muy concentradas, la mayoría de las sustancias no existen como moléculas covalentes sino como pares iónicos, o sea dos iones distintos que, no obstante, están más fuertemente asociados entre ellos de lo que podría esperarse.

Cuando un ácido reacciona con una base, los productos son agua y una sal. Si una solución que contiene iones hidronio (un ácido) se mezcla con otra solución que contiene exactamente

la misma cantidad de iones hidróxido (una base), la solución resultante ya no afecta al tornasol, y tampoco sabe agria ni amarga (su sabor es salado). La solución ya no es ácida ni básica, sino neutra. La reacción de un ácido con una base se llama neutralización. Las sales (como NaCl, por ejemplo), que resultan de la reacción entre un ácido fuerte (HCl) y una base fuerte (NaOH) están completamente disociadas en el agua y forman soluciones neutras. Las sales que resultan de la reacción entre los ácidos débiles y las bases débiles también están totalmente disociadas en el agua, pero sus soluciones pueden ser ya ácidas, ya básicas, porque sus iones mismos son ácidos o bases. Consideremos varios ejemplos de cálculo de pH de soluciones de ácidos y bases fuertes.

**Ejemplo 1.** Hallar el pH de una solución 0,050 molar de HCl.

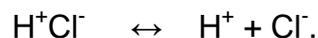
Además de los iones procedentes de la disociación del agua, existen en la solución los iones que hemos introducido,  $H^+$  y  $Cl^-$ , al agregar el ácido clorhídrico. La primera relación entre  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  es el producto iónico del agua

$$[H^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}. \quad (1)$$

La segunda relación se llama condición protónica. Uno de los medios de obtenerla es verificando el balance de masa de los iones hidrógeno. Por cada ion hidrógeno producido en la disociación del agua, también se produce un ion oxhidrilo,



y por cada ion hidrógeno obtenido del ácido clorhídrico, también se obtiene un ion cloruro,



La concentración de iones hidrógeno, que se obtiene en la solución, es la suma de las concentraciones provenientes de estas dos fuentes:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{H}^+]_{\text{HCl}},$$

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

Observe que esta relación es idéntica al balance de cargas eléctricas, ya que los únicos iones positivos que existen en la solución son los iones hidrógeno, y los únicos iones negativos son los iones oxhidrilo y los iones cloruro. Finalmente, aprovechando el hecho de la total disociación del HCl, establecemos que

$$[\text{H}^+]_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-] = 0,050.$$

Reemplazando este valor en la ecuación anterior, obtenemos la forma final de la condición protónica:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 0,050. \quad (2)$$

Para obtener la condición protónica no es necesario considerar todas las diferentes reacciones que producen iones hidrógeno, pero ellas ayudan a comprender más claramente su significado. La condición protónica siempre puede obtenerse del balance de cargas eléctricas y de los balances de masas de los iones extraños que existen en la solución.

Las ecuaciones (1) y (2) son bastantes sencillas, por lo cual se pueden resolver exactamente; pero es preferible efectuar

aproximaciones, siempre que sea posible, de modo que procedamos a hacerlas. Como la solución es ácida,  $[\text{OH}^-]$  debe ser menor que  $10^{-7}$ , y por lo tanto, debe ser insignificante en comparación con 0,050, en la ecuación (2). La relación aproximada es entonces solo

$$[\text{H}^+] = 0,050,$$

que es la respuesta que buscamos. Para probar que esta aproximación es correcta, empleemos la ecuación (1) para calcular  $[\text{OH}^-]$ :

$$[\text{OH}^-] = 2,0 \times 10^{-13},$$

que es insignificante comparado con 0,050. El pH se calcula de la siguiente manera:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (0,050) = 1,30.$$

Toda esta deducción puede parecer como disparar contra ardillas con un rifle para elefantes, pero tratamos de destacar la importancia de comprender claramente cómo se opera con los

balances de carga y masa en los sistemas sencillos, antes de aplicarlos a otros sistemas mas complicados.

**Cálculo general del pH de un ácido fuerte.** Es instructivo estudiar, como problema general, la relación que existe entre el pH de la solución de un ácido fuerte y la concentración analítica del mismo. En las soluciones de concentración mediana (ejemplo 1);  $[H^+]$  es casi exactamente igual a la concentración analítica del ácido. Por otra parte, en la condición límite, representada por el agua pura, donde no existe ácido en absoluto,  $[H^+]$  es  $10^{-7}$  moles/litro.

La transición entre estos dos límites simples está dada por una relación general que se puede deducir fácilmente. En el caso de un ácido totalmente dissociado, de concentración analítica C, las dos ecuaciones que se requieren para definir las concentraciones,  $[H^+]$  y  $[OH^-]$ , son el producto iónico del agua:

$$[H^+][OH^-] = K_w, \quad (1)$$

y la condición protónica,

$$[H^+] = C + [OH^-]. \quad (2)$$

Despejando  $[\text{OH}^-]$  en la ecuación (2) y reemplazando su valor en la ecuación (1) da

$$[\text{H}^+][[\text{H}^+] - C] = K_w,$$

que es una función de segundo grado de  $[\text{H}^+]$ :

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

pero sólo una función lineal de C:

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

En el límite, donde  $[\text{H}^+]$  es grande comparada con  $[\text{OH}^-]$ , el último término de la ecuación (4) es insignificante, quedando simplemente

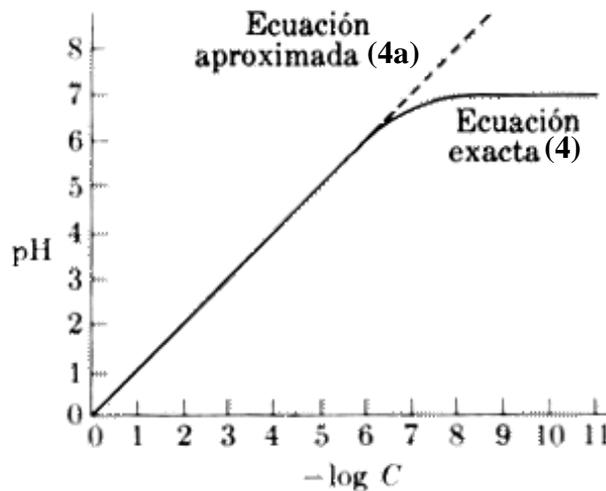
$$[\text{H}^+] = C. \quad (4a)$$

En el límite opuesto, donde la concentración  $C$  es pequeña comparada con  $10^{-7}$ , el primer miembro de (4) es insignificante, dando

$$[\text{H}^+]^2 = K_w,$$

o  $\text{pH} = 7,00$ .

Si eligiésemos valores de  $C$ , y con ellos obtuviésemos valores de  $[\text{H}^+]$ , sería muy tediosa la representación gráfica de la ecuación (3), pues tendríamos que resolver una ecuación de segundo grado para cada valor de  $C$ . A diferencia de esto, si representamos gráficamente la ecuación (4), eligiendo valores de  $[\text{H}^+]$  y calculando los valores correspondientes de  $C$ , podremos obtener la misma curva de un modo mucho más sencillo.



**Fig. 1.** El pH de un ácido fuerte en función de la concentración. Las concentraciones grandes están en la izquierda y las pequeñas a la derecha. Las soluciones ácidas están en la parte inferior y las básicas en la superior. La línea gruesa corresponde a la ecuación exacta (4). La línea de guiones corresponde a la ecuación aproximada (4a).

Los valores de  $[H^+]$ , que normalmente tienen las soluciones de los ácidos fuertes, varían desde un mol/litro hasta  $10^{-7}$  moles/litro, o sea que el factor de variación es de 10 millones. Generalmente, la variación de la concentración  $C$  es aun mayor. El único método práctico de representar gráficamente

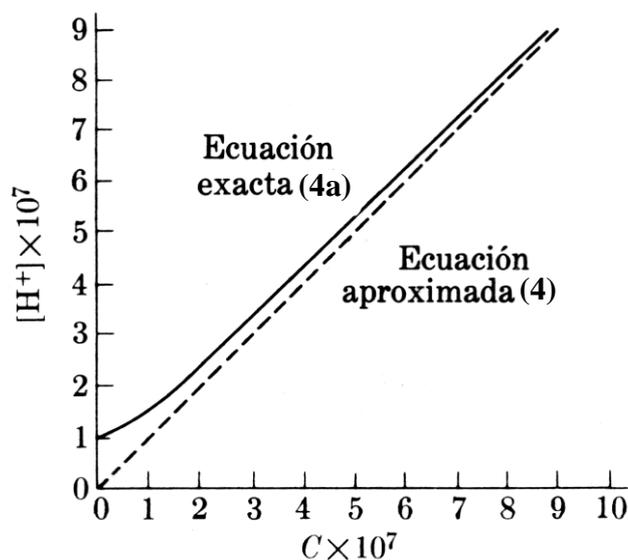
estos valores es por medio de una escala logarítmica. Dado que todos estos números son menores que la unidad, sus logaritmos son números negativos, y es conveniente representarlos gráficamente como pH en función de  $-\log C$ . La Fig. 1 representa los valores obtenidos con la ecuación (4).

Observe que los valores grandes de  $C$  son los que dan los valores más pequeños de  $-\log C$ , y que los valores pequeños de  $C$  son los que dan los valores mayores de  $-\log C$ . Al comienzo, esta representación de magnitudes pequeñas por números grandes puede parecer algo extraña, pero con cierta práctica es fácil llegar a acostumbrarse a convertir mentalmente, y, entonces, el método resulta tan conveniente que merece la pena realizar este esfuerzo inicial.

Observe la Fig. 1. La ecuación (4a)

$$[H^+] = C,$$

es válida hasta que  $C$  desciende a la región de  $10^{-6}$  moles/litro. A  $10^{-7}$  moles/litro,  $[H^+]$  se hace estable, mientras que  $C$  puede seguir reduciéndose según uno desee.



**Fig. 2.** El pH de un ácido fuerte en función de la concentración, en soluciones muy diluidas. La línea gruesa corresponde a la ecuación exacta (4). La línea de puntos representa a la ecuación aproximada (4a). Obsérvese que cuando  $C=0$ ,  $pH=7,00$ .

La Fig. 2 muestra, en escala lineal, la región próxima a  $10^{-7}$  moles/litro. La línea gruesa corresponde a la concentración real,  $[H^+]$ , obtenida con la ecuación (4), y la línea de puntos corresponde a la ecuación aproximada (4a). En lugar de dividir uno de los ejes coordenados de la Fig. 2 en unidades de  $C =$

$2 \times 10^{-7}$  moles/litro, las unidades de C que se han empleado son de magnitud igual a  $10^{-7}$  moles/litro, y se ha denominado al eje  $C \times 10^7 = 2$ . Otra manera de efectuar la división del eje de concentraciones consiste en emplear como unidades micromoles ( $10^{-6}$  moles)/litro, en cuyo caso  $C = 0,2$  micromol/litro.

## El pH de un ácido débil.

A las concentraciones usuales, la mayoría de los ácidos en solución acuosa no están totalmente disociados. Estos ácidos se llaman ácidos débiles, a diferencia de los ácidos fuertes (Tabla 2), que están totalmente disociados. El ácido que puede perder solamente un ion hidrógeno se llama ácido monoprótico y su disociación se puede representar por el equilibrio ya conocido



La expresión de la constante de equilibrio es, en rigor,

$$\{\text{H}^+\}\{\text{A}^-\} = K_a \{\text{HA}\}$$

pero nosotros supondremos que las actividades son iguales a las concentraciones y emplearemos la expresión aproximada

$$[H^+][A^-] = K_a [HA].$$

La constante de ionización  $K_a$  de un ácido débil puede variar en una amplia zona de valores. Al final se dan las constantes de ionización de varios ácidos comunes. En sus soluciones acuosas de concentración menor que 0,1 molar, los ácidos de  $K_a$  mayor que 1,0 están en principio totalmente disociados y se les puede considerar como ácidos fuertes. Un caso límite es el ácido yódico, cuyo  $K_a = 0,16$ , el cual también figura en la Tabla 2 con los ácidos fuertes. Los ácidos con  $K_a$  menor que  $10^{-14}$  se disocian en cualquier concentración en proporción insignificante, ya que la ionización del agua produce tantos o más iones hidrógeno que la ionización del ácido mismo. El pH de las soluciones de los ácidos de esta clase se aparta muy poco de 7,00.

**Ejemplo 2.** Hallar las concentraciones de todas las especies contenidas en una solución 0,010 molar de ácido acético, cuyo  $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$ . Tenemos los equilibrios

$$[H^+][Ac^-] = 1,75 \times 10^{-5}[HAc], \quad (1)$$

$$[H^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}. \quad (2)$$

El balance de carga da directamente la condición protónica:

$$[H^+] = [Ac^-] + [OH^-]. \quad (3)$$

Dado que la concentración analítica del ácido es 0,010 mol/litro, y que todo el ácido existente en la solución debe estar ya como HAc o como  $Ac^-$ , el balance de masa del acetato es

$$[HAc] + [Ac^-] = 0,010. \quad (4)$$

Estas cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas deben ser resueltas simultáneamente para dar la respuesta del problema.

Simplifiquemos el problema haciendo dos aproximaciones: como la solución es ácida, supongamos que  $[\text{OH}^-]$  es insignificante en comparación con  $[\text{Ac}^-]$  en la ecuación (3)

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-]. \quad (3a)$$

Además, supongamos (aunque puede ser incorrecto) que el ácido está sólo ligeramente disociado, y que  $[\text{Ac}^-]$  es insignificante en comparación con  $[\text{HAc}]$  es la ecuación (4):

$$[\text{HAc}] = 0,010. \quad (4a)$$

Con estas aproximaciones el problema se simplifica mucho. Por supuesto que ellas pueden ser incorrectas, y si lo son las respuestas que obtengamos al resolver las cuatro ecuaciones aproximadas (1), (2), (3a) y (4a), no satisfarán las ecuaciones exacta (1), (2), (3) y (4). Esperemos que sean correctas.

Sustituyendo (3a) y (4a) en (1) da

$$[\text{H}^+]^2 = (1,75 \times 10^{-5}) (1,0 \times 10^{-2}),$$

$$[\text{H}^+] = 4,18 \times 10^{-4}, \text{ pH} = 3,38.$$

De (2),  $[\text{OH}^-] = 2,39 \times 10^{-11}$ .

De (3),  $[\text{Ac}^-] = 4,18 \times 10^{-4}$ .

Para comprobar, sustituimos estos valores en (4), y encontramos que da un resultado satisfactorio con una aproximación de 4%:

$$[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 4,18 \times 10^{-4} + 1,00 \times 10^{-2} = 1,04 \times 10^{-2}.$$

Las otras ecuaciones exactas son satisfechas dentro del límite del error de redondeo, ya que las empleamos para calcular las respuestas. Mientras no necesitemos una respuesta con una exactitud mayor que  $\pm 4 \%$ , la respuesta aproximada que hemos obtenido es satisfactoria. Si necesitamos una respuesta más exacta, debemos abandonar la ecuación aproximada (4a) y emplear la exacta (4). Esto implica la resolución de una ecuación de segundo grado, pero aun así sería realizable. La aproximación (3a) es muy buena, ya que  $[\text{OH}^-]$  es sólo un diez millonésimo de  $[\text{Ac}^-]$ , y, por tanto, es insignificante.

Las siguientes generalizaciones acerca de aproximaciones pueden ser útiles al resolver problemas de ácidos débiles:

1. Si  $C$  es pequeña comparada con  $10^{-7}$ , tanto  $[HA]$  como  $[A^-]$  son insignificantes comparadas con  $[H^+]$  y  $[OH^-]$ , y el pH será 7, independientemente de la concentración.
2. Si  $C$  es grande comparada con  $10^{-7}$ ,  $[OH^-]$  es generalmente insignificante comparada con  $[H^+]$ .
3. Si  $C$  es pequeña comparada con  $K_a$ ,  $[HA]$  es generalmente insignificante comparada con  $[A^-]$ .
4. Si  $C$  es grande comparada con  $K_a$ ,  $[A^-]$  es frecuentemente insignificante comparada con  $[HA]$ .  
No emplee ciegamente estas generalizaciones, ya que no siempre son válidas. Compruebe siempre sus respuestas en la ecuación exacta para así asegurarse de que son correctas.

### **El pH de una base débil**

Las bases solubles débiles que se combinan solamente con un protón se tratan con el mismo formalismo matemático que se empleó para los ácidos monopróticos débiles. Por ejemplo, cuando se disuelve el amoníaco en el agua, aquel extrae un

protón de una molécula de agua, dando un ion amonio y un ion oxhidrilo:



En publicaciones antiguas era común escribir el amoniaco acuoso como  $\text{NH}_4\text{OH}$  en lugar de  $\text{NH}_3$ , para dar énfasis al hecho de que por disociación daba iones  $\text{NH}_4^+$ . Ha habido una serie de controversias durante los últimos años sobre la mejor manera de representar al amoniaco acuoso, y aun hoy no se han aclarado todos los detalles. Debido a la complicada naturaleza de la ionización del amoniaco, hemos decidido representar al amoniaco acuoso por la fórmula  $\text{NH}_3$ , dejando entendido que hay un número de moléculas de agua que están adheridas flojamente a él, y participan íntimamente en el proceso de ionización.

Puede generalizarse la ionización de una base débil como



Como en solución diluida, la actividad del agua es casi constante, y las actividades de las otras especies son aproximadamente iguales a sus concentraciones, emplearemos la expresión aproximada de equilibrio



El producto iónico del agua



un balance de carga (la condición protónica),



y un balance de masa,



proveen las cuatro ecuaciones necesarias para relacionar las cuatro concentraciones  $[\text{B}]$ ,  $[\text{BH}^+]$ ,  $[\text{H}^+]$  y  $[\text{OH}^-]$  con la

concentración analítica conocida  $C$  y con las constantes de ionización  $K_b$  y  $K_w$ .

**Ejemplo 3.** Encontrar las concentraciones de todas las especies en una solución 0,010 molar de amoníaco,  $K_b = 1,78 \times 10^{-5}$ .

Tenemos las cuatro ecuaciones:

$$[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] = 1,78 \times 10^{-5}[\text{NH}_3], \quad (1)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}, \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-], \quad (3)$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 0,010. \quad (4)$$

Puesto que la solución es básica, podemos descartar  $[\text{H}^+]$  al compararla con  $[\text{OH}^-]$  en (3):

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]. \quad (3a)$$

Una aproximación posible en (4) es descartar  $[\text{NH}_4^+]$  al compararla con  $[\text{NH}_3]$ :

$$[\text{NH}_3] = 0,010. \quad (4a)$$

Sustituyendo (3a) y (4a) en (1) da

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]^2 &= (1,78 \times 10^{-5}) (1,0 \times 10^{-2}), \\ [\text{OH}^-] &= 4,22 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

$$\text{De (2),} \quad [\text{H}^+] = 2,37 \times 10^{-11}.$$

$$\text{De (3),} \quad [\text{NH}_4^+] = 4,22 \times 10^{-4}.$$

Al controlar por sustitución en las ecuaciones exactas, vemos que son satisfechas dentro del 4%.

Estrictamente hablando, este ejemplo es exactamente igual al ejemplo anterior. La única diferencia es que  $[\text{HAc}]$  y  $[\text{Ac}^-]$ ,  $[\text{H}^+]$  y  $[\text{OH}^-]$  han sido reemplazados por  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  y  $[\text{H}^+]$  respectivamente. Esta similitud formal se puede ver con claridad comparando las ecuaciones que gobiernan el equilibrio en los dos casos. Se les ha dado el mismo número a las ecuaciones similares, y se comparan los dos problemas en la tabla 4-1.

**Tabla 3. ANALOGIA ENTRE LAS ECUACIONES DE ACIDOS Y BASES DEBILES**

Ácido débil	Base débil
$(1) [H^+][A^-] = K_a[HA]$ $[OH^-][BH^+] = K_b[B]$	(1)
$(2) [H^+][OH^-] = K_w$ $[OH^-][H^+] = K_w$	(2)
$(3) [H^+] = [OH^-] + [A^-]$ $[OH^-] = [H^+] + [BH^+]$	(3)
$(4) [HA] + [A^-] = C$ $[B] + [BH^+] = C$	(4)
$[H^+]$ reemplazada por $[OH^-]$ $[OH^-]$ reemplazada por $[H^+]$ $[HA]$ reemplazada por $[B]$ $[A^-]$ reemplazada por $[BH^+]$ $K_a$ reemplazada por $K_b$	

## Soluciones tampones o reguladoras

En muchas ramas de la química, en especial en las investigaciones bioquímicas, se desea mantener el pH de una solución relativamente constante durante el curso de una reacción que produce o que consume iones hidrógeno. Para lograr este propósito, la reacción se verifica en una solución reguladora que llamamos solución tampón. Esta es una solución bastante concentrada de un ácido débil y su base conjugada, que no reaccionan entre si. Si en la reacción se producen iones hidrógeno, ellos reaccionan con la base para aumentar la cantidad de ácido conjugado; pero si se consumen iones hidrógeno, el ácido débil se disocia para dar más iones hidrógeno. El efecto neto es la resistencia al cambio del pH. Los ejemplos que continúan ilustran sobre este punto.

**Ejemplo 4.** Calcular el pH de una solución tampón que es 0,010 molar en ácido acético y 0,010 molar en acetato de sodio.  $K_a$  del ácido acético es  $1,75 \times 10^{-5}$ .

Como siempre los equilibrios son

$$[H^+][Ac^-] = 1,75 \times 10^{-5}[HAc], \quad (1)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}. \quad (2)$$

El balance de carga es

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-], \quad (3)$$

y los balances de masa son

$$[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 0,020, \quad (4)$$

$$[\text{Na}^+] = 0,010. \quad (5)$$

Reemplazando (5) en (3) y sumando (4) obtenemos la condición protónica:

$$[\text{H}^+] + [\text{HAc}] = [\text{OH}^-] + 0,010. \quad (6)$$

Puesto que las soluciones son bastantes concentradas, podemos descartar  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  al compararlas con  $[HAc]$  y  $[Ac^-]$ , obteniendo simplemente

$$[Ac^-] = 0,010, \quad (3a)$$

$$[HAc] = 0,010. \quad (6a)$$

Reemplazando (3a) y (6a) en (1), obtenemos:

$$[H^+] = 1,75 \times 10^{-5}, \quad pH = 4,75.$$

De (2),  $[OH^-] = 5,7 \times 10^{-10}.$

Comprobando en las ecuaciones exactas, podemos ver que la aproximación fue buena y que las respuestas son correctas dentro de 0,1%.

**Ejemplo 5.** Calcular el pH de la solución cuando se agrega  $1,0 \times 10^{-3}$  moles de HCl a un litro de una solución tampón del ejemplo 4.

Estos equilibrios y los balances de masa son iguales, pero los balances de carga tienen un término más, debido al ion cloruro del ácido clorhídrico:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{Cl}^-]. \quad (7)$$

el balance de masa del cloruro es solamente

$$[\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-3}. \quad (8)$$

Sustituyendo (8) en (7), y suponiendo que  $[\text{OH}^-]$  y  $[\text{H}^+]$  son insignificante, como antes, obtenemos:

$$[\text{Ac}^-] = 0,90 \times 10^{-2}. \quad (7a)$$

Esto es, que la concentración efectiva del acetato de sodio ha disminuido 10% por la adición del ácido.

Observe que (6) no es ya válido, dado que fue derivada de (3). La condición protónica es ahora

$$[\text{H}^+] + [\text{HAc}] = [\text{OH}^-] + 1,10 \times 10^{-2}, \quad (9)$$

y suponiendo que  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  son insignificantes, obtenemos

$$[HAc] = 1,1 \times 10^{-2}. \quad (9a)$$

Esto es, la concentración efectiva del ácido acético ha aumentado 10%. La adición de  $10^{-3}$  moles de ácido fuerte ha convertido el 10% de la sal en ácido no disociado. Sustituyendo (7a) y (9a) en (1) se obtiene

$$[H^+] = 2,14 \times 10^{-5}, \quad pH = 4,67.$$

La adición del ácido fuerte ha cambiado el pH en 0,08 unidades. Si agregáramos la misma cantidad de HCl a un litro de agua pura, se obtendría un cambio de pH de 7,00 a 3,00, es decir, 4,00 unidades. La solución tampón realiza un buen trabajo al resistir los cambios del pH.

**La fórmula simple para el pH de un tampón.** Consideremos ahora la solución tampón general que consiste en un ácido débil y su base conjugada. Si tenemos un ácido débil HA y su sal, NaA, de concentraciones  $C_{HA}$  y  $C_A$ , respectivamente, existen cinco incógnitas y cinco ecuaciones que las relacionan, como hemos visto en los dos ejemplos anteriores:

$$[H^+][A^-] = K_a[HA] \quad (1)$$

$$[H^+][OH^-] = K_w, \quad (2)$$

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-], \quad (3)$$

$$[HA] + [A^-] = C_{HA} + C_A, \quad (4)$$

$$[Na^+] = C_A. \quad (5)$$

Sustituyendo (5) en (3) y agregando (4), obtenemos la condición protónica:

$$[H^+] + [HA] = C_{HA} + [OH^-]. \quad (6)$$

Se puede derivar una fórmula muy sencilla para el pH de un tampón (la ecuación de Henderson) si se supone que  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  son pequeñas en comparación con  $C_{HA}$  y  $C_A$ . Entonces, de (3) y (6), utilizando (5), tenemos:

$$[A^-] = C_A, \quad (3a)$$

$$[HA] = C_{HA}. \quad (6a)$$

Estas pueden sustituirse en (1) para dar

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_A}. \quad (10)$$

Esta ecuación es útil pero no es válida si el ácido es demasiado fuerte (en cuyo caso  $[H^+]$  no sería insignificante), si es demasiado débil (entonces  $[OH^-]$  no sería insignificante), o si las concentraciones analíticas son demasiado pequeñas. En la práctica, las soluciones que se utilizan como tampones llenan sin embargo, las condiciones de la ecuación aproximada (10). Se elige un sistema tampón tal que las concentraciones del ácido y la base conjugada sean aproximadamente iguales, dando un pH próximo a  $pK_a$ . Esta relación nos da la mayor resistencia a los cambios de pH.

Puede aplicarse el mismo método a una mezcla de una base B y su sal  $BHCl$ . Bajo la suposición de que  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  son insignificantes en comparación con las concentraciones analíticas, se obtiene la ecuación aproximada:

$$[H^+] = \frac{K_w C_{BH^+}}{K_b C_b}, \quad K_a K_b = K_w.$$

### Problemas propuestos.

1. Hallar el pH y el pOH de una solución  $1,0 \times 10^{-3}$  molar de hidróxido de bario.
2. Hallar el pH de una solución  $1,00 \times 10^{-7}$  molar de HCl.
3. Hallar el pH de una solución que contiene 0,020 moles de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  por litro.
4. Calcular el pH y pOH de las siguientes soluciones, a  $25^\circ\text{C}$ .
  - a.- 0,050 mL de ácido nítrico 16 molar se mezcla con 1 litro de agua.
  - b.- Solución 0,030 molar de hidróxido de potasio.
  - c.- Solución  $1,4 \times 10^{-7}$  molar de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .
5. Encontrar las concentraciones de todas las especies en una solución  $1,00 \times 10^{-3}$  molar de HF, que tiene  $K_a = 6,75 \times 10^{-4}$ .
6. Encontrar las concentraciones de todas las especies y el pH de las soluciones siguientes:
  - a.- Ácido acético  $5,3 \times 10^{-3}$  molar.
  - b.- Ácido acético 0,40 molar.
  - c.- HCN 0,10 molar.

7. Calcular el pH de una solución de Acetato de Sodio  $1,0 \times 10^{-3}$  molar.
8. Calcule el pH del  $\text{NaHCO}_3$  0,1 molar y del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 molar.
9. Calcular el pH de la mezcla que contiene 0,2 moles de  $\text{NH}_3$  y 0,02 moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
10. Una solución contiene 0,056 moles de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 0,1 moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . ¿Cuál es el pH de esta solución y como cambiará al agregar a 1 litro de la misma 0,001 moles de: a)  $\text{NaOH}$ ; b)  $\text{HCl}$ .
11. ¿Cuál es la concentración de iones hidronio de una solución de pH 4.
12. Escriba la ecuación de la reacción de neutralización entre el hidróxido de potasio y el ácido nítrico
13. ¿Cuál es la base que se forma cuando se agrega agua al óxido de bario?
14. Escriba la fórmula del ácido que se forma cuando el dióxido de azufre reacciona con agua.
15. ¿Cuál es el pH de una solución de  $\text{KOH}$  cuya concentración de iones hidróxido es  $1,0 \times 10^{-4}$  molar.

**Constantes de ionización, a 25 °C,  
de los ácidos monoproticos débiles**

Ácido	Fórmula	pKa
Ácido yódico	HIO <sub>3</sub>	0,79
Ion Sulfato de hidrógeno	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,99
Ácido fluorhídrico	HF	3,17
Ácido fórmico	HCO <sub>2</sub> H	3,75
Ácido hidrazoico	HN <sub>3</sub>	4,72
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	4,75
Ácido cianhídrico	HCN	9,32

**Valores de pH aproximados de algunas soluciones  
comunes**

<b>Solución</b>	<b>pH</b>
Ácido clorhídrico (4%)	0
Jugo gástrico	1,6-1,8
Jugo de limón	2,1
Vinagre (4%)	2,5
Bebidas gaseosas	2,0-4,0
Agua de lluvia(de tormenta eléctrica)	3,5-4,2
Leche	6,3-6,6
Orina	5,5-7,0
Agua de lluvia (no contaminada)	5,6
Saliva	6,2-7,4
Agua pura	7,0
Sangre	7,4
Clara de huevo fresca	7,6-8,0
Bilis	7,8-8,6
Leche de magnesia	10,5
Sosa para lavar	12,0
Hidróxido de sodio (4%)	13,0

---

## Bibliografía.

- Hill, John W., Kolb, Doris K. Química para el nuevo milenio, 8a. edición, PRENTICE HALL, México, 1999.
- Brown, Theodore L., LeMay, Jr., H. Eugene, Bursten, Bruce E. QUÍMICA La Ciencia Central, 5a. edición, PRENTICE-HALL HISPANOAMERICANA, S.A., México, 1993.
- Skoog, Douglas A., West, Donald M., Holler, F. James, Crouch, Stanley R. Química Analítica, 7a. edición, MCGRAW-HILL, México, 2001.
- Mahan, Bruce H. QUÍMICA CURSO UNIVERSITARIO, Fondo Educativo Interamericano, S.A., Bogotá, 1968.
- Buttler, J. N. Cálculos de pH y de solubilidad. Fondo Educativo Interamericano, S.A., Bogotá, 1968.