

CAPÍTULO 3: ÁCIDOS Y BASES I

En este capítulo se conocerán las teorías ácido – base descritas para explicar la naturaleza de las reacciones químicas, así como la ecuación general de Brønsted y Lowry, que permite calcular el valor de pH de sustancias ácidas o básicas.

Objetivos del Capítulo

1. Se definen las teorías ácido-base de Arrhenius, Lewis y Brønsted y Lowry.
2. Se define el concepto de Autoprotólisis del agua y otros disolventes.
3. Se definen y aplican los conceptos de balances de masa, carga y protón.
4. Se aprende a calcular la concentración de protones y pH de ácidos y bases.
5. Se aplica la fórmula general de Brønsted y Lowry para cálculo de pH.
6. Se define el grado de disociación de ácidos y bases débiles.

3. Ácidos y Bases

Aunque desde los inicios de la química (alquimia), se conocen los ácidos y bases, su definición y concepto ha ido evolucionando con el tiempo y con el mejor conocimiento de las especies químicas, en un intento por abarcar con la definición un mayor número de especies que presenten comportamiento ácido o básico.

3.1. Teorías Ácido – Base

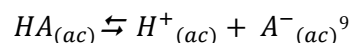
De las muchas teorías que se han propuesto a través de los años para explicar las propiedades de los ácidos y bases, la teoría de Brønsted y Lowry y la teoría de Lewis son la de mayor aplicación en química analítica. Sin embargo para completar el espectro del desarrollo de estas definiciones se incluye la teoría de Arrhenius.

3.1.1. Teoría de Arrhenius

En 1887, Svante August Arrhenius (1859-1927) un químico suizo, mientras todavía era un estudiante, investigó las propiedades conductoras de las disoluciones electrolíticas. En su tesis doctoral formuló la *teoría de la disociación electrolítica*, ésta postulaba que las sustancias llamadas

electrólitos (ácidos, bases y sales) en disolución (v.g.⁸ en agua) o fundidos, se disocian en iones, es decir en partículas cargadas eléctricamente. El principio de conservación de la carga eléctrica determina que la carga total de los aniones sea igual a la de los cationes, de tal manera que la disolución sea neutra. Así, Arrhenius propone que:

Ácido es toda sustancia que en disolución acuosa se disocia produciendo iones hidrógeno ó protones, H^+ , y que disueltas en agua producían una concentración de éstos, mayor que la existente en agua pura. En general:

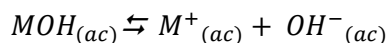


Cuya **constante de equilibrio ácida** K_a es:

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

Aunque conveniente para ser usado en las ecuaciones, el símbolo H^+ , no representa la estructura real de éste ión presente en disolución acuosa (para una mayor explicación, véase el apartado **3.1.3.2 Autoprotólisis**).

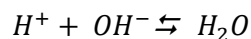
Base es toda sustancia que en disolución acuosa se disocia produciendo iones oxhidrilo, OH^- . En general:



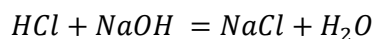
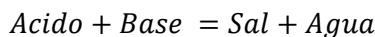
Cuya **constante de equilibrio básica** K_b es:

$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

En la teoría de Arrhenius, la reacción entre un ácido y una base se interpreta como una **neutralización** de los iones característicos H^+ y OH^- , que se combinan generando agua.



Así, el esquema clásico de la neutralización será:



⁸ Del latín *verbi gratia* que significa *por ejemplo*.

⁹ EL símbolo (ac) implica que el ión se encuentra hidratado, es decir rodeado de moléculas de agua, el disolvente empleado es agua.

La teoría de Arrhenius a pesar de presentar un valioso aporte al conocimiento de las reacciones químicas, encontró importantes objeciones experimentales que cuestionaban su validez. La primera es que el concepto de ácidos se limita a especies químicas que contienen hidrógeno y el de base a las especies que contienen iones hidroxilo, sin embargo, compuestos como el NH_3 , o el Na_2CO_3 , presentaban un indiscutible comportamiento de bases, pero no encajaban en la teoría de Arrhenius porque no contienen grupos OH^- en sus fórmulas químicas. La segunda objeción, es que la teoría sólo se refiere a disoluciones acuosas, cuando en realidad se conocen muchas reacciones ácido-base que tienen lugar en ausencia de agua (solventes no acuosos).

3.1.2. Teoría de Brønsted y Lowry

En 1923, dos químicos J.N. Brønsted, en Dinamarca y J.M. Lowry en Inglaterra, propusieron independientemente una teoría del comportamiento ácido base, que es particularmente útil en química analítica. De acuerdo con la teoría de Brønsted y Lowry, un **ácido** es un **donador** de protones (H^+) y una **base** es un **aceptor** de protones.

Así al disolver un ácido o una base en agua, se produce una reacción ácido-base con el disolvente. En el caso del disolvente agua, éste actúa como ácido o como base (cediendo o tomando protones), dependiendo del carácter básico o ácido del soluto.

Así la “disolución” del ácido acético en agua, es en realidad una reacción ácido-base:



La **constante de equilibrio ácido-base** K_{ab} se define como¹⁰:

$$K_{ab} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

El agua actúa como base aceptando los protones liberados por el CH_3COOH , se forma el ión hidronio H_3O^+ , que en realidad es un protón hidratado ($\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$). La estructura experimentalmente demostrada para el hidronio en solución acuosa es H_9O_4^+ y se representa en la **Figura 4**. Pese a esta argumentación, para simplificar la representación del protón en solución acuosa, sólo emplearemos los símbolos de H^+ y H_3O^+ , como símbolos equivalentes.

¹⁰ La $[\text{H}_2\text{O}]$ permanece constante, por lo cual no se incluye en la ecuación de equilibrio. Véase el apartado 3.1.3.2 Autoprotólisis.

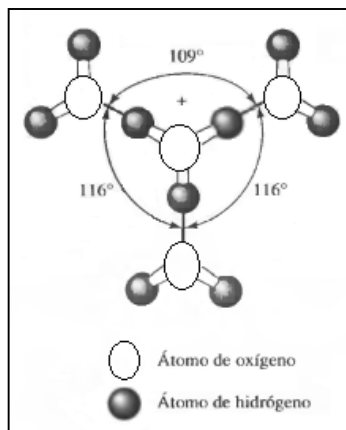


Figura 5. Estructura más probable del ión hidronio en solución acuosa $H_3O_4^+$.

En la disolución acuosa de una base como el NH_3 , se tendrá la reacción:



Aquí el agua actúa como ácido, libera los protones que toma el NH_3 . Bajo este concepto de ácido-base de Brønsted y Lowry, tanto los ácidos como las bases pueden ser especies moleculares, cationes y aniones. En la **Tabla 7**, se dan ejemplos de algunas especies consideradas como ácidos o como bases de Brønsted y Lowry.

Tabla 10. Ácidos y Bases de Brønsted y Lowry.

Especies	Ácidos	Bases
Moleculares	$HClO_4, CH_3COOH, H_2SO_4$	NH_3, NH_2-NH_2 (aminas)
Ejemplos	$HClO_4 + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_3O^+$	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
Cationes	$Fe^{3+}, Ni^{2+}, NH_4^+, Sn^{2+}$	$PbOH^+, FeOH^{2+}$
Ejemplos	$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H_3O^+$	$PbOH^+ + H_3O^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$
Aniones	$HSO_4^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-$	$AsO_4^{3-}, S^{2-}, HCO_3^-$
Ejemplos	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$

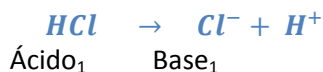
3.1.2.1. Ácidos y Bases Conjugados

Una característica importante del concepto de Brønsted y Lowry es la idea de que el producto formado cuando un ácido cede un protón es un aceptor potencial de protones denominado **base**

conjugada del ácido original. Por ejemplo, cuando la especie ácido₁ dona un protón se forma la especie base₁, como se muestra en la siguiente reacción:



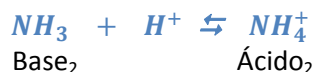
Aquí, el ácido₁ y la base₁ son un par ácido base conjugado. Así por ejemplo, al ácido HCl le corresponde la base conjugada Cl⁻:



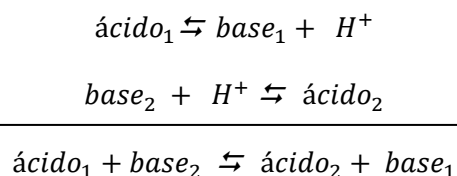
De la misma manera, cada base produce un **ácido conjugado** como resultado de aceptar un protón, es decir:



A la base NH₃ le corresponde el ácido conjugado NH₄⁺ y viceversa



Sin embargo, dado que el ión H⁺, no puede existir libre en disolución, para que un ácido se pueda transformar en su base conjugada liberando protones tiene que haber simultáneamente una base, de otro sistema ácido-base, que acepte protones; cuando se combinan estos dos procesos, el resultado es una reacción ácido-base o **neutralización**:



3.1.3. Teoría de Lewis

El químico estadounidense, Gilbert Newton Lewis (1875-1946), completó la historia de las teorías de los ácidos y bases en 1923, con la introducción de un concepto de ácido y bases, más general.

Ácido: Una sustancia capaz de compartir o aceptar pares de electrones.

Base: Una sustancia con capacidad para compartir o ceder pares de electrones.

En la **Tabla 8**, se presenta un resumen de las diferencias entre las tres teorías ácido-base.

En química analítica, las teorías de Arrhenius y Brønsted y Lowry son las más adecuadas para la explicación de las reacciones químicas en soluciones acuosas, mientras que la teoría de Lewis es más aplicable al campo de la química orgánica.

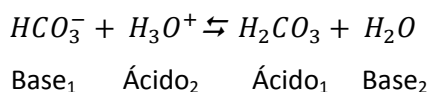
Tabla 11. Diferencias entre las teorías ácido base.

Teoría	Arrhenius	Brønsted-Lowry	Lewis
Definición de ácido	Cede H ⁺ en agua	Cede H ⁺	Captador de e ⁻
Definición de base	Cede OH ⁻ en agua	Acepta H ⁺	Donador de e ⁻
Neutralización	Formación de agua	Transferencia de H ⁺	Formación de enlace covalente coordinado
Ecuación	H ⁺ + OH ⁻ → H ₂ O	HA + B ⁻ → A ⁻ + BH	A ⁺ + B ⁻ → A-B
Limitación	Solo soluciones acuosas	Solo transferencia de H ⁺	Teoría general

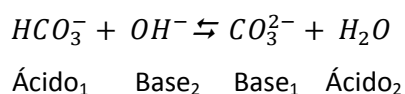
3.1.3.1. Especies Anfóteras¹¹

Cuando una especie tiene comportamiento tanto como ácido como base, se denomina **anfótera**, éste es el caso del comportamiento del agua en las reacciones con CH₃COOH (E-36), donde actúa como base al aceptar un protón y en la reacción con NH₃ (E-37), donde actúa como un ácido al ceder un protón.

Otro ejemplo de especie anfótera es el ión bicarbonato, HCO₃⁻, que se comporta como una base en presencia de un donador de protones, como el H₃O⁺.



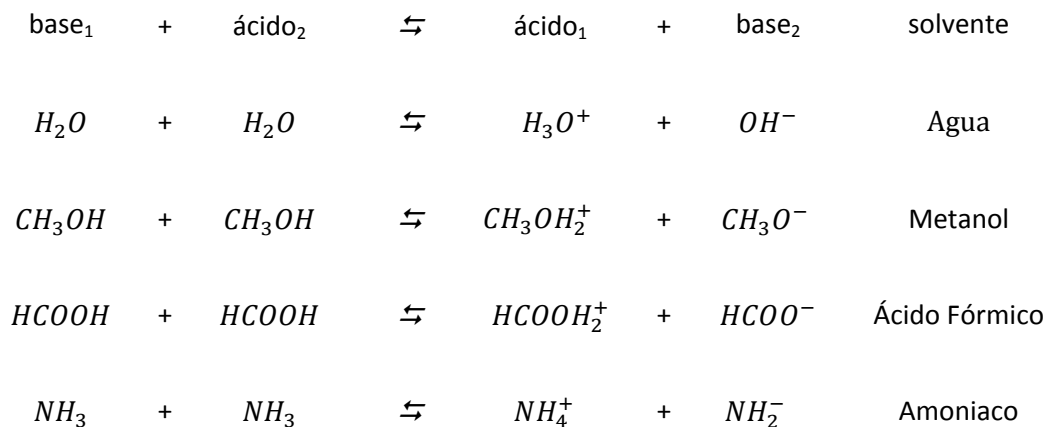
En presencia de un aceptor de protones, como el ión hidróxido, el HCO₃⁻ se comporta como un ácido y dona un protón para formar la base conjugada CO₃²⁻.



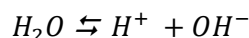
3.1.3.2. Autoprotólisis

Los disolventes anfóteros experimentan **Autoionización** o **Autoprotólisis**, para formar un par de especies iónicas. La Autoprotólisis es otro ejemplo de comportamiento ácido-base, como se muestra en las siguientes ecuaciones:

¹¹ También denominadas como Anfólitos.



Aunque en la autoprotólisis del agua se formula al protón solvatado H_3O^+ , es normal simplificar la expresión, formulando el protón sin solvatar:



La constante de equilibrio será:

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

Sin embargo, como la concentración molar del agua en un litro de solución es de 55,51 M, la $[H_2O]$ puede ser obviada en la constante de equilibrio, ya que en soluciones diluidas (disolvente casi puro), su actividad se considera la unidad, esto es, su *concentración permanece constante*, por lo cual la constante de equilibrio final de autoprotólisis del agua, denominada K_w , es:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \text{E - 32}$$

La concentración de este equilibrio, también denominada producto iónico del agua, adquiere el valor de 10^{-14} a 25°C. Así en agua pura, las concentraciones de H^+ y OH^- son iguales, la solución no es ácida ni básica, es neutra:

$$[H^+] = [OH^-] = (K_w)^{1/2} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} M$$

Lo que indica que el agua se encuentra muy poco disociada.

3.2. Concepto de pH

La concentración de protones suele expresarse de forma logarítmica aplicando la definición de “función p”, se tendrá el concepto de pH:

$$pH = -\log[H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}; \text{ de donde, } [H^+] = 10^{-pH}$$

Análogamente se puede expresar la concentración de iones OH^-

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}; \text{ de donde, } [\text{OH}^-] = 10^{-pOH}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de autoprotólisis del agua (E-32) y tomando logaritmos y cambiando de signo se tiene:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow -\log K_w = -\log \text{H}^+ - \log \text{OH}^- \Rightarrow -\log(10^{-14}) = pH + pOH$$

$$pH + pOH = 14$$

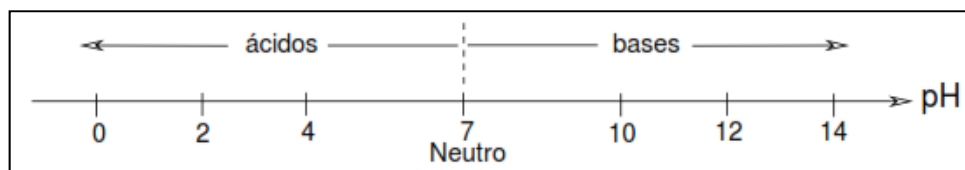


Figura 6: Relación de acidez, basicidad y neutralidad en función del pH.

Así en relación a los valores de pH, pOH y las concentraciones de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ en la **Tabla 12** se resumen cada una de estas características para cada uno de estos medios.

Tabla 12. Características de soluciones ácidas, básicas y neutras.

Tipo de Solución	Características			
Ácida	$pH < pOH$	$pH < 7$ $pOH > 7$	$[\text{H}^+] > 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$	$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$
Neutra	$pH = pOH = 7$		$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$	
Básica	$pH > pOH$	$pH > 7$ $pOH < 7$	$[\text{H}^+] < 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$	$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$

En la **Figura 7**, se ejemplifican los rangos de pH de alimentos cotidianos y su pertinencia de mayor o menor consumo.

3.3. Balances

Debido a la naturaleza química del solutos o solutos y del disolvente, es posible establecer en cualquier solución, los balances de masa, de carga y de protón. Estos balances permiten demostrar la conservación de la masa y carga y que junto a los valores de constantes de equilibrio, posibilitan predecir los valores de concentración de todas las especies iónicas y/o moleculares presentes en una solución de electrólito.

Tabla de Alimentos Alcalinos y Ácidos **Re-evolución**

← **COMER MUCHO ALIMENTOS**  → **NO ES ACONSEJABLE**

Puede incluirse como menos del 20% de la dieta

Muy Alcalinizantes	Altamente Alcalinizantes	Medianamente Alcalinizantes	Neutral / Poco Acidificante	Moderadamente Acidificantes	Altamente Acidificantes
Agua Alcalina 9.5 pH Sal Marina 8.5 pH Agua de Mar Hierba de Cebada Hierba de Avena Hierba de Alfalfa Pepino Col Rizada Espinacas Perejil Brócoli Germinados Algas Marinas Almendras Crudas Limón Lima Pomelo	Aguacate Remolacha Pimentón y Pimienta Repollo Berenjena Apio Ajo Jengibre Judías Verdes Lechuga Granos de Mostaza Cebolla Cebolla Roja Rábano Rucula Tomate Semillas de Soja Orgánicas	Alcachofa Espárragos Coliflor Zanahorias Cebolletas Calabacín Puerro Patatas Guisantes Colinabo Berro Pomelo Coco Quinoa Lentejas Tofu Orgánico Hierbas y Especies Aceite de Oliva Aceite de Lino Aceite de Aguacate Aceite de Coco	Garbanzos Habichuelas Melón Uvas Pasas Mandarinas Ciruelas Cerezas Sandía Amaranto Mijo Leche de Almendras Leche de Soja Orgánica Leche de Ajonjoli Anacardos Nueces Avellanas Semilla de Girasol Aceite de Girasol Aceite de Uva	Zumos Naturales Mayonesa Casera Mantequilla Eco Manzana Albaricoque Plátano Moras Arándanos Uvas Mango Naranja Melocotón Frambuesa Arroz Integral Avena Pan de centeno Arroz Salvaje Champiñones y Setas	Alcohol Café Zumos de fruta Azucarados Te verde y negro Chocolate Común Miel Mermelada Gelatina Mostaza Vinagre Kétchup Sal refinada Levadura Pollo Carne roja Carne de cerdo Huevos Pescado de granja Mariscos Queso Leche de vaca Yogurt Edulcorantes

<https://www.facebook.com/groups/reevol/>

Figura 7. Alimentos diarios y valores de pH asociados.

3.3.1. Balance de Carga

El balance de cargas eléctricas es una ecuación algebraica que expresa la electroneutralidad de las soluciones de electrolitos. Esto significa que en una solución de electrolitos, *la suma de las cargas positivas es igual a la suma de las cargas negativas*, o sea la carga total de la solución debe ser igual a cero.

$$\sum[A^+] = \sum[A^-] = 0 \quad \text{E - 33}$$

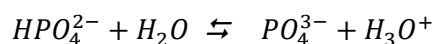
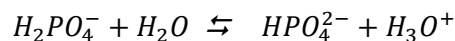
En general, un ion con carga $\pm n$ y concentración $[A]$, contribuye con $\pm n[A]$ a la carga de la solución.

Ej-1) Supóngase la disolución acuosa de la sal KH_2PO_4 . En la solución se tendrían las siguientes especies iónicas: H^+ , OH^- , K^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} . Para establecer el balance de cargas eléctricas

para esta solución se deben evaluar las reacciones de disolución de la sal y los equilibrios que se pueden generar según:

La disolución de la sal es una reacción unilateral: $KH_2PO_4 \rightarrow K^+ + H_2PO_4^-$

A partir del $H_2PO_4^-$ se pueden establecer los siguientes equilibrios:



Luego todas las especies de carga positiva deben igualarse a todas las especies de carga negativa:

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$$

esta ecuación expresa que la carga total que aportan los iones H^+ y K^+ es igual en magnitud a la carga que aportan todos los aniones situados en el lado derecho de la ecuación. **El coeficiente asignado a cada especie es siempre numéricamente igual a la carga del ion;** esto se debe a que por ejemplo, un mol de PO_4^{3-} , contribuye con tres moles de carga negativa. Si $[PO_4^{3-}] = 0.01$, la carga negativa del ion es $3[PO_4^{3-}] = 3(0.01) = 0.03$

Ej-2) En una solución acuosa de Na_2SO_4 0.01 M existen iones, Na^+ y SO_4^{2-} , a concentraciones 0.02 M y 0.01 M respectivamente, además de los iones del agua. La ecuación del balance de carga eléctrica, omitiendo voluntariamente los iones del agua, es:

$$[Na^+] = 2[SO_4^{2-}]$$

$$0.02 = 2(0.01)$$

$$0.02 = 0.02$$

Esto significa que el balance de cargas eléctricas iguala la magnitud de la carga total positiva con la de la carga total negativa.

3.3.2. Balance de Masa¹²

El balance de masa es una expresión de la conservación de la materia, denominado también balance de materia. Esta expresión establece que la suma de las cantidades o concentraciones de todas las especies (C_i) que contienen un átomo particular (o grupo de átomos) debe ser igual a la cantidad de ese átomo (o grupo de átomos) introducidos en el sistema (C_t). Así se cumple que:

¹² El término correcto sería "balance de concentraciones" y no de masas, sin embargo, como todas las especies se encuentran en un mismo volumen de disolvente, es válido igualar masas y concentraciones.

$$[A]_t = \sum [A]_i$$

E - 34

Donde:

$[A]_t$: es la concentración total de la especie A.

$[A]_i$: son las concentraciones de las especies generadas o que subsisten de A.

Ej-1) El ácido acético se disocia parcialmente en acetato, según:

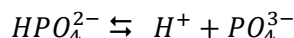
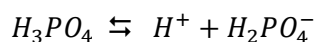


Si se prepara una solución 0.050 M de ácido acético en agua, el balance de masa será simplemente el enunciado de que la suma de las cantidades del ácido disociado y sin disociar debe ser igual a la cantidad de ácido acético introducido inicialmente en la solución. El balance de masa para el ácido acético es:

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 0.05 M$$

Ej-2) ¿Cuál será el balance de masa para una solución 0.015 M de H_3PO_4 ?

El H_3PO_4 se disocia “secuencialmente” según:



Por lo que en solución se tendrán todas las especies descritas. El balance de masa para la solución de ácido fosfórico es:

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0.015 M$$

Ej-3) ¿Cuál será el balance de masa en una solución, cuándo se mezclan en un litro de solución 0.043 mol de KH_2PO_4 y 0.030 mol de KOH?

Los balances de masa que pueden establecerse son:

El KH_2PO_4 se disocia según:



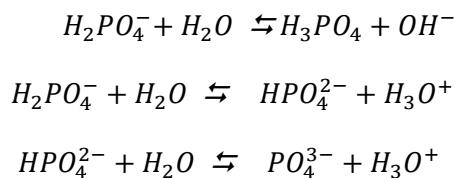
y el KOH se disocia según:



Tanto la disociación del KH_2PO_4 , como del KOH , generan iones K^+ , por lo que el balance de masa para el potasio es:

$$[\text{K}^+] = 0.043 + 0.030 = 0.073 \text{ M}$$

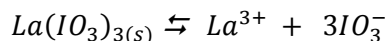
La concentración total de las diferentes formas de fosfato o balance de masa para el fosfato será:



Por lo tanto, el BM del H_2PO_4^- final será:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 0.043 \text{ M}$$

Ej-4) Si se prepara ahora una solución disolviendo $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ en agua, se establece el siguiente equilibrio:



No se sabe cuánto La^{3+} o IO_3^- se disolvió, sólo se sabe que debe haber tres iones yodato por cada ión de lantano:

$$[\text{La}^{3+}] = X \quad \text{y} \quad [\text{IO}_3^-] = 3X$$

El balance de masa es:

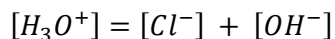
$$[\text{IO}_3^-] = 3[\text{La}^{3+}]$$

3.3.3. Balance de Protón

Esta variante del principio de electroneutralidad, hace referencia a que en una solución de electrólito, la sumatoria de las concentraciones de las partículas formadas en solución al captar protones es igual a la sumatoria de las concentraciones de las partículas formadas en solución al liberar protones. Así se tiene que:

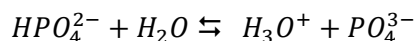
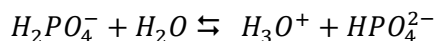
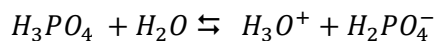
$$\sum [C_i] \text{ partículas formadas al captar } \text{H}^+ = \sum [C_i] \text{ partículas formadas al liberar } \text{H}^+$$

Ej-1) En una solución de HCl , nuestro punto de partida deberían ser HCl y H_2O . En la disociación del HCl , por cada ión Cl^- formado, se debe liberar un ión H^+ . Por cada OH^- formado a partir de la molécula de H_2O , un H^+ es liberado. Por cada H^+ formado a partir del agua, un H^+ es consumido. Por lo tanto:

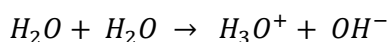


Ej-2) ¿Cuál sería el balance de protón en una solución de H_3PO_4 ?

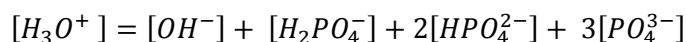
El H_3PO_4 , en medio acuoso, libera secuencialmente sus 3 protones según las siguientes reacciones:



Adicionalmente la Autoprotólisis del agua genera:

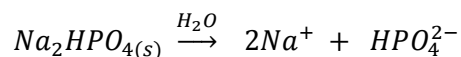


Se establece que por cada ión $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} formado, se liberan uno, dos y tres protones, por lo tanto el balance de protón será:

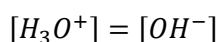


Ej-3) ¿Cuál sería el balance de protón en una disolución de $Na_2Na_2HPO_4$?

Esta sal se disuelve disociándose según:

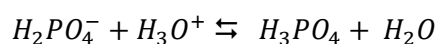
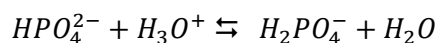


Si la sal sólo se disociara según la anterior reacción, el balance de protón sería:

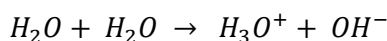
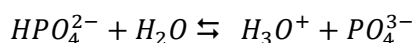


En la disolución del Na_2HPO_4 , se genera la especie anfótero HPO_4^{2-} , que puede captar o ceder protones, así se tiene:

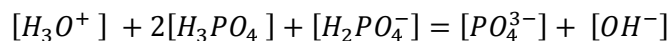
Especies que captan H^+ :



Especies que ceden H^+ :



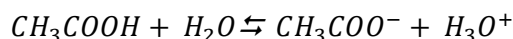
Así, el balance de protón será:



Debe notarse que el ión Na^+ no está relacionado con ninguna transferencia de protones, por lo cual no aparece en el balance de protón.

3.4. Constante Ácido - Base

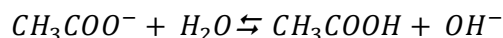
Consideremos la reacción de disociación del ácido acético en medio acuoso se tiene que:



cuya constante de equilibrio ácida es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{E - 35}$$

Asimismo, se tiene la reacción del acetato en medio acuoso:



Con su constante de equilibrio básica:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad \text{E - 36}$$

Reemplazando en E-36 la relación $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$ y reordenando se tiene:

$$\frac{K_b}{K_w} = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} \quad \text{que invertida es:} \quad \frac{K_w}{K_b} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K_a$$

Entonces se cumple que:

$$K_w = K_a \cdot K_b \quad \text{E - 37}$$

Así la constante pK_a para el par $CH_3COOH/CH_3COO^- = 4.8 \Rightarrow K_a = 1.58 \times 10^{-5}$, esto significa que:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1.58 \times 10^{-5} = \frac{1}{158000}$$

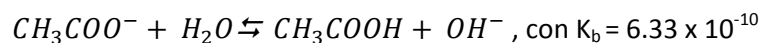
Esto indica que **por cada 158000 moles de CH_3COOH , sólo 1 mol se halla disociado en CH_3COO^- y H_3O^+ .**

Por otro lado, en base a la ecuación E-37, es posible establecer el valor de K_a ó K_b , conociendo el valor de K_b ó K_a respectivamente, así, si:

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$, cuya $K_a = 1.58 \times 10^{-5}$, entonces el valor de K_b será:

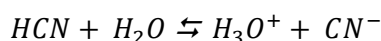
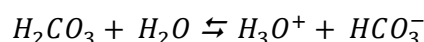
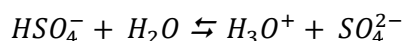
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.58 \times 10^{-5}} = 6.33 \times 10^{-10}$$

Este valor de la constante K_b , será para la reacción "inversa":

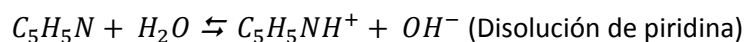
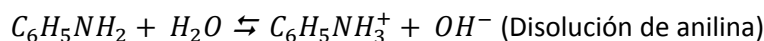
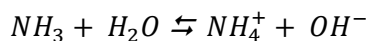


3.5. Fuerza de Ácidos y Bases

Es posible evaluar y determinar la fuerza de los ácidos y bases, relacionando su capacidad para ceder o captar protones. Así para poder establecer la fuerza de un ácido o base, es necesario considerar una sustancia "referencia". En soluciones acuosas, esta especie referencia es el agua, por lo cual la fuerza de una serie de ácidos puede ser medida, de acuerdo a su capacidad de disociación en agua:



De similar manera, para evaluar la fuerza de las bases, se debe evaluar su disociación en agua:



Sin embargo, la forma objetiva de determinar la fuerza de una determinada especie en solución acuosa es apelando a la constante de disociación ácida K_a ó básica K_b .

$$K_a = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]} = 1.26 \times 10^{-2}$$

$$K_a = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = 3.98 \times 10^{-7}$$

$$K_a = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]} = 6.31 \times 10^{-10}$$

Así cuanto mayor sea el valor numérico de K_a , mayor será la fuerza del ácido, esto es, mayor será la tendencia a ceder un protón. De esta manera, es posible ordenar la fuerza de los anteriores ácidos en forma decreciente como:

Constante	$HSO_4^- >$	$H_2CO_3 >$	HCN
K_a	1.26×10^{-2}	3.98×10^{-7}	6.31×10^{-10}
pK_a	1.9	6.4	9.2

Es importante notar que el valor de pK_a (recuérdese que $pK_a = -\log K_a$) se incrementa al disminuir la fuerza del ácido. Esto indica que el valor de pK_a se incrementa con el incremento de fuerza de las bases conjugadas. Por esta razón, los valores de pK_a son frecuentemente usados como medida de la fuerza básica o basicidad.

Similarmente, las constantes de disociación básica K_b se escriben como:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.58 \times 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]} = 3.98 \times 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[C_5H_5NH^+][OH^-]}{[C_5H_5N]} = 1.58 \times 10^{-9}$$

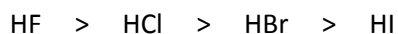
Cuanto más grandes son los valores de K_b , mayor la fuerza de la base, por lo que ordenando de acuerdo a su fuerza de basicidad se tiene:

Constante	$NH_3 >$	$C_5H_5N >$	$C_6H_5NH_2$
K_b	1.58×10^{-5}	1.58×10^{-9}	3.98×10^{-10}
pK_b	4.8	8.8	9.4

3.6. Ácidos Fuertes

Los ácidos fuertes, presentan una disociación prácticamente total, lo que se reflejará en un valor elevado de K_a (Véase **Tabla 13**).

En líneas generales los hidrácidos son ácidos más fuertes que los oxácidos, debido a que en los hidrácidos, la polaridad del enlace es muy grande y dicho enlace es más atacable, por lo que el protón se libera con mayor facilidad:



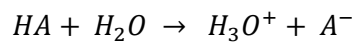
En cuanto a los oxácidos, a medida que tienen más número de oxígenos, la unión X-O es más fuerte y la unión O-H es más débil, por lo que aumenta la fuerza del ácido, ya que el hidrógeno se puede desprender con mayor facilidad. Un procedimiento que permite, de forma aproximada, determinar la fuerza de un oxácido consiste en restar al número de átomos de oxígeno el de los hidrógenos (véase **Tabla 12**). Desde luego, es una forma aproximada de comparar las fuerzas relativas y la mejor manera es acudir al valor de las constantes de acidez, o de basicidad.

Tabla 13. Fuerza aproximada de ácidos oxácidos en función de átomos de O e H.

O-H	Fuerza del Ácido	Ejemplos
3	Ácido muy fuerte	HClO ₄
2	Ácido fuerte	HNO ₃ , H ₂ SO ₄
1	Ácido débil	H ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄ , CH ₃ COOH
0	Ácido muy débil	H ₃ PO ₃ , H ₂ CO ₂

3.6.1. Cálculo de pH

El cálculo de pH de un ácido fuerte monoprótico es sencillo y válido si está en un rango de concentraciones entre 10^{-1} a 10^{-6} M, puesto que la disociación es completa por lo cual se tiene de forma general que el ácido fuerte HA se disocia según:



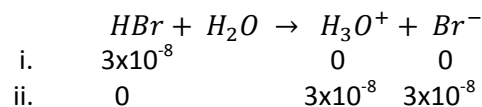
Por lo que si inicialmente la $[HA] = 0.1$ M, $[H_3O^+] = [A^-] = 0$ al disociarse completamente se tendrá en solución que: $[HA] = 0$, $[H_3O^+] = [A^-] = 0.1$ M, por lo tanto el $pH = -\log [H_3O^+] = 1$.

Ej-1) ¿Cuál será el pH de las siguientes soluciones de ácidos fuertes?

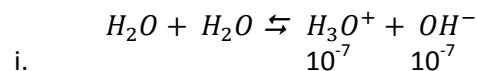
- a) HNO₃, 0.01 M (10^{-2} M) \Rightarrow $pH = -\log (10^{-2})$ \Rightarrow $pH = 2$
 b) HCl, 0.005 M (5×10^{-3} M) \Rightarrow $pH = -\log (5 \times 10^{-3})$ \Rightarrow $pH = 2.3$
 c) HClO₄, 2×10^{-6} M \Rightarrow $pH = -\log (2 \times 10^{-6})$ \Rightarrow $pH = 5.7$
 d) HBr, 3×10^{-8} M \Rightarrow $pH = -\log (3 \times 10^{-8})$ \Rightarrow $pH = 7.52??$

El último resultado no es válido, puesto que **¡el pH de un ácido no puede ser alcalino!** Lo que es imposible ya que se corresponde con una disolución básica. Lo que ocurre es que cuando el ácido está tan diluido, empieza a cobrar importancia la acidez suministrada por el agua, llegando a ser más importante que la proporcionada por el ácido fuerte.

Para el cálculo de pH del ejemplo d) se debe considerar que el HBr se disocia según:



Mientras que el agua lo hace según:



Se puede apreciar que el aporte de iones H_3O^+ generados por el agua son 10 veces mayores a los generados por el HBr ($10^{-7} > 3 \times 10^{-8}$).

$$\text{Como: } K_W = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_W}{[H_3O^+]} \quad (*)$$

El balance de protón para la solución será:

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

Reemplazando (*) en ésta ecuación, tendremos:

$$[H_3O^+] = [Br^-] + \frac{K_W}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 - [Br^-][H_3O^+] - K_W = 0$$

Finalmente:

$$[H_3O^+] = \frac{[Br^-] + \sqrt{[Br^-]^2 + 4K_W}}{2} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{[3 \times 10^{-8}] + \sqrt{[3 \times 10^{-8}]^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} = 1.16 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 6.94$$

Esto demuestra que el pH de un ácido nunca será mayor a 7.

A continuación se muestran en las **Tablas 13 y 14** las constantes de acidez y basicidad de los ácidos y las bases más comunes. Asimismo, en estas tablas se presentan rangos de valores de las constantes de equilibrio ácida ó básica para: a) Ácidos y bases fuertes, b) Ácidos semifuertes, c) Ácidos y bases débiles y d) Ácidos y bases muy débiles.

Tabla 14. Constantes de acidez.

Fuerza	Ácido	Base conjugada	K_a	pK_a
Ácidos Fuertes $K_a > 55.55$	$HClO_4$	ClO_4^-	—	—
	HCl, HBr, HI	Cl^-, Br^-, I^-	—	—
	HNO_3	NO_3^-	—	—
	H_2SO_4	HSO_4^-	—	—
	H_3O^+	H_2O	55.55	-1.74
Ácidos Semifuertes $55.55 > K_a > 10^{-4}$	HIO_3	IO_3^-	1.9×10^{-1}	0.72
	H_2SO_3	HSO_3^-	1.7×10^{-2}	1.77
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1.2×10^{-2}	1.92
	$HClO_2$	ClO_2^-	1.0×10^{-2}	2.00
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	7.5×10^{-3}	2.12
	$HCOOH$	$HCOO^-$	1.8×10^{-4}	3.74
Ácidos Débiles $10^{-4} > K_a > 10^{-10}$	CH_3COOH	CH_3COO^-	1.8×10^{-5}	4.74
	H_2CO_3	HCO_3^-	4.3×10^{-7}	6.37
	H_2S	HS^-	9.1×10^{-8}	7.04
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6.2×10^{-8}	7.21
	NH_4^+	NH_3	5.6×10^{-10}	9.25
	HCN	CN^-	4.9×10^{-10}	9.31

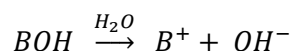
Fuerza	Ácido	Base conjugada	K_a	pK_a
Ácidos Muy Débiles $K_a < 10^{-10}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	6.0×10^{-11}	10.22
	HIO	IO^-	1.0×10^{-11}	11.00
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	4.8×10^{-13}	12.32
	HS^-	S^{2-}	1.0×10^{-13}	13.00
	H_2O	OH^-	1.8×10^{-16}	15.74

Tabla 15. Constantes de Basicidad.

Fuerza	Base	Ácido conjugada	K_b	pK_b
Bases Fuertes	$LiOH, KOH$	Li^+, K^+	–	–
	$NaOH$	Na^+	–	–
	$Ca(OH)_2$	Ca^{2+}	–	–
	$Ba(OH)_2$	Ba^{2+}	–	–
Bases Débiles	CO_3^{2-}	HCO_3^-	1.7×10^{-4}	3.77
	CN^-	HCN	2.0×10^{-5}	4.69
	NH_3	NH_4^+	1.8×10^{-5}	4.75
	N_2H_4	$N_2H_5^+$	9.0×10^{-7}	6.05
Bases Muy Débiles	NH_2OH	NH_3OH^+	1.0×10^{-9}	9.00
	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_3^+$	3.8×10^{-10}	9.42

3.7. Bases Fuertes

Se le llama base fuerte a aquella que se disocia de forma completa cuando se disuelve en agua, aportando la máxima cantidad de iones OH^- , de forma general puede representarse como:



3.7.1. Cálculo de pH

El cálculo de pH es como en el caso de los ácidos fuertes bastante sencillo, debido a su completa disociación. Así su pH está definido en función de su concentración siempre y cuando esta se encuentre en un rango de concentración de 10^{-1} a 10^{-6} M, ya que por sobre esta concentración, el aporte de iones OH^- que se producen por la Autoprotólisis del agua es mayor al que realiza la base fuerte.

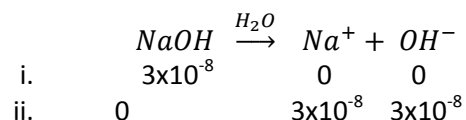
Si se tiene que la $[BOH] = 0.1 \text{ M}$, al disociarse ésta completamente se tendrá en solución que: $[BOH] = 0$, $[B^+] = [OH^-] = 0.1 \text{ M}$, por lo tanto, podemos calcular el pH por dos vías.

- Considerando que $K_W = [H^+][OH^-] \Rightarrow [H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0.1} = 10^{-13} \Rightarrow \text{pH} = 13$
- Como $\text{pOH} = -\log [0.1] \Rightarrow \text{pOH} = 1$ y como $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 13$

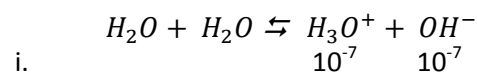
Ej-1) ¿Cuál será el pH de las siguientes soluciones de bases fuertes?

- $\text{LiOH}, 0.01 \text{ M} (10^{-2} \text{ M}) \Rightarrow \text{pOH} = -\log (10^{-2}) \Rightarrow \text{pOH} = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$
- $\text{KOH}, 0.005 \text{ M} (5 \times 10^{-3} \text{ M}) \Rightarrow \text{pOH} = -\log (5 \times 10^{-3}) \Rightarrow \text{pOH} = 2.3 \Rightarrow \text{pH} = 11.7$
- $\text{Ca(OH)}_2, 2 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = -\log (2 \times 10^{-6}) \Rightarrow \text{pOH} = 5.7 \Rightarrow \text{pH} = 8.3$
- $\text{NaOH}, 3 \times 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = -\log (3 \times 10^{-8}) \Rightarrow \text{pOH} = 7.52 \Rightarrow \text{pH} = 6.48??$

Este último valor no es válido ya que **una base no puede tener pH ácido!**, el cálculo adecuado de pH, debe considerar el aporte de iones OH^- por parte del agua.



Mientras que el agua lo hace según:



Se puede apreciar que el aporte de iones OH^- generados por el agua son 10 veces mayores a los generados por el NaOH ($10^{-7} > 3 \times 10^{-8}$).

$$\text{Como: } K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_W}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (*)$$

El balance de carga para la solución será:

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

$$\text{Reemplazando (*) en ésta ecuación, tendremos: } [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_W}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow$$

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

Finalmente:

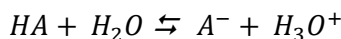
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-[\text{Na}^+] + \sqrt{[\text{Na}^+]^2 + 4K_W}}{2} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-[3 \times 10^{-8}] + \sqrt{[3 \times 10^{-8}]^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} = 8.61 \times 10^{-8}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 7.06 \quad \text{Esto demuestra que el pH de una base nunca será menor a 7.}$$

3.8. Fórmula General de Brønsted y Lowry

Consideremos la disolución de dos especies químicas del mismo elemento, su ácido débil HA y su sal AB, las cuales en solución generan las siguientes reacciones:

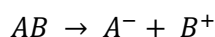
El ácido débil con concentración $[HA] = C_a$ y disociación:



con constante de equilibrio:

$$K_{ab} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad (1)$$

La sal con concentración $[AB] = [B^+] = C_b$ (2) y disociación:



El balance de masa será: $C_t = C_a + C_b = [HA] + [A^-]$ (3)

El balance de carga será: $[H_3O^+] + [B^+] = [A^-] + [OH^-]$ (4)

Reemplazando (4) en (2):

$[H_3O^+] + C_b = [A^-] + [OH^-]$, despejando $[A^-]$ y reordenando, tenemos: $[A^-] = C_b + [H_3O^+] - [OH^-]$ (5)

Reemplazando (5) en (3):

$C_a + C_b = [HA] + C_b + [H_3O^+] - [OH^-]$, despejando $[HA]$ se tiene: $[HA] = C_a - [H_3O^+] + [OH^-]$ (6)

Combinando (5) y (6) en (1) tendremos:

$K_{ab} = \frac{(C_b + [H_3O^+] - [OH^-])[H_3O^+]}{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}$ y reordenando finalmente se tiene:

$$[H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad E - 38$$

Que es la **Fórmula general de Brønsted y Lowry** para determinar los pH de:

- ↪ ácidos débiles o de fuerza media puros en solución,
- ↪ bases débiles o de fuerza media puros en solución,
- ↪ pares ácido/base,
- ↪ ácidos polipróticos,
- ↪ bases polipróticas (polibases) puras en solución,
- ↪ mezclas de ácidos fuertes con ácidos de fuerza media y/o débiles y
- ↪ mezclas de bases fuertes con bases débiles y/o de de fuerza media.

3.9. pH de Sales hidrolizables

Cualitativamente, es posible “predecir” el pH que se generará al disolver una sal en agua. Se tienen cuatro posibles casos:

Caso	Sal	Solución acuosa	Ejemplos
I	Ácido fuerte y base fuerte	Neutra	NaCl, KI, NaNO ₃
II	Ácido fuerte y base débil	Ácida	NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃
III	Ácido débil y base fuerte	Básica	CH ₃ COONa, KCN, Na ₂ CO ₃
IV	Ácido débil y base débil	Ácida ó Básica(*)	CH ₃ COO NH ₄ , NH ₄ CN, (NH ₄) ₂ CO ₃

(*) Dependerá del grado de hidrólisis de cada uno de los iones, medido por su correspondiente constante de hidrólisis.

3.10. Ácidos y Bases Débiles

Un ácido o una base débil, es un ácido o base que esta ionizado parcialmente en solución acuosa. Como resultado de ello, la concentración de protones (H⁺) o la concentración de oxhidrilos (OH⁻) es respectivamente, siempre menor que la concentración original del ácido débil (C_a) o de la base débil (C_b).

3.10.1.1. Grado de Disociación

La diferencia entre un ácido fuerte y un ácido débil o de fuerza media, es que el primero se disocia completamente, mientras que el segundo, solo lo hace de forma parcial.

Así en una solución de un ácido débil como es el ácido acético, se tendrá en solución, iones CH₃COO⁻, H₃O⁺, OH⁻ e iones no disociados de CH₃COOH. Por esta razón, es posible determinar el grado en el que un ácido débil o de fuerza media se halla disociado en sus iones constituyentes.

El grado de disociación, α, de un ácido o una base débil, se define como la fracción entre la cantidad de ácido o base débil disociada, respecto de la cantidad de ácido o base débil inicial o total. Estas cantidades de sustancia se miden en unidades de concentración mol/L y se expresa generalmente en términos de porcentaje.

$$\% \alpha = \frac{\text{cantidad de especie disociada}}{\text{cantidad de especie total}} \times 100$$

Un aspecto importante de un ácido o base débil en solución, es que mientras menor sea su concentración, mayor es la fuerza que presenta, es decir que su aporte de protones u oxhidrilos respectivamente, es mayor cuanto menor es su concentración. Un ácido o base débil será más fuerte (tendrá mayor grado de disociación), cuanto más diluido se encuentre.

Así, disoluciones diluidas de ácidos o bases débiles, presentan mayores porcentajes de disociación, tal y como se observa en la **Figura 8** para la disociación de un ácido débil como el ácido benzoico.

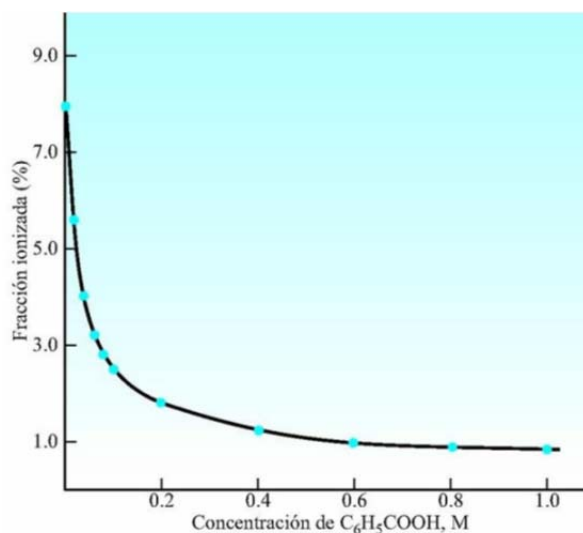
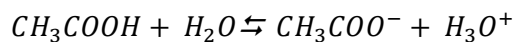


Figura 8. Variación de grado de disociación con la concentración de ácido benzoico.

Ej-1) ¿Cuál es el grado de disociación del ácido acético 0.01M? Considerar que $K_{ab}=1.91 \times 10^{-5}$.

Considerando la disociación de éste ácido débil, tenemos:



(i)	0.01	0	0
(ii)	0.01- α	α	α

Por lo tanto la constante de equilibrio ácido base, puede ser escrita como:

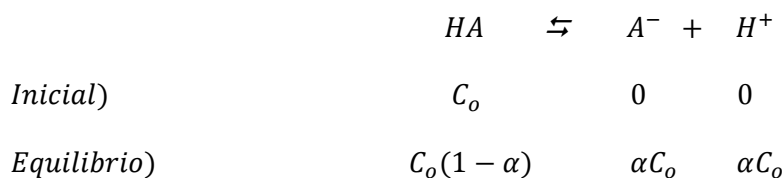
$$K_{ab} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha^2}{0.01-\alpha} = 1.91 \times 10^{-5} = \alpha^2 + 1.91 \times 10^{-5} \alpha - 1.91 \times 10^{-7} = 0$$

Cuya solución cuadrática es $\alpha = 4.27 \times 10^{-4}$, por lo tanto el $\% \alpha$ será:

$$\% \alpha = \frac{4.27 \times 10^{-4}}{0.01} \times 100 = 4.27\%$$

Considerando que el grado de disociación de un ácido o base débil se incrementa al disminuir su concentración y que se tiene como herramienta principal de cálculo la ecuación general de Brønsted y Lowry, veamos la aplicación de esta ecuación y las consideraciones de simplificación de algunos términos en función de las características propias de cada solución ácida o básica y la concentración del ácido o base. Estas aproximaciones, permiten obtener ecuaciones menos complejas de resolver y posibilitan encontrar valores de concentración de todas las especies en solución, los valores encontrados deben ser evaluados nuevamente en la ecuación de Brønsted y Lowry para verificar su validez.

En general, podemos establecer una relación para cualquier ácido débil (HA) que permita calcular su grado de disociación (α), considerando su concentración analítica (C_o), se tiene:



Cuya constante:

$$K_a = \frac{\alpha C_o \times \alpha C_o}{C_o(1-\alpha)}$$

Que simplificando genera la **Ecuación de Ostwald**:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C_o}{1-\alpha} \quad \text{E - 39}$$

Ley que relaciona el grado de disociación y la concentración de la especie involucrada.

Así es posible calcular α resolviendo la ecuación cuadrática generada al resolver la ecuación E-39:

$$\alpha^2 C_o + \alpha K_a - K_a = 0$$

Para fines prácticos, no es necesario resolver la ecuación cuadrática, siempre y cuando se cumpla la siguiente condición:

$$\frac{K_a}{C_o} \leq 10^{-2}$$

El término $(1 - \alpha)$ de la ley de Ostwald, tiende a la unidad, con lo que la ecuación E-39 queda como

$$K_a = \alpha^2 C_o$$

Luego se tiene:

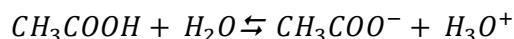
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_o}}$$

Veamos los siguientes ejemplos que consideran soluciones de un ácido débil como el ácido acético.

Ej-2) ¿Cuál es el $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, $[CH_3COO^-]$, $[CH_3COOH]$ pH en equilibrio para las siguientes soluciones de CH_3COOH ?, considerar una $K_{ab} = 1.91 \times 10^{-5}$.

- a) $C_a = 10^{-1} M$
- b) $C_a = 10^{-3} M$
- c) $C_a = 10^{-5} M$
- d) $C_a = 10^{-7} M$

La disolución en equilibrio del ácido acético en todos los casos será:



Ej-2a) $C_a = 0.1 M$, implica que podamos realizar las siguientes aproximaciones:

- ↪ $C_b = 0$, es la solución de un ácido, por lo que no se tiene una concentración de base.
- ↪ Como se trata de un ácido débil, $C_a \gg [H_3O^+]$.
- ↪ Como se trata de una solución de ácido, $[H_3O^+] \gg [OH^-]$.

Por lo tanto en la ecuación general de Brønsted-Lowry (E-46) se tendrá:

$$[H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}$$

Así se tendrá que:

$$[H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a}{[H_3O^+]} \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_{ab} \cdot C_a}$$

Reemplazando en ésta ecuación los valores correspondientes:

$$[H_3O^+] = \sqrt{1.91 \times 10^{-5} \cdot 0.1} \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = 1.38 \times 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad pH = 2.86$$

La verificación de las aproximaciones será:

- ↪ $C_a \gg [H_3O^+]$ esta aproximación es válida siempre y cuando la $[H_3O^+]$ no represente más del 5% de C_a . Por lo tanto, como $C_a = 0.1 M$ y $[H_3O^+] = 1.38 \times 10^{-3}$, se tiene que:

$$\% D = \frac{1.38 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100 = \mathbf{1.38\%} < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

↪ $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$, para verificar esta aproximación, determinamos $[\text{OH}^-]$:

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.38 \times 10^{-3}} = 7.24 \times 10^{-12}$$

Nuevamente, esta aproximación será válida siempre y cuando $[\text{OH}^-]$ no represente más del 5% de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, por lo tanto:

$$\% D = \frac{7.24 \times 10^{-12}}{1.38 \times 10^{-3}} \times 100 = 5.25 \times 10^{-7} \% < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

Como las aproximaciones realizadas son correctas, el valor de pH encontrado es correcto.

Finalmente, la $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ y $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ serán:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 - 1.38 \times 10^{-3} \approx 0.1 \text{ M}$$

Mientras que la $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ por la relación estequiométrica de ambas en la reacción.

Por lo que el porcentaje del grado de disociación será:

$$\% \alpha = \frac{1.38 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100 = 1.38 \%$$

Ej-2b) $C_a = 10^{-3} \text{ M}$, implica que podemos realizar las siguientes aproximaciones:

- ↪ $C_b = 0$, es la solución de un ácido, por lo que no se tiene una concentración de base.
- ↪ Como se trata de un ácido débil, $C_a \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$.
- ↪ Como se trata de una solución ácida, $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$.

Por lo tanto en la ecuación general de Brønsted-Lowry (E-46) se tendrá:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{ab} \frac{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{ab} \cdot C_a}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1.91 \times 10^{-5} \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.38 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 3.86$$

$$\text{También: } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.38 \times 10^{-4}} = 7.24 \times 10^{-11}$$

La verificación de las aproximaciones será:

↪ $C_a \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ como $C_a = 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.38 \times 10^{-4} \text{ M}$, se tiene que:

$$\% D = \frac{1.38 \times 10^{-4}}{10^{-3}} \times 100 = 13.8 \% > 5\% \quad \text{aproximación NO válida}$$

↪ $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$, para verificar esta aproximación, determinamos $[\text{OH}^-]$:

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.38 \times 10^{-4}} = 7.24 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\% D = \frac{7.24 \times 10^{-11}}{1.38 \times 10^{-4}} \times 100 = 5.25 \times 10^{-5} \% < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

Como una de las aproximaciones no es válida, los resultados generados son incorrectos, por lo cual en la ecuación general de Brønsted-Lowry, se deben realizar nuevamente las aproximaciones correspondientes, considerando los valores ya calculados.

Así se establece que si bien $C_b = 0$ por ser una solución ácida, no es cierto que $C_a \gg [H_3O^+]$, ya que $C_a = 10^{-3} M$ y $[H_3O^+] = 1.38 \times 10^{-4} M$, se establece que estos valores son comparables y $C_a \approx [H_3O^+]$; finalmente, $[H_3O^+] \gg [OH^-]$, con $[H_3O^+] = 1.38 \times 10^{-4}$ y $[OH^-] = 7.24 \times 10^{-11}$

Por lo tanto en la ecuación general de Brønsted-Lowry:

$$[H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+] + \cancel{[OH^-]}}{\cancel{C_b} + [H_3O^+] - \cancel{[OH^-]}} \quad \Leftrightarrow \quad [H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 + K_{ab}[H_3O^+] - K_{ab} \cdot C_a = 0$$

Reemplazando los valores se tiene:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_{ab} + \sqrt{K_{ab}^2 + 4K_{ab} \cdot C_a}}{2} \quad \Leftrightarrow \quad [H_3O^+] = \frac{-1.91 \times 10^{-5} + \sqrt{(1.91 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1.91 \times 10^{-5} \times 10^{-3}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = 1.29 \times 10^{-4} M \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = 3.89$$

Calculamos las concentraciones solicitadas, la $[OH^-]$, $[CH_3COOH]$ y $[CH_3COO^-]$ serán:

$$\Leftrightarrow \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.29 \times 10^{-4}} = 7.75 \times 10^{-11} M$$

$$[CH_3COOH] = C_a - [H_3O^+] = 10^{-3} - 1.29 \times 10^{-4} \approx 8.71 \times 10^{-4} M$$

$$\text{Mientras que la } [CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 1.29 \times 10^{-4} M$$

El grado de disociación será:

$$\% \alpha = \frac{1.29 \times 10^{-4}}{10^{-3}} \times 100 = 12.9 \%$$

Ej-2c) $C_a = 10^{-5} M$, implica que podamos realizar las siguientes aproximaciones:

- ↪ La solución es de un ácido por lo que $C_b = 0$.
- ↪ Por su baja concentración, $C_a \approx [H_3O^+]$.
- ↪ Como se trata de una solución ácida, $[H_3O^+] \gg [OH^-]$.

Así en la ecuación general de Brønsted-Lowry, considerando las aproximaciones de $C_b = 0$, $C_a \approx [H_3O^+]$ y $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ se tendrá:

$$[H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad \Leftrightarrow \quad [H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 + K_{ab}[H_3O^+] - K_{ab} \cdot C_a = 0$$

Reemplazando los valores se tiene:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_{ab} + \sqrt{K_{ab}^2 + 4 \cdot K_{ab} \cdot C_a}}{2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{-1.91 \times 10^{-5} + \sqrt{(1.91 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1.91 \times 10^{-5} \times 10^{-5}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = 7.24 \times 10^{-6} \text{ M} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = 5.14$$

Ahora determinamos $[OH^-]$:

$$\Leftrightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{7.24 \times 10^{-6}} = 1.38 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Verificamos las aproximaciones:

↪ $C_a \approx [H_3O^+]$ como $C_a = 10^{-5} \text{ M}$ y $[H_3O^+] = 7.24 \times 10^{-6} \text{ M}$, se tiene que:

$$\% D = \frac{7.24 \times 10^{-6}}{10^{-5}} \times 100 = \mathbf{72.4\%}$$
 (ambos valores son del mismo orden de magnitud, esto se cumple siempre que él % tienda a 100) **aproximación válida**

↪ $[H_3O^+] \gg [OH^-]$, como $[H_3O^+] = 7.24 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $[OH^-] = 1.38 \times 10^{-9} \text{ M}$

$$\% D = \frac{1.38 \times 10^{-9}}{7.24 \times 10^{-6}} \times 100 = \mathbf{0.02\%} < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

Luego, al ser ambas aproximaciones válidas, los resultados obtenidos son correctos.

Calculamos las concentraciones solicitadas, la $[CH_3COOH]$ y $[CH_3COO^-]$ serán:

$$[CH_3COOH] = C_a - [H_3O^+] = 10^{-5} - 7.24 \times 10^{-6} \approx 2.76 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Mientras que la } [CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 7.24 \times 10^{-6} \text{ M}$$

El porcentaje del grado de disociación será:

$$\% \alpha = \frac{7.24 \times 10^{-6}}{10^{-5}} \times 100 = \mathbf{72.4\%}$$

Ej-2d) $C_a = 10^{-7} \text{ M}$, implica que podamos realizar las siguientes aproximaciones:

↪ La solución es de un ácido por lo que $C_b = 0$.

↪ Por su baja concentración, $C_a \approx [H_3O^+]$.

↪ Como se trata de una solución ácida, $[H_3O^+] \gg [OH^-]$.

Así en la ecuación general de Brønsted-Lowry, considerando las aproximaciones de $C_b = 0$, $C_a \approx [H_3O^+]$ y $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ se tendrá:

$$[H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 + K_{ab}[H_3O^+] - K_{ab} \cdot C_a = 0$$

Reemplazando los valores se tiene:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_{ab} + \sqrt{K_{ab}^2 + 4 \cdot K_{ab} \cdot C_a}}{2} \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = \frac{-1.91 \times 10^{-5} + \sqrt{(1.91 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1.91 \times 10^{-5} \times 10^{-7}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = 9.95 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 7.002$$

y $[OH^-]$:

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{9.95 \times 10^{-8}} = 1.005 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Este resultado es **incorrecto**, puesto que la $[OH^-]$ no puede ser mayor a 10^{-7} en una solución de un ácido por más débil que éste sea. Por lo tanto, se deben revisar y realizar nuevas aproximaciones.

↪ La solución es de un ácido por lo que $C_b = 0$.

↪ Por su baja concentración, $C_a \approx [H_3O^+]$.

↪ Es una solución ácida muy diluida por lo que $[H_3O^+] \approx [OH^-]$.

Ahora en la ecuación de Brønsted-Lowry, considerando las aproximaciones de $C_b = 0$, $C_a \approx [H_3O^+]$ y $[H_3O^+] \approx [OH^-]$ se tendrá:

$$[H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^3 + K_{ab}[H_3O^+]^2 - [H_3O^+] \cdot (K_w + K_{ab} \cdot C_a) - K_{ab} \cdot K_w = 0$$

La solución cúbica válida para esta ecuación es:

$$[H_3O^+] = 1.62 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 6.79$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.62 \times 10^{-7}} = 6.17 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Verificando las aproximaciones, tendremos:

↪ $C_a \approx [H_3O^+]$: $C_a = 1.0 \times 10^{-7}$ y $[H_3O^+] = 1.62 \times 10^{-7} \text{ M}$

$\% D = \frac{1.62 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}} \times 100 = 162 \%$ (el aporte de $[H_3O^+]$ a la solución es mayor que la concentración del ácido acético, esto demuestra que además del ácido, existe un aporte secundario por parte del agua) **aproximación válida**

↪ $[H_3O^+] \approx [OH^-]: [H_3O^+] = 1.62 \times 10^{-7} \text{ M}$ y $[OH^-] = 6.17 \times 10^{-8} \text{ M}$

$\% D = \frac{6.17 \times 10^{-8}}{1.62 \times 10^{-7}} \times 100 = 38.1 \%$ (los valores de concentración son similares)

aproximación válida

Para determinar la concentración de las especies restantes consideramos por ejemplo en el caso del ácido acético el balance de masa (BM):

$C_a = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$ y por la ecuación de constante de equilibrio se tiene que:

$K_{ab} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{[CH_3COOH] \cdot K_{ab}}{[H_3O^+]}$ reemplazando esta última en BM:

$C_a = [CH_3COOH] + \frac{[CH_3COOH] \cdot K_{ab}}{[H_3O^+]} \Rightarrow C_a = [CH_3COOH] \left(1 + \frac{K_{ab}}{[H_3O^+]} \right) \Rightarrow [CH_3COOH] = \frac{C_a}{\left(1 + \frac{K_{ab}}{[H_3O^+]} \right)}$

$[CH_3COOH] = \frac{1 \times 10^{-7}}{\left(1 + \frac{1.91 \times 10^{-5}}{1.62 \times 10^{-7}} \right)} = 8.44 \times 10^{-10} \text{ M}$

Así la $[CH_3COO^-] = C_a - [CH_3COOH] = 1 \times 10^{-7} - 8.44 \times 10^{-10} = 9.92 \times 10^{-8} \text{ M} = [H_3O^+]$ que es la concentración de hidronios aportados por el ácido acético, por lo que el aporte de hidronios del agua será:

$[H_3O^+]_{total} = [H_3O^+]_{ácido} + [H_3O^+]_{agua} \Rightarrow [H_3O^+]_{agua} = [H_3O^+]_{total} - [H_3O^+]_{ácido}$

$[H_3O^+]_{agua} = 1.62 \times 10^{-7} - 9.92 \times 10^{-8} = 6.28 \times 10^{-8} \text{ M}$

El aporte de hidronios generado por el ácido y el agua porcentualmente será:

$$\% \text{ Aporte}_{(ácido)} = \frac{9.92 \times 10^{-8}}{1.62 \times 10^{-7}} \times 100 = 61.23\%$$

$$\% \text{ Aporte}_{(agua)} = \frac{6.28 \times 10^{-8}}{1.62 \times 10^{-7}} \times 100 = 38.87\%$$

El porcentaje del grado de disociación será:

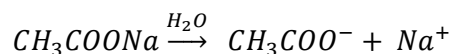
$$\% \alpha = \frac{9.92 \times 10^{-8}}{10^{-7}} \times 100 = 99.2 \%$$

Esto demuestra que el ácido acético a tan baja concentración (10^{-7}), se disocia completamente, comportándose como si fuera un ácido fuerte.

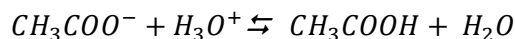
Ej-3) ¿Cuál es el $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, $[CH_3COO^-]$, $[CH_3COOH]$, pH y el grado de hidrólisis¹³, en equilibrio para las siguientes soluciones de CH_3COONa ?, considerar una $K_{ab} = 1.91 \times 10^{-5}$.

- a) $C_b = 10^{-1} M$
- b) $C_b = 10^{-3} M$
- c) $C_b = 10^{-5} M$
- d) $C_b = 10^{-7} M$

La sal se disocia completamente en solución según:



En el equilibrio se establece que:



Bajo estas características se puede evaluar el comportamiento de las especies en solución.

Ej-3a) $C_b = 0.1 M$, implica que podamos realizar las siguientes aproximaciones:

- ↗ $C_a = 0$, es la solución de una base, por lo que no se tiene una concentración de ácido.
- ↗ Como se trata de una base débil, $C_b \gg [OH^-]$.
- ↗ Como se trata de una solución de base, $[OH^-] \gg [H_3O^+]$.

Por lo tanto en la ecuación general de Brønsted-Lowry (E-46) se tendrá:

$$[H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_b - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}$$

Sabiendo que $[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$ se tendrá que:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{ab} \cdot K_w}{C_b}}$$

Donde:

¹³ En el caso de una sal básica, se considera el grado de hidrólisis de ésta partícula en agua como el equivalente al grado de disociación.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1.91 \times 10^{-5} \cdot 1.0 \times 10^{-14}}{0.1}} = 1.38 \times 10^{-9} \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 8.86$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.38 \times 10^{-9}} = 7.24 \times 10^{-6} \text{ M}$$

La verificación de las aproximaciones será:

↪ $C_b \gg [OH^-]$: como $C_b = 0.1 \text{ M}$ y $[OH^-] = 7.24 \times 10^{-6}$, se tiene que:

$$\% D = \frac{7.24 \times 10^{-6}}{0.1} \times 100 = 7.24 \times 10^{-3} \% < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

↪ $[OH^-] \gg [H_3O^+]$: $[OH^-] = 7.24 \times 10^{-6}$ y $[H_3O^+] = 1.38 \times 10^{-9}$

$$\Rightarrow \% D = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{1.38 \times 10^{-9}}{7.24 \times 10^{-6}} \times 100 = 1.90 \times 10^{-2} \% < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

Como las aproximaciones realizadas son válidas, el valor de pH encontrado es correcto; ahora se calculan las concentraciones de las restantes partículas en solución.

La concentración de la base en equilibrio se obtiene por la diferencia entre la concentración total menos la concentración de oxidrilos, que corresponde mol a mol a la concentración de base transformada, como: $[CH_3COO^-] = C_b - [OH^-] = 0.1 - 7.24 \times 10^{-6} = 0.1 \text{ M}$

La concentración de $[CH_3COOH]$ según el equilibrio es igual a la concentración de $[OH^-]$ por lo que: $[CH_3COOH] = 7.24 \times 10^{-6} \text{ M}$.

El grado de hidrólisis en porcentaje será:

$$\% \alpha = \frac{7.24 \times 10^{-6}}{0.1} \times 100 = 7.24 \times 10^{-3} \%$$

Ej-3b) $C_b = 10^{-3} \text{ M}$, implica que podemos realizar las siguientes aproximaciones:

↪ $C_a = 0$, es la solución de una base, por lo que no se tiene una concentración de ácido.

↪ Como se trata de una base débil, $C_b \gg [OH^-]$.

↪ Como se trata de una solución de base, $[OH^-] \gg [H_3O^+]$.

Por lo tanto en la ecuación general de Brønsted-Lowry (E-46) se tendrá:

$$[H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{ab} \cdot K_w}{C_b}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1.91 \times 10^{-5} \cdot 1.0 \times 10^{-14}}{10^{-3}}} = 1.38 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 7.86$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.38 \times 10^{-8}} = 7.24 \times 10^{-7} \text{ M}$$

La verificación de las aproximaciones será:

↪ $C_b \gg [\text{OH}^-]$: como $C_b = 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{OH}^-] = 7.24 \times 10^{-7}$, se tiene que:

$$\% D = \frac{7.24 \times 10^{-7}}{10^{-3}} \times 100 = 7.24 \times 10^{-2} \% < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

↪ $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$: $[\text{OH}^-] = 7.24 \times 10^{-7}$ y $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.38 \times 10^{-8}$

$$\Rightarrow \% D = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.38 \times 10^{-8}}{7.24 \times 10^{-7}} \times 100 = 1.91\% < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

Ambas aproximaciones son válidas por lo que los resultados encontrados son correctos.

Luego las concentraciones restantes serán:

El balance de masa (BM) para la base es $C_b = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$, asimismo por el equilibrio:

$$K_{ab} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_{ab}}, \text{ combinando ésta en el BM:}$$

$$C_b = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_{ab}} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_{ab} \cdot C_b}{K_{ab} + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1.91 \times 10^{-5} \times 10^{-3}}{1.91 \times 10^{-5} + 1.38 \times 10^{-8}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Para determinar la concentración de $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ partimos del balance de masa del ácido:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_b}{\left(1 + \frac{K_{ab}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C_b}{K_{ab} + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1.38 \times 10^{-8} \times 10^{-3}}{1.91 \times 10^{-5} + 1.38 \times 10^{-8}} = 7.22 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Por la relación estequiométrica también se verifica que la concentración de ácido acético es igual a la concentración de oxidrilos, $[\text{OH}^-] = 7.22 \times 10^{-7} \text{ M}$.

El porcentaje de hidrólisis será:

$$\% \alpha = \frac{[\text{OH}^-]_{base}}{C_b} = \frac{7.22 \times 10^{-7}}{10^{-3}} \times 100 = 7.22 \times 10^{-2} \%$$

Ej-3c) $C_b = 10^{-5} \text{ M}$, implica que podamos realizar las siguientes aproximaciones:

↪ $C_a = 0$, es la solución de una base, por lo que no se tiene una concentración de ácido.

↪ Como se trata de una base débil, $C_b \gg [\text{OH}^-]$.

↪ Como se trata de una solución básica, $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Por lo tanto realizando las simplificaciones correspondientes en la ecuación general de Brønsted-Lowry se tendrá:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{ab} \cdot K_w}{C_b}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1.91 \times 10^{-5} \cdot 1.0 \times 10^{-14}}{10^{-5}}} = 1.38 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6.86$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.38 \times 10^{-7}} = 7.24 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Como se observa, tanto el valor de pH como la $[\text{OH}^-]$ son erróneos, ya que al tratarse de una solución de una base, el $\text{pH} > 7$ y $[\text{OH}^-] > 7.24 \times 10^{-8}$.

Evaluando las aproximaciones tenemos que:

↪ $C_b \gg [\text{OH}^-]$: como $C_b = 10^{-5} \text{ M}$ y $[\text{OH}^-] = 7.24 \times 10^{-8}$, se tiene que:

$$\% D = \frac{7.24 \times 10^{-8}}{10^{-5}} \times 100 = 7.24 \times 10^{-1} \% < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

↪ $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$: $[\text{OH}^-] = 7.24 \times 10^{-8}$ y $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.38 \times 10^{-7}$

$$\Rightarrow \% D = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.38 \times 10^{-7}}{7.24 \times 10^{-8}} \times 100 = 191\% > 5\% \quad \text{aproximación NO válida}$$

Entonces en la ecuación general:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{ab} \frac{C_b - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{ab} \frac{-[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{C_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot C_b + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_{ab} - K_{ab} \cdot K_w = 0 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{ab} \cdot K_w}{C_b + K_{ab}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1.91 \times 10^{-5} \cdot 1.0 \times 10^{-14}}{10^{-5} + 1.91 \times 10^{-5}}} = 8.10 \times 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1.23 \times 10^{-7} \text{ M}$$

La concentración de las restantes partículas en solución será, para el acetato empleando el BM:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_{ab} \cdot C_b}{K_{ab} + [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1.91 \times 10^{-5} \cdot 10^{-5}}{1.91 \times 10^{-5} + 8.10 \times 10^{-8}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Para el ácido acético, empleando el BM del ácido:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_b}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{ab}}\right)} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{10^{-5}}{\left(1 + \frac{8.10 \times 10^{-8}}{1.91 \times 10^{-5}}\right)} = 4.27 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Como la concentración $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 4.27 \times 10^{-8}$ en equilibrio, es ligeramente menor a la concentración $[\text{OH}^-] = 1.23 \times 10^{-7}$, existe un aporte de $[\text{OH}^-]$ por el agua, que es igual a:

$$[\text{OH}^-]_{total} = [\text{OH}^-]_{base} + [\text{OH}^-]_{agua} \Rightarrow [\text{OH}^-]_{agua} = [\text{OH}^-]_{total} - [\text{OH}^-]_{base}$$

$$[\text{OH}^-]_{agua} = 1.23 \times 10^{-7} - 4.27 \times 10^{-8} = 8.03 \times 10^{-8} \text{ M}$$

El porcentaje de hidrólisis será:

$$\% \alpha = \frac{[\text{OH}^-]_{base}}{C_b} = \frac{4.27 \times 10^{-8}}{10^{-5}} \times 100 = \mathbf{0.427 \%}$$

Es posible establecer el % de aporte de $[\text{OH}^-]$ tanto generados por la base como por el agua:

$$\% \text{Aporte}_{agua} = \frac{[\text{OH}^-]_{agua}}{[\text{OH}^-]_{total}} \times 100 = \frac{8.03 \times 10^{-8}}{1.23 \times 10^{-7}} \times 100 = 65.3\%$$

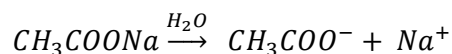
$$\% \text{Aporte}_{base} = \frac{[\text{OH}^-]_{base}}{[\text{OH}^-]_{total}} \times 100 = \frac{4.27 \times 10^{-8}}{1.23 \times 10^{-7}} \times 100 = 34.7\%$$

3.11. Ácidos y Bases de Fuerza Media y Débiles

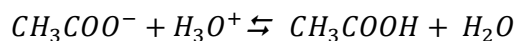
Se estudiará el caso más general de cálculo de pH y concentración de partículas en equilibrio en soluciones que contienen un par ácido/base de fuerza media o débil, que corresponde a la situación en que la concentración del ácido y la base son iguales.

Ej-1) ¿Cuál es la concentración de H_3O^+ , OH^- , del ácido, de la base y el pH disoluciones de ácido acético y acetato de sodio?, considerar que la $C_a = C_b = 10^{-1} \text{ M}$ y el valor de $K_{ab} = 1.91 \times 10^{-5}$.

La mezcla de ambas partículas, produce 1) la reacción de disociación de la sal básica según:



y 2) la hidrólisis posterior de la base y disociación del ácido, generando el equilibrio:



Ej-1a) $C_a = 10^{-1} \text{ M}$ y $C_b = 10^{-1} \text{ M}$, implica que podamos realizar las siguientes consideraciones:

- ↗ La solución contiene tanto un ácido como una base.
- ↗ La fuerza de la base: $C_b \gg [\text{OH}^-]$.
- ↗ La fuerza del ácido: $C_a \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$.
- ↗ Como $C_a = C_b \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $[\text{OH}^-]$.

Así en la ecuación de Brønsted:

$$[H_3O^+] = K_{ab} \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_{ab} \cdot \frac{C_a}{C_b} \text{ reemplazando valores:}$$

$$[H_3O^+] = 1.91 \times 10^{-5} \cdot \frac{10^{-1}}{10^{-1}} \Rightarrow [H_3O^+] = 1.91 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4.72$$

Evaluando las aproximaciones tenemos que:

$$\hookrightarrow C_a \gg [H_3O^+]: C_a = 10^{-1} \text{ M y } [H_3O^+] = 1.91 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\frac{[H_3O^+]}{C_a} = \frac{1.91 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-1}} \times 100 = 1.91 \times 10^{-2} \% < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

$$\hookrightarrow C_b \gg [OH^-]: \text{ como } C_b = 10^{-1} \text{ M y } [OH^-] = 5.25 \times 10^{-10} \text{ M, se tiene que:}$$

$$\frac{[OH^-]}{C_b} = \frac{5.25 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-1}} \times 100 = 5.25 \times 10^{-7} \% < 5\% \quad \text{aproximación válida}$$

Ambas aproximaciones son correctas. Se calculan el resto de las concentraciones de las partículas en equilibrio, aplicando los balances de masa para el ácido que se transforma en base y viceversa.

$$C_t = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_a + C_b = 1.0 \times 10^{-1} + 1.0 \times 10^{-1} = 2.0 \times 10^{-1}$$

$$K_{ab} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{[CH_3COOH] \cdot K_{ab}}{[H_3O^+]} \text{ reemplazando esta última en BM:}$$

$$C_t = [CH_3COOH] + \frac{[CH_3COOH] \cdot K_{ab}}{[H_3O^+]} \Rightarrow [CH_3COOH] = \frac{[H_3O^+] \cdot C_t}{K_{ab} + [H_3O^+]}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{1.91 \times 10^{-5} \times 2.0 \times 10^{-1}}{1.91 \times 10^{-5} + 1.91 \times 10^{-5}} \Rightarrow [CH_3COOH] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$$

Luego, la concentración de la base $[CH_3COO^-]$ en equilibrio, se obtiene despejando $[CH_3COOH]$ de la relación de equilibrio:

$$[CH_3COOH] = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{K_{ab}}, \text{ combinando ésta en el BM } \Rightarrow C_t = [CH_3COO^-] + \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{K_{ab}}$$

Factorizando, despejando y reemplazando valores:

$$[CH_3COO^-] = \frac{K_{ab} \cdot C_t}{K_{ab} + [H_3O^+]} \Rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{1.91 \times 10^{-5} \times 2.0 \times 10^{-1}}{1.91 \times 10^{-5} + 1.91 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$$

3.12. Problemas

- 1) Clasificar los siguientes iones o moléculas como ácidos de Brønsted, bases de Brønsted o anfóteros:

a) H_3O^+	b) NH_4^+	c) NH_3	d) CN^-
e) HSO_4^-	f) HCO_3^-	g) S_2^-	h) OH^-
i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	j) $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	k) H_2CO_3	l) CH_3COO^-

- 2) ¿Cuáles son los pares conjugados ácido-base que se forman cuando las siguientes sustancias se disuelven en agua?

a) HCN	b) NH_4^+	c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
d) CH_3COOH	e) $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_3^+$	f) CH_3OH

- 3) Calcular el pH de las siguientes soluciones acuosas.

a) 2.8×10^{-4} M HClO_4	b) 3.95×10^{-3} M HNO_3
c) 9.86×10^{-2} M HCl	d) 5 M HClO_4

- 4) El producto iónico del agua a 0 °C es 1.1×10^{-15} ; a 25 °C es 1.0×10^{-14} y a 60 °C es 9.6×10^{-14} . Calcular el pH de una solución neutra de agua pura a 0 °C, 25 °C y 60 °C.

- 5) Calcular el pH de las siguientes soluciones acuosas:

a) 2.00×10^{-3} M HCl	b) Agua pura a 60 °C ($K_w = 9.6 \times 10^{-14}$ a 60 °C agua pura)	
c) 2.00×10^{-3} M NaOH	d) 5.00×10^{-8} M NaOH	e) 5.05×10^{-8} M HNO_3
f) 2.00×10^{-9} M HCl	g) 3.86×10^{-3} M HBr	h) 4.6×10^{-8} M HI

- 6) Escribir los balances de carga y de protón generados en equilibrio para las siguientes soluciones acuosas:

a) H_2S	b) H_2SO_4	c) Na_3PO_4
d) CH_3COOH	e) NaHCO_3	f) K_2HPO_4

- 7) Escribir los balances de carga que se tendrían en equilibrio para las siguientes soluciones acuosas:

- 0.1 M Na_2SO_4
- Una mezcla de 0.45 M en NaClO_4 y 0.3 M en HClO_4
- 1.00×10^{-3} M H_3PO_4
- Una mezcla de 0.5 M en NH_3 y 0.15 M en NH_4Cl

- 8) a) El pKa del ácido isociánico es 3.68. Calcular el grado de disociación de una solución 1.00×10^{-3} M. b) Calcular la concentración de hidronios en una solución 0.001M de ácido isociánico. c) ¿Cuál es el efecto de un incremento en 10 veces la concentración sobre el grado de disociación de este ácido? (asumir que el valor de pKa es igual que en inciso a).

9) Calcular la concentración de hidronios y pH de las siguientes disoluciones acuosas:

a) Ácido acético 0.10 M (pKa = 4.74)	b) Ácido acético 3.85×10^{-3} M (pKa = 4.74)	c) Ácido bórico 2.0×10^{-3} (pKa = 9.24)
d) Ácido fórmico 1×10^{-3} M (pKa = 3.80)	e) Ácido cianhídrico 1.0×10^{-5} M (pKa = 9.40)	f) Fenol 0.001 M (pKa = 9.89)

10) El pH de una solución de un ácido de concentración 1.0×10^{-3} M es 3.50. Calcular la constante de disociación (equilibrio) de éste ácido.

11) Calcular el pH de las siguientes soluciones:

a) NH_4Cl 0.1 M (pKa = 9.24, pKw = 13.76)	b) CH_3COONa 0.2 M (pKa = 4.45, pKw = 13.69)
c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ 1.0×10^{-3} M (pKa = 4.17, pKw = 13.97)	d) NH_3 0.02 M (pKa = 9.24, pKw = 13.97)
e) KOH 3.4×10^{-3} M (pKw = 13.95)	f) KOH 3.4×10^{-3} M (pKw = 14.05)

12) Calcular la concentración del ión oxidrilo en:

a) CH_3NH_2 0.05 M (pKa = 10.64, pKw = 13.94)	b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 0.05 M (pKa = 10.67, pKw = 13.94)
c) NH_3 1.0×10^{-3} M (pKa = 9.24, pKw = 13.99)	d) HN_3 2.5×10^{-3} M (pKa = 4.70, pKw = 13.98)

13) Un ácido HA, esta disociado en un 6% en una solución 0.03M ¿Cuál es el porcentaje de disociación en una solución 0.30 M? (asumir que el pKa permanece constante).

14) Calcular las concentraciones de todas las especies iónicas y moleculares presentes en las siguientes soluciones

a) KCN 0.01 M (pKa = 9.28, pKw = 13.88)	b) NH_3 0.03 M (pKa = 9.24, pKw = 13.97)
c) NH_4Cl 1.0×10^{-3} M (pKa = 9.24, pKw = 13.97)	d) KCl 0.2 M (pKw = 13.69)

15) Calcular el pH de las siguientes soluciones:

a) Cloruro de anilino 0.01 M	(pKa = 4.59, pKw = 13.91)
b) Piridina 0.02 M	(pKa = 5.30, pKw = 14.00)
c) Ácido cloroacético 1.0×10^{-3} M	(pKa = 2.83, pKw = 13.97)
d) Hidróxido de sodio 2.0×10^{-8} M	(pKw = 14.00)
e) Ácido clorhídrico 1.0×10^{-7} M	(pKw = 14.00)

16) ¿Cuánto NH_3 se disolverá en 100 mL de agua para alcanzar el pH de:

- a) 7.50 (pKa = 9.24, pKw = 14.00)
 b) 8.00
 c) Comentar la aplicabilidad de las mediciones de pH sobre el problema de determinar pequeñas cantidades de amonio.

17) Calcular el pH de una disolución 0,01 M de ácido cianhídrico ($K_a = 4.93 \times 10^{-10}$).

- 18) Calcular el pH de una disolución 0,04 M de ácido acético y su grado de ionización.
- 19) Calcular el pH de una disolución acuosa de un ácido débil HA, cuyo grado de disociación es $\alpha = 10^{-2}$ ($K_a = 10^{-5}$).
- 20) Sabiendo que la constante de ionización del ácido acético (K_a) tiene un valor de 1.8×10^{-5} , calcular el grado de disociación del ácido acético y el pH de una disolución 0,01 M de dicho ácido.
- 21) El pH de una disolución 0,5 M de ácido hipocloroso a 25°C es 3.8. Calcular: A) El porcentaje de disociación del ácido hipocloroso en estas condiciones. B) La constante de ionización ácida del ácido hipocloroso a 25°C.
- 22) La concentración de iones $[H^+]$ de una disolución 0.100 M de ácido acético es de 0,00133 mol/l. Determinar el pH y pOH de dicha disolución así como la constante de disociación del este ácido en esas condiciones.
- 23) El pH de una disolución 0.500 M de ácido fórmico (HCOOH) es 2.05. Calcúlese la constante de equilibrio para la disociación de dicho ácido.
- 24) ¿Qué concentración debería tener una disolución acuosa de un ácido monoprótico HA, cuya constante de ionización es $K_a = 1,5 \times 10^{-5}$, para tener el mismo pH que una disolución acuosa de ácido clorhídrico 10^{-2} M?
- 25) A 25°C una disolución de amoníaco contiene 0.17 g/l de ese compuesto y está ionizado al 4.3%. Calcular la Constante de disociación K_b a esa temperatura y el pH de la disolución.
- 26) Se dispone de una disolución acuosa de un ácido HA y su concentración es de 8 g/L. Sabiendo que su masa molecular es 62 y que está disociado en un 30%. Calcular la constante de disociación de ese ácido.
- 27) Calcular la concentración y el pH de una disolución de metilamina obtenida al disolver en agua 80 mL de dicha amina gaseosa, medidos a 25°C y 690 mm Hg., hasta completar un volumen de 500 ml de disolución. La K_b de la metilamina a 25°C vale 5.0×10^{-4} .
- 28) Calcule la concentración que ha de tener una disolución de ácido nitroso para que su pH sea 3.0 ($K_a = 5.1 \times 10^{-4}$).