

INTRODUCCIÓN AL EQUILIBRIO ÁCIDO BASE

Lic. Ana María Martín

EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE

1.- Introducción

Los solutos que son solubles en agua pueden clasificarse como electrolitos y no electrolitos.

Electrolito: son aquellas especies que en disolución acuosa conducen la corriente eléctrica. Presentan un comportamiento anormal respecto a las propiedades coligativas. Los **electrolitos fuertes** son sustancias que conducen bien la electricidad en disoluciones acuosas diluidas. Los **electrolitos débiles** conducen la electricidad muy poco en disoluciones acuosas. La corriente eléctrica se conduce a través de la disolución acuosa por movimiento de iones.

No electrolito: son aquellas especies que en disolución acuosa no conducen la corriente eléctrica. Presentan comportamiento normal respecto de las propiedades coligativas.

La **disociación** es el proceso por el cual un compuesto iónico se separa en sus iones en disolución, por ejemplo NaCl.

La **ionización** es el proceso por el cual un compuesto molecular se separa formando iones en disolución, por ejemplo HCl.

En 1680 Robert Boyle notó que los ácidos disolvían muchas sustancias, cambiaban el color de algunos tintes naturales y perdían sus propiedades características cuando se mezclaban con álcalis. En 1814 J. Gay-Lussac concluyó que los ácidos neutralizaban a las bases y que los dos tipos de sustancias deberían definirse en términos de sus reacciones entre sí.

En 1884 Svante Arrhenius presentó su teoría de disociación electrolítica, y enunció la teoría de las reacciones ácido base, considerando ácido a las sustancias que contiene hidrógeno y en disolución acuosa producen iones H^+ ; y base a las sustancias que contienen el grupo hidroxilo y producen iones HO^- en disolución acuosa.

Aunque Arrhenius describió a los iones H^+ en agua como iones aislados (protones), sabemos que en solución existen en forma de $H(H_2O)_n^+$ donde n es un número entero y pequeño (entre 1 y 6). Esto es debido a la atracción de los iones H^+ sobre el oxígeno de las moléculas de agua. En este texto usaremos la expresión H^+ por simplicidad, pero tendremos presente que se halla hidratado.

En 1923 J. N. Brønsted y T. M. Lowry presentaron independientemente sus teorías ácido base, pero como resultaron muy parecidas, la unificaron como la teoría de Brønsted y Lowry.

En ese mismo año G. N. Lewis presentó una teoría ácido base más completa. Un ácido es cualquier especie que puede aceptar compartir un par de electrones. Una base es cualquier especie que puede donar un par de electrones.

Dado que muchas reacciones químicas importantes ocurren en disolución acuosa, o en contacto con el agua, usaremos la teoría de Brønsted y Lowry debido a que resulta especialmente útil.

2.- La ionización del agua

El agua es un electrolito extremadamente débil y está muy poco disociado en sus iones. La autoionización del agua se puede representar mediante la siguiente reacción:



La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción se la puede expresar como:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Considerando que la densidad del agua es 1 g/cm^3 :

$$[H_2O] = \frac{1000\text{g}}{18\text{g/mol}} = 55.5\text{M}$$

Entonces:

$$K_w = k [H_2O]$$

Así: $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ ($t = 25^\circ \text{C}$)

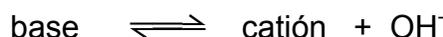
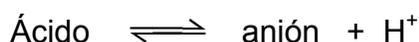
3.- Acidos y bases

De acuerdo con la teoría clásica de la ionización electrolítica desarrollada por Arrhenius, los electrolitos disueltos en agua, se disocian directamente en partículas cargadas (positivas y negativas) llamadas iones.

Para Química Analítica, son de gran interés aquellos electrolitos cuyos iones provocan que la disolución sea ácida ó básica. De acuerdo con la misma teoría, los iones que dan origen al comportamiento ácido son los protones y los iones hidróxido provocan el comportamiento alcalino.

Por lo tanto, ácidos son los electrolitos que en disolución acuosa liberan iones hidrógeno, y bases son los que liberan iones hidróxido.

El equilibrio ácido - base se puede representar por medio de las ecuaciones siguientes:



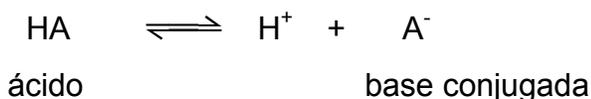
Esta teoría clásica explica satisfactoriamente muchos de los hechos observados para los equilibrios ácido - base en disolución acuosa.

Sin embargo, en disolución no acuosa, se observaron algunos fenómenos no explicados por esta teoría.

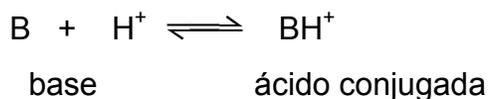
Un tratamiento correcto de los equilibrios ácido - base en solución acuosa y no acuosa fue dado por Brönsted e independientemente por Lowry en 1923.

4.- Teoría de Brönsted y Lowry

Acido: especie química que cede un protón y genera una base conjugada.



Base: especie química que acepta un protón y genera un ácido conjugado.



Un par ácido base conjugado consiste en dos especies relacionadas entre sí por la donación y aceptación de un simple ion hidrógeno: HA / A^- y B / BH^+ . De la definición anterior se deduce que un ácido posee un H^+ más que su base conjugada. En

consecuencia, un ácido puede ser un catión, una molécula ó un anión, ocurriendo lo mismo para las bases.

Ácido molecular: HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH, H₂O

Ácido aniónico: HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, HSO₃⁻

Ácido catiónico: NH₄⁺, H₃O⁺, Al(H₂O)₆³⁺

Base molecular: NH₃, CH₃NH₂, H₂O

Base aniónica: HPO₂⁻, HCO₃⁻, SO₃²⁻

Base catiónica: NH₂CH₂CH₂NH₃⁺

El comportamiento de una especie química como un ácido se define en gran medida por el disolvente en el que se disuelve.

Cuando un ácido se disuelve en agua y se ioniza completamente se lo denomina ácido fuerte:



Por el contrario, cuando un ácido se disuelve en agua y se ioniza parcialmente se lo denomina ácido débil:



Análogamente, cuando una base se disuelve en agua y se disocia completamente se la denomina base fuerte:



mientras que si se ioniza parcialmente se la denomina base débil:

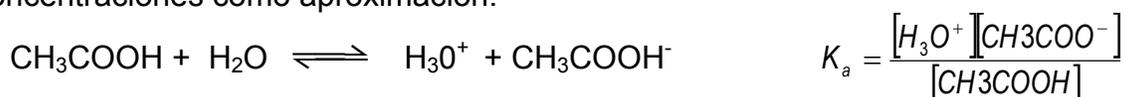


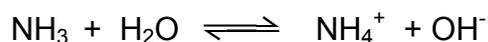
Es importante resaltar la diferencia entre los conceptos concentrado – diluido y los conceptos fuerte – débil, los primeros se refieren a la cantidad de soluto disuelto en la disolución, en general, expresado en número de moles de ácido o base presentes en un litro de disolución; los segundos se refieren al poder dador o aceptor de protones del ácido o la base con respecto al disolvente.

Un ácido fuerte como el HCl, puede estar concentrado (por ejemplo, 0,1 M) o diluido (1 x 10⁻³ M); en cualquier caso el ácido estará completamente ionizado en disolución acuosa.

Un ácido débil puede estar concentrado, por ejemplo: CH₃COOH 0,1 M y se encuentra que sólo cerca del 1,3% de las moléculas de CH₃COOH están ionizadas, o puede estar diluido: 1 x 10⁻³ M en que el 12,4 % de las moléculas están ionizadas, o sea, en ambos casos, concentrado o diluido, el ácido débil esta parcialmente ionizado.

Como toda reacción de equilibrio químico, la ionización de los ácidos y bases débiles está gobernada por una constante termodinámica, que en rigor debe expresarse como relación de actividades de las especies, pero para disoluciones diluidas se puede usar concentraciones como aproximación:





$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

La constante de ionización de un ácido ó una base se emplea como una medida cuantitativa de la fuerza del ácido ó la base en la solución acuosa.

Si la constante de equilibrio es mayor a 1000, el equilibrio está muy desplazado hacia los productos y por lo tanto puede considerarse que las especies están casi totalmente ionizadas. En este caso se denomina ácido ó base fuerte.

Por otro lado, si la constante de equilibrio es menor que 1, el equilibrio está poco desplazado hacia los productos y por lo tanto puede considerarse que las especies están poco ionizadas, por lo cual se denomina ácido ó base débil.

5.- pH y otras funciones logarítmicas

Dado que la mayoría de las concentraciones de especies en soluciones acuosas son potencias negativas de 10, se define el operador matemático “p = - log”.

Para una especie de concentración C, $pC = - \log C$.

En el caso de la especie H^+ , $\text{pH} = - \log [\text{H}^+]$

El operador “p” también puede aplicarse a constantes de equilibrio.

Para un ácido de $K_a = 1 \times 10^{-5}$, $\text{p}K_a = 5$

6.- Resolución de problemas

Se usa una metodología sistemática que permite trabajar en la resolución de problemas en el que intervienen varios equilibrios iónicos simultáneos.

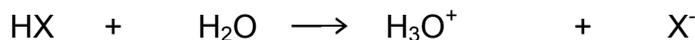
En todos los casos se debe plantear:

1. Ecuaciones químicas de todas las reacciones que ocurren en el sistema.
2. Las expresiones de las constantes de equilibrio, cuando corresponda.
3. Balance de masa del sistema (principio de conservación de la masa).
4. Balance de carga del sistema (condición de electroneutralidad).
5. Realizar las aproximaciones necesarias para simplificar el cálculo dentro de la incerteza aceptada, en este texto se considera aceptable hasta un 10 %.

Cálculo del pH de una solución de un ácido fuerte.

Se disuelven n_a moles de un ácido fuerte HX en un litro de agua obteniéndose una disolución de concentración molar C_0 (concentración analítica).

Las reacciones químicas son:



La condición de equilibrio es $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

El balance de cargas (BC) es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{X}^-] + [\text{OH}^-]$

El balance de masa (BM) es: $C_0 = [\text{X}^-]$

Reemplazando en el balance de carga:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 + K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Reordenando se obtiene la siguiente ecuación de segundo grado:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_0 [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

Resolviendo la ecuación anterior se obtendrá el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y el pH se calcula según:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Para simplificar el cálculo, se pueden realizar algunas aproximaciones según sea el sistema en estudio.

En este caso, como se tiene una solución de un ácido, se espera obtener un valor de pH menor que 7. Por lo tanto $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ y esta última puede ser desestimada, con lo que el balance de carga queda:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{X}^-] = C_0 \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_0$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \approx \text{p}C_0$$

Esta aproximación es válida siempre que $[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] \geq 10$, lo cual para un ácido fuerte ocurre para concentraciones analíticas del ácido mayores que $1 \times 10^{-6,5}$ M dado que:

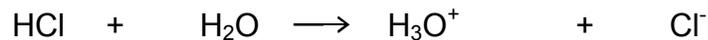
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Por lo tanto: $[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] = 100 > 10$, entonces la desestimación es aceptada.

Ejemplo:

Calcular el pH de una solución 1×10^{-3} M de HCl.



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

BC: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

BM: $C_0 = [\text{Cl}^-]$

En este caso, se tiene una solución de un ácido fuerte de concentración mayor a $1 \times 10^{-6,5}$ M, se cumplirá $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ y esta última puede ser desestimada, entonces resulta:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_0 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} \approx \text{p}C_0$$

$$\text{pH} \approx \text{p}C_0 = -\log (1 \times 10^{-3}) = 3,00$$

Para verificar la desestimación realizada:

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-14} / 1 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-11} \text{ M}$$

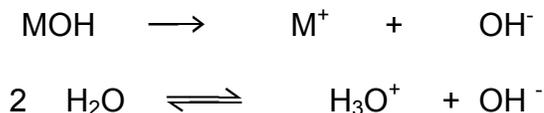
$$[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-11} = 1 \times 10^8 > 10$$

Por lo cual la desestimación es correcta.

Cálculo del pH de una solución de una base fuerte.

Se disuelven n_b moles de una base fuerte MOH en un litro de agua obteniéndose una disolución concentración molar C_0 (concentración analítica).

Las reacciones químicas son:



La condición de equilibrio es $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

El balance de carga es: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{M}^+] = [\text{OH}^-]$

El balance de masa es: $C_0 = [\text{M}^+]$

Reemplazando en el balance de carga:

$$K_w/[\text{OH}^-] + C_0 = [\text{OH}^-]$$

Reordenando se obtiene la siguiente ecuación de segundo grado:

$$[\text{OH}^-]^2 - C_0 [\text{OH}^-] - K_w = 0$$

Resolviendo la ecuación anterior se obtendrá el valor de $[\text{OH}^-]$ y el pH se calcula según:

$$\text{pH} = -\log (K_w / [\text{OH}^-])$$

Para simplificar el cálculo, se pueden realizar algunas aproximaciones según sea el sistema en estudio.

En este caso, como se tiene una solución de una base, se espera obtener un valor de pH mayor que 7. Por lo tanto $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ entonces la primera puede ser desestimada, con lo que el balance de carga queda:

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{M}^+] = C_0 \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] \approx C_0$$

$$\text{pH} \approx -\log (K_w / C_0)$$

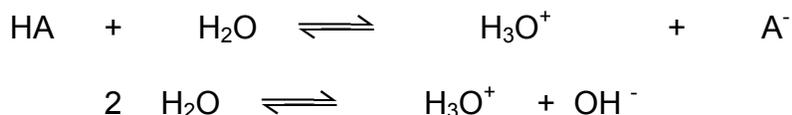
$$\text{pH} \approx 14 - \text{p}C_0$$

Esta aproximación es válida siempre que $[\text{OH}^-] / [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10$, lo cual para un base fuerte ocurre para concentraciones analíticas de la base mayores que $1 \times 10^{-6.5} \text{ M}$.

Cálculo del pH de una solución de un ácido débil

Se disuelven n_a moles de un ácido débil HA en un litro de agua obteniéndose una disolución de concentración molar C_0 (concentración analítica).

Las reacciones químicas son:



Las condiciones de equilibrio son: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

El balance de carga (BC) es: $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$

El balance de masa (BM) es: $C_0 = [A^-] + [HA]$

Para simplificar el cálculo, se pueden realizar algunas aproximaciones según sea el sistema en estudio.

En este caso, como se tiene una solución de un ácido, se espera obtener un valor de pH menor que 7. Por lo tanto $[H_3O^+] > [OH^-]$ y esta última puede ser desestimada, con lo que el balance de carga queda:

$$[H_3O^+] \approx [A^-]$$

Despejando del balance de masa:

$$[HA] = C_0 - [A^-] \approx C_0 - [H_3O^+]$$

Reemplazando en la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \approx K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0 - [H_3O^+]}$$

Se puede simplificar el cálculo si se cumple la condición: $C_0 > 10^2 K_a$, entonces:

$$[H_3O^+] \approx (K_a C_0)^{1/2}$$

En caso de no cumplirse la condición anterior, se debe reordenar la expresión hallada para la constante de acidez, y se obtiene una ecuación de segundo orden:

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_0 = 0$$

Resolviendo la ecuación anterior se obtendrá el valor de $[H_3O^+]$ y el pH se calcula según:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Recordemos que ambas aproximaciones son válidas siempre que $[H_3O^+] / [OH^-] \geq 10$.

Ejemplo:

Calcular el pH de una disolución 1×10^{-3} M de CH_3COOH .



$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

BC: $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$

BM: $C_0 = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$

Verificamos si la segunda aproximación es válida:

$10^2 K_a = 10^2 \cdot 1,75 \times 10^{-5} = 1,75 \times 10^{-3}$ que es mayor que $C_0 = 1 \times 10^{-3} M$

Por lo tanto la aproximación no es válida y debe resolverse la ecuación cuadrática:

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_0 = 0$$

$a = 1$ $b = K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

$c = -K_a C_0 = -1,75 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-3} = -1,75 \times 10^{-8}$

Resolviendo la ecuación se obtiene:

$$[H_3O^+] = 1,24 \times 10^{-4} M$$

$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(1,24 \times 10^{-4}) = 3,90$$

Cálculo del pH de una solución de una base débil

Se disuelven n_b moles de una base débil B en un litro de agua obteniéndose una disolución de concentración molar C_0 (concentración analítica).

Las reacciones químicas son:



Las condiciones de equilibrio son: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

$$K_b = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]}$$

El balance de carga (BC) es: $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$

El balance de masa (BM) es: $C_0 = [B] + [BH^+]$

Para simplificar el cálculo, se pueden realizar algunas aproximaciones según sea el sistema en estudio.

En este caso, como se tiene una disolución de una base, se espera obtener un valor de pH mayor que 7. Por lo tanto $[OH^-] > [H_3O^+]$ y esta última puede ser desestimada, con lo que el balance de carga queda:

$$[HO^-] \approx [BH^+]$$

Despejando del balance de masa:

$$[B] = C_0 - [BH^+] \approx C_0 - [HO^-]$$

Reemplazando en la constante de basicidad:

$$K_b = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]} \approx K_b = \frac{[HO^-]^2}{C_0 - [HO^-]}$$

Se puede simplificar el cálculo si se cumple la condición: $C_0 > 10^2 K_b$, entonces:

$$[HO^-] = (K_b C_0)^{1/2}$$

En caso de no cumplirse la condición anterior, se debe reordenar la expresión hallada para la constante de basicidad y se obtiene una ecuación de segundo orden en $[HO^-]$:

$$[HO^-]^2 + K_b [HO^-] - K_b C_0 = 0$$

Resolviendo la ecuación anterior se obtendrá el valor de $[HO^-]$ y el pH se calcula según:

$$pH = -\log (K_w / [HO^-])$$

Recordemos que ambas aproximaciones son válidas siempre que $[OH^-] / [H_3O^+] \geq 10$.

Cálculo del pH de una solución de un ácido débil poliprótico

Se disuelven n_a moles de un ácido débil H_3A en un litro de agua obteniéndose una disolución de concentración molar C_0 (concentración analítica).

Las reacciones químicas son:



Las condiciones de equilibrio son: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2A^-]}{[H_3A]} \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]} \quad K_{a3} = \frac{[H_3O^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$$

El balance de carga (BC) es: $[H_3O^+] = [H_2A^-] + 2 [HA^{2-}] + 3 [A^{3-}] + [OH^-]$

El balance de masa (BM) es: $C_0 = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]$

Este sistema, desde el punto de vista matemático resulta engorroso resolverlo, pero debemos analizarlo desde el punto de vista químico y ver si es posible realizar aproximaciones para facilitar la resolución:

Primera aproximación: en este caso, como se tiene una solución de un ácido, se espera obtener un valor de pH menor que 7. Por lo tanto $[H_3O^+] > [OH^-]$ y esta última puede ser desestimada.

Segunda aproximación: como se parte de una solución de H_3A ,



El primer equilibrio produce una concentración de iones H_3O^+ que reprime los subsiguientes equilibrios, entonces se pueden desestimar las concentraciones de las especies HA^{2-} y A^{3-} frente a las concentraciones de las otras dos especies químicas del ácido involucradas en tales equilibrios.

De esta manera, el balance de masa queda:

$$C_0 \approx [H_3A] + [H_2A^-]$$

Y el balance de carga es:

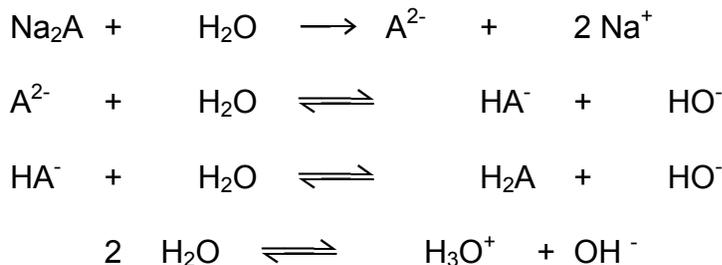
$$[H_3O^+] \approx [H_2A^-]$$

Entonces, el problema se reduce al caso de tener un ácido monoprótico débil de constante K_{a1} y concentración C_0 .

Cálculo del pH de una solución de una base débil poliprótica

Se disuelven n_b moles de una base débil Na_2A en un litro de agua obteniéndose una solución de concentración molar C_0 (concentración analítica).

Las reacciones químicas son:



Las condiciones de equilibrio son: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

$$K_{b1} = \frac{[HO^-][HA^-]}{[A^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} \quad K_{b2} = \frac{[HO^-][H_2A]}{[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

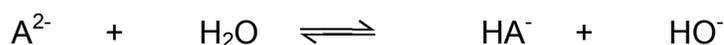
El balance de carga (BC) es: $[H_3O^+] + [Na^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

El balance de masa (BM) es: $C_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$
 $2 C_0 = [Na^+]$

Este sistema, desde el punto de vista matemático resulta engorroso resolverlo, pero debemos analizarlo desde el punto de vista químico y ver si es posible realizar aproximaciones para facilitar la resolución:

Primera aproximación: en este caso, como se tiene una disolución de una base, se espera obtener un valor de pH mayor que 7. Por lo tanto $[OH^-] > [H_3O^+]$ y esta última puede ser desestimada.

Segunda aproximación: como se parte de una disolución de A^{2-} ,



El primer equilibrio produce una concentración de iones HO^- que reprime los subsiguientes equilibrios, entonces se puede desestimar la concentración de H_2A frente a las concentraciones de las otras dos especies químicas de la base involucradas en tales equilibrios.

De esta manera, el balance de masa queda:

$$C_0 \approx [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

Y el balance de carga es:

$$[\text{Na}^+] = 2 C_0 \approx [\text{HA}^-] + 2 [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Entonces, el problema se reduce al caso de tener una base monoprótica débil de constante $K_{b1} = K_w / K_{a2}$ y concentración C_0 .

$$K_{b1} = \frac{[\text{HO}^-][\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} \approx K_{b1} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C_0 - [\text{HO}^-]}$$

Si $C_0 / [\text{OH}^-] \geq 10$, se puede desestimar $[\text{OH}^-]$ frente a C_0 y el cálculo se reduce a

$$[\text{HO}^-] = (K_a C_0)^{1/2}$$

Una vez calculada la $[\text{HO}^-]$ se verifica esta última aproximación, si no se cumple hay que resolver la ecuación cuadrática para obtener el valor de $[\text{HO}^-]$ y el pH se calcula según:

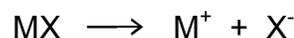
$$\text{pH} = -\log(K_w/[\text{HO}^-])$$

7.- Comportamiento ácido base de las sales

Tomando en cuenta la clasificación de ácidos y bases que se ha planteado, se agrupan las sales en diferentes clases:

1. Sal proveniente de ácido fuerte y base fuerte: ejemplo NaCl
2. Sal proveniente de ácido débil y base fuerte: ejemplo NaCH_3COO
3. Sal proveniente de ácido fuerte y base débil: ejemplo NH_4Cl
4. Sal proveniente de ácido débil y base débil: ejemplo $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$

Considerando que todas las sales solubles se comportan como electrolitos fuertes, o sea, totalmente disociadas se puede plantear en forma general:



A la vez el agua tiene su equilibrio de ionización



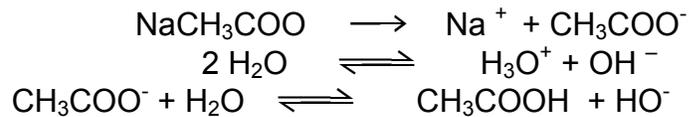
Los iones M^+ y X^- provenientes de la sal, pueden o no reaccionar con las moléculas de agua de acuerdo con sus características ácido base.

1. Sal proveniente de ácido fuerte y base fuerte: ejemplo NaCl

Como los iones Na^+ y Cl^- provienen de base y ácido fuerte no experimentan reacción con el agua, por lo cual no se altera el equilibrio ácido base propio del disolvente y no varía el pH de la solución.

2. Sal proveniente de ácido débil y base fuerte: ejemplo NaCH_3COO

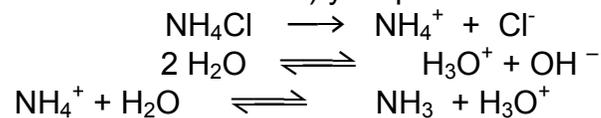
Cuando el acetato de sodio se disuelve en agua se disocia completamente (si la concentración es menor a su solubilidad) y se presentan los siguientes equilibrios:



Esto permite observar que disoluciones de este tipo serán alcalinas debido al aumento de la concentración de HO^- por la presencia de la base acetato.

3. Sal proveniente de ácido fuerte y base débil: ejemplo NH_4Cl

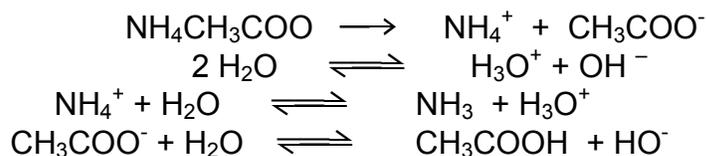
Cuando el cloruro de amonio se disuelve en agua se disocia completamente (si la concentración es menor a su solubilidad) y se presentan los siguientes equilibrios:



Se observa que disoluciones de este tipo serán ácidas debido al aumento de la concentración de H^+ por la presencia del ácido amonio.

4. Sal proveniente de ácido débil y base débil: ejemplo $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$

Cuando el acetato de amonio se disuelve en agua se disocia completamente (si la concentración es menor a su solubilidad) y se presentan los siguientes equilibrios:

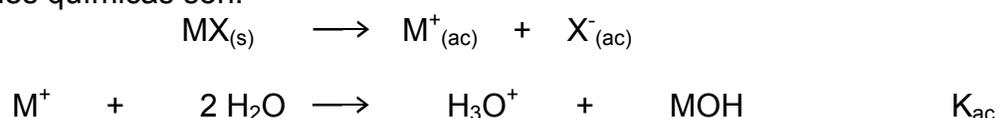


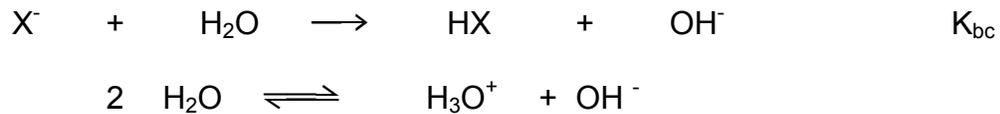
Como se observa la reacción del amonio con el agua genera iones H^+ y la reacción del acetato con el agua genera iones HO^- por lo cual para decidir si la disolución será ácida o alcalina hay que analizar los valores de las constantes K_{ac} (constante de acidéz del ácido conjugado) del amonio y K_{bc} (constante de basicidad de la base conjugada) del acetato, o directamente comparar los valores de la contante K_b del amoníaco y la constante K_a del ácido acético.

Para disoluciones de este tipo, se puede deducir una expresión para el cálculo de pH.

Se tiene una disolución acuosa de concentración C_s molar de la sal MX , que proviene del ácido HX ($K_a = 1,0 \times 10^{-5}$) y de la base débil MOH ($K_b = 1,0 \times 10^{-6}$).

Las reacciones químicas son:





K_{ac} es la constante del ácido conjugado a la base MOH

K_{bc} es la constante de la base conjugada a l ácido HX

La condiciones de equilibrio son:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_{ac} = K_w/K_b = 1,0 \times 10^{-8}$$

$$K_{bc} = K_w/K_a = 1,0 \times 10^{-9}$$

El balance de carga (BC) es: $[H_3O^+] + [M^+] = [X^-] + [OH^-]$

Los balances de masa (BM) son: $C_s = [M^+] + [MOH]$

$$C_s = [X^-] + [HX]$$

Si la concentración C_s es lo suficientemente elevada, generalmente mayor que $1 \times 10^{-3} M$, podemos suponer que las concentraciones de H_3O^+ y OH^- son desestimables frente a las concentraciones de M^+ y X^- , respectivamente. Además, los H_3O^+ producidos por la reacción de M^+ con el agua, se neutralizan con los OH^- producidos por la reacción de X^- con el agua, para producir agua:



Así el balance de carga queda:

$$[M^+] \approx [X^-]$$

Reemplazando en los balances de masa se obtiene:

$$[MOH] \approx [HX]$$

Despejando $[H_3O^+]$ de K_{ac} y de K_a y multiplicando estas dos expresiones miembro a miembro se obtiene:

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_w K_a [M^+] [HX]}{K_b [X^-] [MOH]}$$

Dado que se consideró que:

$$[M^+] \approx [X^-]$$

$$[MOH] \approx [HX]$$

Al reemplazar se obtiene:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$$

Tomando logaritmos negativos se obtiene:

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

En el siguiente cuadro se dan algunos ejemplos:

	Reacción ácido base	Ejemplo	Ka (25 °C)	Kb (25 °C)	C _s	pH
Ka > Kb	ácida	NH ₄ F	6,7 x 10 ⁻⁴	1,8 x 10 ⁻⁵	0,010 M	6,22
Ka = Kb	neutra	NH ₄ CH ₃ COO	1,8 x 10 ⁻⁵	1,8 x 10 ⁻⁵	0,010 M	7,00
Ka < Kb	alcalina	NH ₄ CN	4,8 x 10 ⁻¹⁰	1,8 x 10 ⁻⁵	0,10 M	9,29

Ejemplo:

El pH de una solución 0,10 M de NH₄CN es:

$$\text{pH} = 7,00 + 4,66 - 2,37 = 9,29$$

Con lo que [H₃O⁺] = 5,13 x 10⁻¹⁰ M y [OH⁻] = 1,95 x 10⁻⁵ M, que resultan desestimables frente a la concentración de [NH₄⁺], de [NH₃], de [CN⁻] y de [HCN].

Verificación

$$[\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] = K_{ac} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,8 \times 10^{-10} / 5,13 \times 10^{-10} \approx 1$$

o sea [NH₃] ≈ [NH₄⁺] ≈ 0,05M

$$[\text{CN}^-] / [\text{HCN}] = K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,8 \times 10^{-10} / 5,13 \times 10^{-10} \approx 1$$

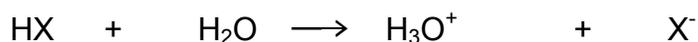
o sea [CN⁻] ≈ [HCN] ≈ 0,05M

8.- Mezclas

Cálculo del pH de una disolución que contiene una mezcla de dos ácidos fuertes.

Se disuelven n_{a1} moles de un ácido fuerte HX y n_{a2} moles de un ácido fuerte HY en un litro de agua obteniéndose una disolución de concentraciones molares C_{Xo} y C_{Yo}.

Las reacciones químicas son:



La condición de equilibrio es Kw = [H₃O⁺][OH⁻]

El balance de carga (BC) es: [H₃O⁺] = [X⁻] + [Y⁻] + [OH⁻]

Los balances de masa (BM) son: C_{Xo} = [X⁻]

$$C_{Yo} = [Y^-]$$

Para simplificar el cálculo, se puede realizar una aproximación. En este caso, y como se tiene una solución de ácidos, se espera obtener un valor de pH menor que 7.

Por lo tanto [H₃O⁺] > [OH⁻] y esta última puede ser desestimada, con lo que el balance de carga queda:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_{Xo} + C_{Yo}$$

Así:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \approx -\log (C_{Xo} + C_{Yo})$$

Esta aproximación es válida siempre que el resultado sea pH menor o igual a 6,5.

Cálculo del pH de una disolución que contiene una mezcla de dos bases fuertes.

Análogamente, para una mezcla de bases fuertes de concentraciones $C_{BOH} + C_{MOH}$ se obtiene:

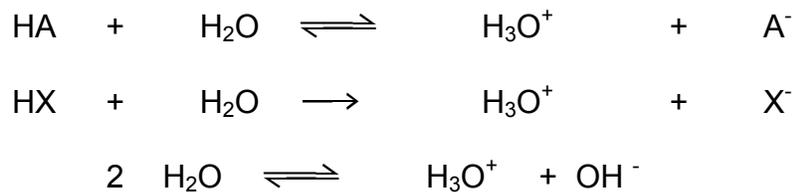
$$pH \approx 14 + \log (C_{BOH} + C_{MOH})$$

Esta aproximación es válida siempre que el resultado sea pH mayor o igual a 7,5.

Cálculo del pH de una disolución que contiene una mezcla de un ácido fuerte y un ácido débil.

Se disuelven n_{a1} moles de un ácido débil HA y n_{a2} moles de un ácido fuerte HX en un litro de agua obteniéndose una disolución de concentraciones molares C_{HA} y C_{HX} .

Las reacciones químicas son:



Las condiciones de equilibrio son: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

El balance de carga (BC) es: $[H_3O^+] = [A^-] + [X^-] + [OH^-]$

Los balances de masa (BM) son: $C_{HA} = [A^-] + [HA]$
 $C_{HX} = [X^-]$

Como se espera obtener un valor de pH menor que 7, se asume $[H_3O^+] > [OH^-]$ y esta última puede ser desestimada, con lo que el balance de carga queda, al ser reordenado:

$$[A^-] \approx [H_3O^+] - C_{HX}$$

Así:

$$[HA] \approx C_{HA} + C_{HX} - [H_3O^+]$$

reemplazando en la constante y reordenando se obtiene la siguiente ecuación de segundo grado:

$$[H_3O^+]^2 + (K_a - C_{HX}) [H_3O^+] - K_a (C_{HA} + C_{HX}) = 0$$

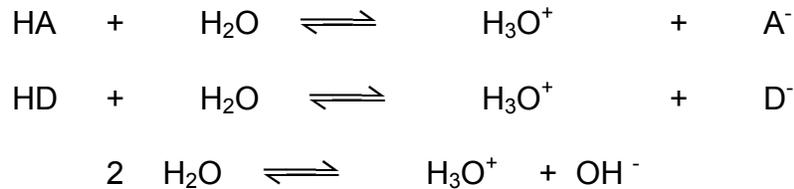
Del valor de $[H_3O^+]$ hallado se calcula el pH de la solución.

Para simplificar el cálculo, se puede suponer que HX reprime la disociación de HA, de modo que $[H_3O^+] = C_{HX}$ y luego corroborar calculando las concentraciones de las especies involucradas.

Cálculo del pH de una disolución que contiene una mezcla de dos ácidos débiles.

Se disuelven n_{a1} moles de un ácido débil HA y n_{a2} moles de otro ácido débil HD en un litro de agua obteniéndose una disolución de concentraciones molares C_{HA} y C_{HD} .

Las reacciones químicas son:



Las condiciones de equilibrio son: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

$$K_{aHA} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad K_{aHD} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{D}^-]}{[\text{HD}]}$$

El balance de carga (BC) es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{D}^-] + [\text{OH}^-]$

Los balances de masa (BM) son: $C_{HA} = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$

$$C_{HD} = [\text{D}^-] + [\text{HD}]$$

Como se espera obtener un valor de pH menor que 7, se asume $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$. Además al ser ambos ácidos débiles, estarán poco ionizados por lo cual se puede considerar:

$$C_{HA} = [\text{HA}]$$

$$C_{HD} = [\text{HD}]$$

Esto será válido si $[\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$ y $[\text{D}^-] \ll [\text{HD}]$, o sea $K_a \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ para ambos ácidos.

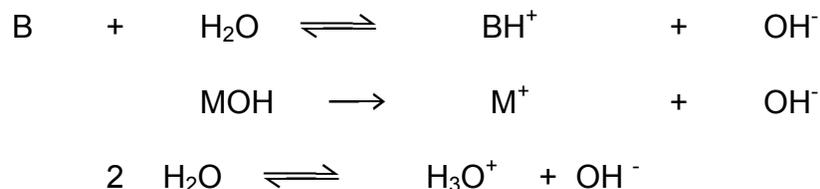
Despejando $[\text{HA}]$ y $[\text{HD}]$ de las constantes de acidez, reemplazando en el balance de carga y reordenando se calcula el pH de la solución según:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx (K_{aHA} C_{HA} + K_{aHD} C_{HD})^{1/2}$$

Cálculo del pH de una disolución que contiene una mezcla de una base fuerte y una base débil.

Se disuelven n_{a1} moles de una base B y n_{a2} moles de una base fuerte MOH en un litro de agua obteniéndose una disolución de concentraciones molares C_B y C_{MOH} .

Las reacciones químicas son:



Las condiciones de equilibrio son: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

$$K_{bB} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{K_w}{K_{aBH^+}}$$

El balance de carga (BC) es: $[H_3O^+] + [BH^+] + [M^+] = [OH^-]$

Los balances de masa (BM) son: $C_B = [BH^+] + [B]$ y $C_{MOH} = [M^+]$

Como se espera obtener un valor de pH mayor que 7, se asume $[H_3O^+] < [OH^-]$.

En el balance de carga: $[BH^+] = [OH^-] - C_{MOH}$

Y en el balance de masa: $[B] = C_{MOH} + C_B - [OH^-]$

Si expresamos $K_{BH^+} = K_w / K_{bB} = [H_3O^+] [B] / [BH^+]$

Reemplazando en K_{BH^+} se obtiene la siguiente expresión cuadrática:

$$(C_{MOH} + C_B) [H_3O^+]^2 + (K_a C_{MOH} - K_w) [H_3O^+] - K_a K_w = 0$$

Encontrando el valor de $[H_3O^+]$ se puede calcular el pH.

Para simplificar el cálculo, se puede suponer que MOH reprime la ionización de B, de modo que $[HO^-] = C_{MOH}$ y luego corroborar calculando las concentraciones de las especies involucradas.

Cálculo del pH de una disolución que contiene una mezcla de dos bases débiles.

Se disuelven n_{a1} moles de una ácido base B y n_{a2} moles de otra base débil D en un litro de agua obteniéndose una disolución de concentraciones molares C_B y C_D .

Las reacciones químicas son:



Las condiciones de equilibrio son: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

$$K_{bB} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{K_w}{K_{aBH^+}} \quad K_{bD} = \frac{[DH^+][OH^-]}{[D]} = \frac{K_w}{K_{aDH^+}}$$

El balance de carga (BC) es: $[H_3O^+] + [BH^+] + [DH^+] = [OH^-]$

Los balances de masa (BM) son: $C_B = [BH^+] + [B]$

$C_D = [DH^+] + [D]$

Como se espera obtener un valor de pH mayor que 7, se asume $[H_3O^+] < [OH^-]$

Además al ser ambas bases débiles, estarán poco ionizadas por lo cual se puede considerar:

$$C_B \approx [B]$$

$$C_D \approx [D]$$

Esto será válido si $[BH^+] \ll [B]$ y $[DH^+] \ll [D]$, o sea $K_b \ll [OH^-]$ para ambas bases.

Reemplazando en el balance de carga y reordenando se calcula el pH de la disolución a partir de :

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w}{\left[\frac{C_D}{K_{aDH^+}}\right] + \left[\frac{C_B}{K_{aBH^+}}\right]}}$$

9.- Concepto de neutralización

La reacción de un ácido con una base se llama **neutralización**.

Tales reacciones se denominan reacciones de neutralización porque las características típicas de los ácidos y de las bases se anulan cuando se ponen en contacto; el producto de la reacción de un ácido con una base en general es una sal. Este nombre ha sido usado desde la antigüedad y se conserva actualmente, aún cuando conocemos que no todas las sales son neutras desde el punto de vista ácido base.

La reacción iónica neta, según la Teoría de Arrhenius, es: el catión hidrógeno se combina con el anión hidroxilo para formar agua.

En términos de la definición de Bronsted la reacción de neutralización es una reacción ácido base entre el ácido conjugado y la base conjugada del disolvente anfiprótico. En medio acuoso el rasgo esencial de la reacción de neutralización es la transferencia de ion H^+ desde el H_3O^+ al HO^- . La neutralización en disolventes no acuosos sigue la misma pauta que en agua, por ejemplo, el ion H^+ solvatado en amoníaco líquido es el ion NH_4^+ y el análogo al hidroxilo es el ion amiduro NH_2^- , todas las neutralizaciones en amoníaco líquido se resumen como transferencia de ion H^+ de iones amonio a amiduro para formar amoníaco.

La neutralización, según la teoría de Lewis, involucra una unión covalente coordinada. La reacción entre trifluoruro de boro y amoníaco es una neutralización porque una sustancia (un ácido F_3B) se combina con otra (una base NH_3) para dar una sustancia que no es ni ácido ni base ($F_3B:NH_3$). Otro ejemplo es la reacción del óxido básico: CaO , con el óxido ácido: SO_3 , para formar $CaSO_4$.

En las disoluciones en que el disolvente es agua, la reacción de neutralización es la misma, tanto si se considera la Teoría de Arrhenius o la Teoría de Bronsted y Lowry.



Ejemplo 9-1:

Se mezclan 150 mL de una disolución 0,2 M de HCl y 50 mL de una disolución 0,4 M de NaOH. Suponiendo que los volúmenes son aditivos, calcular el pH de la disolución resultante.

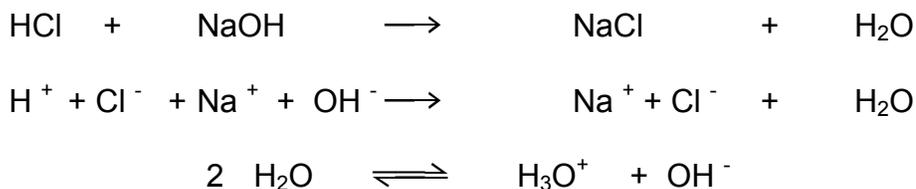
Resolución

Al mezclarse dos disoluciones, cada una de ellas sufrirá una dilución por lo que se deben calcular las concentraciones analíticas de HCl y de NaOH en la disolución resultante:

$$C_{HCl} = 0,2 \text{ M} \times 150 \text{ mL} / 200 \text{ mL} = 0,15 \text{ M}$$

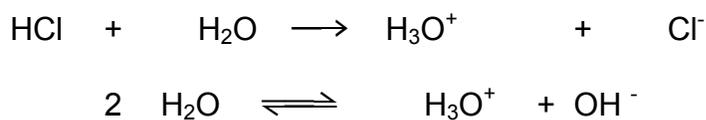
$$C_{NaOH} = 0,4 \text{ M} \times 50 \text{ mL} / 200 \text{ mL} = 0,1 \text{ M}$$

Al mezclar un ácido con una base, ocurrirá una reacción de neutralización según la siguiente ecuación química:



Como la reacción es 1:1 en moles, el resultado final de mezclar las dos soluciones anteriores es equivalente a considerar 200 mL de una disolución de HCl 0.05 M ya que este último se encuentra en exceso.

Por lo tanto el problema se reduce al cálculo del pH de una disolución 0,05 M de un ácido fuerte:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

BC: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

BM: $C_o = [\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ M}$

En este caso, como se tiene una disolución de un ácido fuerte de concentración mayor a $1 \times 10^{-6,5} \text{ M}$, se cumplirá $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ y esta última puede ser desestimada, con lo que queda:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_o \quad \Rightarrow \quad \text{pH} \approx \text{p}C_o$$

$$\text{pH} \approx \text{p}C_o = -\log(5 \times 10^{-2}) = 1,30$$

Para verificar la desestimación realizada:

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-14} / 5 \times 10^{-2} = 2 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-2} / 2 \times 10^{-13} = 2,5 \times 10^8 > 10$$

Con lo que la desestimación se considera correcta.

Ejemplo 9.2:

Se mezclan 200 mL de una disolución 0,1 M de H_3PO_4 y 200 mL de una disolución 0,2 M de NaOH. Suponiendo que los volúmenes son aditivos, calcular el pH de la disolución resultante.

$$\text{Datos : } K_{a1} = 5,90 \times 10^{-3} \quad K_{a2} = 6,17 \times 10^{-8} \quad K_{a3} = 4,80 \times 10^{-13}$$

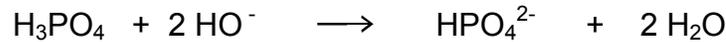
Resolución

Al mezclar las dos disoluciones, cada especie sufrirá una dilución, se deben calcular las concentraciones analíticas de H_3PO_4 y de NaOH en la disolución resultante:

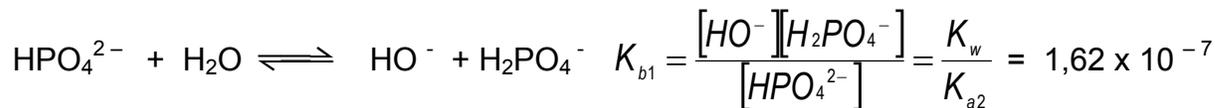
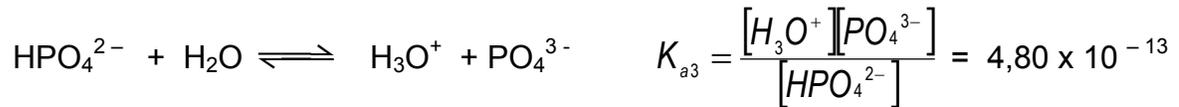
$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,1 \text{ M} \times 200 \text{ mL} / 400 \text{ mL} = 0,05 \text{ M}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,2 \text{ M} \times 200 \text{ mL} / 400 \text{ mL} = 0,1 \text{ M}$$

Al mezclar el ácido con la base y debido a que la concentración de la base fuerte es el doble de la concentración del H_3PO_4 , ocurrirá la reacción de neutralización según la siguiente ecuación química:



La disolución resultante es equivalente a una disolución 0,05 M de Na_2HPO_4



A estas especies que pueden comportarse como ácidos y como bases en el mismo sistema, se las denominan anfóteros, para una mejor comprensión ver el apunte "Soluciones de Anfóteros" o consultar la bibliografía recomendada por la Cátedra.

BM: $[\text{Na}^+] = 2 \times 0,05 \text{ M} = 0,10 \text{ M}$

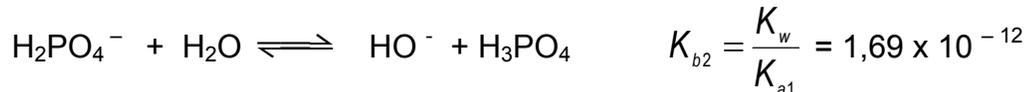
$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 0,05 \text{ M}$$

BC: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HO}^-]$

Aproximaciones:

Primera aproximación: como K_{a3} es mucho menor que K_{b1} (seis órdenes de diferencia) la especie HPO_4^{2-} es más fuerte como base que como ácido, por lo cual podemos considerar que el medio será básico y podemos desestimar $[\text{H}_3\text{O}^+]$ frente a $[\text{HO}^-]$

Segunda aproximación: si calculamos la constante para la reacción



Encontramos que es muy pequeña frente a la K_{b1} por lo cual podemos desestimar la formación de H_3PO_4

Entonces, en el balance de masa queda: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 0,05 \text{ M}$

Y en el balance de carga: $[\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HO}^-]$

Restando al balance de carga dos veces el balance de masa

$$[\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HO}^-]$$

$$2 \times 0,05 = 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]$$

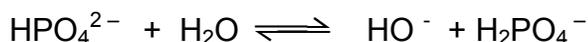
resulta:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HO}^-]$$

De las constantes de equilibrio se despeja y se reemplaza:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HPO}_4^{2-}] \text{Ka}_2^{-1} = \text{ka}_3 [\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1} + \text{Kw} [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1}$$

Tercera aproximación: considerando el equilibrio:



que tiene un valor de constante $1,62 \times 10^{-7}$, podemos estimar que está poco desplazado hacia productos, de manera que podemos considerar que $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx 0,05 \text{ M}$, reemplazando y reordenando queda:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = (\text{Ka}_2 / 0,05) (\text{Ka}_3 \cdot 0,05 + \text{kw})$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log (\text{ka}_2 \text{ka}_3 + \text{ka}_2 \text{Kw} / 0,05) = 9,69$$

Verificación de las aproximaciones:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,04 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{HO}^-] = 4,90 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \text{Ka}_3 \cdot 0,05 / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,18 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \text{ka}_2^{-1} [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 0,05 = 1,65 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / \text{Ka}_1 = 5,71 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,05 \text{ M} - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - [\text{PO}_4^{3-}] = 0,0497 \text{ M}$$

En consecuencia todas las aproximaciones se consideran adecuadas, y la respuesta al problema es: $\text{pH} = 9,69$

Ejemplo 9.3:

Se mezclan 250 mL de una disolución 0,01 M de H_3PO_4 y 250 mL de una disolución 0,05 M de NaOH. Suponiendo que los volúmenes son aditivos, calcular el pH de la disolución resultante.

$$\text{Datos : } \text{Ka}_1 = 5,90 \times 10^{-3} \quad \text{Ka}_2 = 6,17 \times 10^{-8} \quad \text{Ka}_3 = 4,80 \times 10^{-13}$$

Resolución

Al mezclar las dos disoluciones, cada especie sufrirá una dilución, se deben calcular las concentraciones analíticas de H_3PO_4 y de NaOH en la disolución resultante:

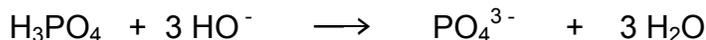
$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,01 \text{ M} \times 250 \text{ mL} / 500 \text{ mL} = 0,005 \text{ M}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,05 \text{ M} \times 250 \text{ mL} / 500 \text{ mL} = 0,025 \text{ M}$$

La concentración de la base fuerte es significativamente mayor que la concentración del ácido, sin embargo, como el ácido tiene tres H para neutralizar, debemos calcular cual sería la concentración de la base necesaria para neutralizar completamente al ácido presente en la disolución.

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times 3 = 0,005 \text{ M} \times 3 = 0,015 \text{ M}$$

Entonces la reacción de neutralización se representa según la siguiente ecuación química:



En consecuencia, la disolución resultante es equivalente a una mezcla: 0,005 M de Na_3PO_4 y 0,010 M de NaOH, pues la base fuerte esta en exceso:

$$0,025 \text{ M}_{\text{iniciales}} - 0,015 \text{ M}_{\text{que reaccionaron}} = 0,010 \text{ M}_{\text{en exceso}}$$

En disolución acuosa:



$$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{HPO}_4^{2-} \quad K_b = \frac{[\text{HO}^-][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{K_w}{K_{a3}} = 2,08 \times 10^{-2}$$

BM: $[\text{Na}^+] = 0,025 \text{ M}$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 0,005 \text{ M}$$

BC: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HO}^-]$

Aproximaciones:

Primera aproximación: en una disolución donde hay una base fuerte $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HO}^-]$

Segunda aproximación: como K_b es $2,08 \times 10^{-2}$, las especies relacionadas con el fosfato predominantes, en este sistema, serán: PO_4^{3-} y HPO_4^{2-}

Entonces los balances de masa y de carga quedan:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 0,005 \text{ M}$$

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

Del BM $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,005 \text{ M} - [\text{PO}_4^{3-}]$

Reemplazando en el BC: $0,025 \text{ M} = 0,010 \text{ M} + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HO}^-]$

Despejamos $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,015 \text{ M} - [\text{HO}^-]$

y $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{HO}^-] - 0,010 \text{ M}$

Usando la expresión de K_b

$$K_b = \frac{[\text{HO}^-][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Reemplazando resulta:

$$K_b = \frac{[HO^-] - (0,010)}{(0,015) - [HO^-]} [HO^-]$$

Reordenando queda: $[HO^-]^2 + (K_b - 0,010) [HO^-] - K_b \cdot 0,015 = 0$

Resolviendo $[HO^-] = 1,307 \times 10^{-2} \text{ M}$ entonces $\text{pH} = 12,12$

Verificación de las aproximaciones:

$$[H_3O^+] = 7,58 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$[HO^-] = 1,307 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Na^+] = 0,025 \text{ M}$$

$$[PO_4^{3-}] = 0,015 \text{ M} - [HO^-] = 1,93 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[HPO_4^{2-}] = [HO^-] - 0,010 \text{ M} = 3,07 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] = [H_3O^+] [HPO_4^{2-}] / K_{a2} = 3,77 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[H_3PO_4] = [H_3O^+] [H_2PO_4^-] / K_{a1} = 4,84 \times 10^{-18} \text{ M}$$

En consecuencia todas las aproximaciones se consideran adecuadas, y la respuesta al problema es: $\text{pH} = 12,12$

Agradecimientos

Al Lic. Hernán Pryscztein y al Sr. Leandro Basanta por su colaboración en el desarrollo de algunos ejemplos.

A la Dra Marta Daraio y al Ing. Carlos Brunatti por la revisión y sugerencias.

Bibliografía

- Angelini, M. y otros. Temas de Química General. EUDEBA 1993.
 Atkins P. W. Química General. Ediciones Omega S. A. Barcelona. 1992.
 Martin, A. M. – Disalvo, A. “¿Cómo presentan los libros de textos de química general algunos conceptos ácido base?” Memorias Terceras Jornadas Internacionales de Enseñanza Universitaria de la Química. La Plata. Argentina. Editado en CD. 2003.
 Mortimer, C. E. Química, Grupo Editorial Iberoamericano. 1983.
 Whitten – Davis – Peck. Química General. Mc Graw – Hill. Edición Española. 1998.
 Butler, J. N. Ionic Equilibrium. A Mathematical Approach. Addison – Wesley Publishing Company, Inc. 1964.
 Ebbing, D. D. General Chemistry. Houghton Mifflin. 1993.