



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Cálculo del pH en disoluciones acuosas

| | |
|--------------------------|---|
| Apellidos, nombre | Herrero Villén, M ^a Asunción (maherrero@qim.upv.es) Morais Ezquerro, Sergi B. (smorais@qim.upv.es) Noguera Murray, Patricia (pnoguera@qim.upv.es) Tortajada Genaro, Luis A. (luitorge@qim.upv.es) Atienza Boronat, Julia (matien@qim.upv.es) |
| Departamento | Departamento de Química |
| Centro | ETSIAMN (Universitat Politècnica de València) |



1 Resumen de las ideas clave

En este objeto de aprendizaje, vas a ver cómo se calcula el pH en disoluciones acuosas de:



2 Introducción

Los ácidos y las bases forman parte de nuestra vida cotidiana, y gran parte de los procesos químicos y biológicos son reacciones ácido-base en disolución acuosa. Que una sustancia sea ácida, básica o neutra, dependerá de que ceda o acepte protones en su reacción con otra especie. Los ácidos y las bases se clasifican en fuertes y débiles, y esto condiciona el cálculo del valor de su pH.

El vinagre, que es una disolución acuosa de ácido acético al 5 %, se utiliza en alimentación, mientras que el sulfamán o ácido clorhídrico se usa como producto de limpieza. ¿Qué diferencia hay entre estos dos ácidos? En este trabajo vas a clasificar los ácidos y las bases según su fuerza y a calcular el pH de los mismos.



Figura. Analogía para diferenciar entre un ácido fuerte y uno débil



3 Objetivos

El objetivo principal de este artículo es que aprendas a calcular el pH de disoluciones ácidas o básicas (bien sean fuertes o débiles). Este objetivo general se desglosa en los siguientes objetivos particulares:

- Diferenciar entre ácidos fuertes y débiles, así como entre bases fuertes y débiles
- Calcular el pH de disoluciones de ácidos o bases fuertes
- Utilizar la constante de equilibrio de ácidos o bases débiles para el cálculo del pH.

4 Desarrollo

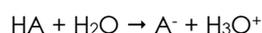
Teniendo claro que un ácido y una base son sustancias que se disocian en disolución acuosa, vamos ver el procedimiento a seguir para calcular el pH de las mismas. La estructura de este apartado va ser la siguiente:

- Ácidos y bases fuertes
- Ácidos y bases débiles

4.1 Ácidos y bases fuertes

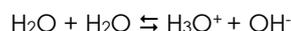
4.1.1 Ácidos fuertes

Existen ácidos que en disolución acuosa diluida, están totalmente disociados, según la reacción:



Hay que indicar que sólo **hay seis ácidos fuertes** en disolución acuosa: HCl, HBr, HI, HClO₄, HNO₃ y H₂SO₄ en su primera disociación, el resto son ácidos débiles.

Al estar trabajando con disoluciones acuosas de ácidos, también deberíamos considerar la reacción de autoionización del agua:



Pero dado el pequeño valor de la constante de este equilibrio ($K_w = 10^{-14}$), se va a considerar que las concentraciones de los iones derivados del mismo son despreciables frente a los generados en el equilibrio del ácido. Se pueden dar casos donde esto no sea así, si bien, no son objeto de estudio de este artículo docente.

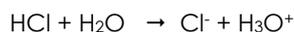
Siempre que el ácido aporte una concentración de H₃O⁺ mayor que 10⁻⁶ M no hará falta considerar los H₃O⁺ procedentes de la autoionización del agua



Ejemplo: ¿Cómo calcular el pH de una disolución de HCl 10^{-5} M?

Al ser el ácido clorhídrico un ácido fuerte, en disolución acuosa estará totalmente disociado.

- 1) Se plantea la relación de concentraciones iniciales (C_0) y finales (C_f) de todas las especies que participan en la reacción:



$$C_0 \text{ (M)} \quad 10^{-5}$$

$$C_f \text{ (M)} \quad \quad \quad 10^{-5} \quad 10^{-5}$$

- 2) Como la concentración de protones es igual a la concentración inicial de ácido, el pH se calculará:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-5} = 5$$

4.1.2 Bases fuertes

Existen bases que, en disolución acuosa diluida, están totalmente disociadas, según la reacción:



Son bases fuertes los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalino-térreos: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.

De nuevo la reacción de autoionización del agua, se produce en poca extensión. Al igual que en el caso de ácidos fuertes, se puede considerar que la concentración de hidroxilos del agua es despreciable y, por tanto, la única fuente de hidroxilos significativa es la base fuerte.

Siempre que la base aporte una concentración de OH⁻ mayor que 10^{-6} M no hará falta considerar los OH⁻ procedentes de la autoionización del agua

Ejemplo 1: ¿Cómo calcular el pH de una disolución de NaOH 2 M?

Al ser el hidróxido sódico una base fuerte, en disolución acuosa, estará totalmente disociado, por ello se va a seguir el mismo procedimiento que para el caso del ácido fuerte.

- 1) Se plantea la relación de concentraciones iniciales (C_0) y finales (C_f) de todas las especies que participan en la reacción:



$$C_0 \text{ (M)} \quad 2$$

$$C_f \text{ (M)} \quad - \quad \quad \quad 2 \quad 2$$

- 2) La concentración de iones hidroxilo es igual a la concentración inicial de la base fuerte, por lo que su pOH será:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2) = 0,30,$$

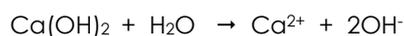
- 3) Resultando un pH de



$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,30 = 13,7$$

Ejemplo 2: ¿Cómo calcular el pH de una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,5 M?

Este hidróxido es una base fuerte en la que por cada mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se forman dos moles de OH^- . De acuerdo a lo indicado en el apartado anterior:



$$C_0(\text{M}) \quad 0,5$$

$$C_f(\text{M}) \quad \quad \quad 0,5 \quad 2 \cdot 0,5$$

Por tanto:

$$\text{pOH} = -\log(1) = 0,0, \text{ se obtiene que } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,0 = 14.$$

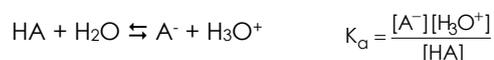
Actividad. Para las disoluciones de la tabla, verifica que los valores de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$, pH y pOH son correctos.

| Disolución | $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (M) | $[\text{OH}^-]$ (M) | pH | pOH |
|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------|-------|-------|
| HNO_3 0,05 M | 0,05 | $2,00 \cdot 10^{-13}$ | 1,30 | 12,70 |
| HBr 10^{-3} M | 10^{-3} | 10^{-11} | 3 | 11 |
| LiOH 0,043 M | $2,33 \cdot 10^{-13}$ | 0,043 | 12,63 | 1,37 |
| KOH 0,56 g/L | 10^{-12} | 0,01 | 12 | 2 |
| $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 10^{-3} M | $5 \cdot 10^{-12}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | 11,30 | 2,70 |

4.2 Ácidos y bases débiles

4.2.1 Ácidos débiles

Los ácidos débiles reaccionan con el agua según el equilibrio:

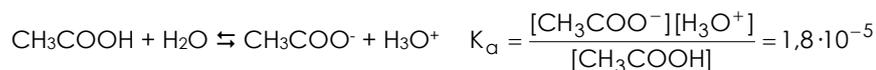


Es importante resaltar que a este proceso le corresponde una constante de equilibrio o **acidez** (K_a). Cuanto mayor sea el valor de K_a , el ácido será más fuerte, es decir, estará más disociado.



Ejemplo 1: ¿Cómo calcular el pH de una disolución de ácido acético 1 M cuya K_a es $1,8 \cdot 10^{-5}$?

- 1) Al tratarse de un ácido débil sufre una disociación parcial. Si partimos de una concentración de ácido C_0 , parte de este ácido se disocia en una cantidad x , por lo que la concentración del mismo en el equilibrio será $C_{eq} = C_0 - x$.



| | | | |
|--------------------|---------|-----|-----|
| $C_0(\text{M})$ | 1 | | |
| $C_{eq}(\text{M})$ | $1 - x$ | x | x |

- 2) Tal y como se ha comentado anteriormente, cuando el ácido proporcione una concentración de $\text{H}_3\text{O}^+ > 10^{-6}$ M, la contribución del agua a la concentración de H_3O^+ (y OH^-) del medio será despreciable, por ello no se han considerado. Por tanto, las concentraciones de CH_3COO^- y H_3O^+ serán iguales y la ecuación que debe resolverse es:

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{1-x}$$

- 3) Para resolver esta ecuación, dado que K_a es muy pequeña (poca disociación), podemos considerar que la cantidad de ácido disociado (x) es despreciable frente a la concentración inicial (1 M). De este modo, la ecuación de segundo grado se simplifica.

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{1-x} \approx \frac{x^2}{1}$$

Despejando se obtiene que $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,24 \cdot 10^{-3}$ M,

- 4) Por ello:

$$\text{pH} = -\log 4,24 \cdot 10^{-3} = 2,37$$

Observación. ¿Qué error se está cometiendo al realizar la aproximación ($1-x \approx 1$)?

Si se hubiera resuelto la ecuación de segundo grado ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{1-x}$), se habría obtenido: $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,23 \cdot 10^{-3}$ M.

Tomando este valor como correcto, el error cometido al realizar la simplificación es de 0,24 % ($\varepsilon = \frac{(4,24 \cdot 10^{-3} - 4,23 \cdot 10^{-3})}{4,23 \cdot 10^{-3}} \cdot 100$). Este error es muy pequeño, de hecho, al ser menor del 5 % se considera aceptable, por lo que la hipótesis realizada es correcta.



Ejemplo 2: ¿Cómo calcular el pH de una disolución de ácido acético 0,001 M sabiendo que su K_a es $1,8 \cdot 10^{-5}$?

Al tratarse de un ácido débil sufre una disociación parcial según el equilibrio:



$$C_0 \text{ (M)} \quad 10^{-3}$$

$$C_{\text{eq}} \text{ (M)} \quad 10^{-3} - x \qquad x \qquad x$$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{10^{-3} - x}$$

Dado que K_a es muy pequeña, se puede considerar que la concentración de ácido disociado (x) es despreciable frente a la concentración inicial del mismo (10^{-3} M), por lo que esta ecuación se podría simplificar:

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{10^{-3} - x} \approx \frac{x^2}{10^{-3}}$$

despejando, se obtiene que $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \cdot 10^{-4}$ M.

¿Es correcta ésta aproximación ($10^{-3} - x \approx 10^{-3}$)? Al resolver la ecuación de segundo grado $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{10^{-3} - x}$, se obtiene una $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \cdot 10^{-4}$ M.

El error cometido al realizar simplificación es del 7,2 % ($\varepsilon = \frac{(1,34 \cdot 10^{-4} - 1,25 \cdot 10^{-4})}{1,25 \cdot 10^{-4}} \cdot 100$). Dado que este error es alto (> 5 %), es imprescindible resolver la ecuación de segundo grado.

El pH sería:

$$\text{pH} = -\log 1,25 \cdot 10^{-4} = 3,90$$

De forma generalizada, se puede decir que, para valores de K_a entre 10^{-4} y 10^{-9} , será correcto suponer que $C_0 - x \sim C_0$, si bien posteriormente siempre habrá que verificar que $x \leq 10^{-2} \cdot C_0$, ya que en ese caso el error cometido se considera aceptable.



4.2.2 Bases débiles

Las bases débiles reaccionan con el agua según el equilibrio:



A este equilibrio le corresponde una constante de basicidad $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$

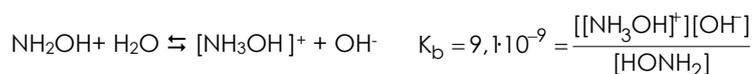
Al igual que en el caso de los ácidos débiles, en este artículo docente se considera despreciable la autoionización del agua y se deberán verificar las aproximaciones que se realicen en la resolución.

De forma generalizada, se puede decir que, para valores de K_b entre 10^{-4} y 10^{-9} , será correcto suponer que $C_0 - x \sim C_0$, si bien posteriormente siempre habrá que verificar que $x \leq 10^{-2} \cdot C_0$, ya que en ese caso el error cometido se considera aceptable.

Ejemplo: ¿Cómo calcular el pH de una disolución de hidroxilamina (NH_2OH) 0,1 M sabiendo que su K_b es $9,1 \cdot 10^{-9}$?

Para calcular el pH de una disolución acuosa de esta base débil se seguirá el mismo procedimiento que para ácidos débiles.

Esta base débil sufre una disociación parcial según el equilibrio:



$$C_0 \text{ (M)} \quad 0,1$$

$$C_{eq} \text{ (M)} \quad 0,1 - x \qquad x \qquad x$$

En este caso, se obtendría la siguiente ecuación de segundo grado:

$$K_b = 9,1 \cdot 10^{-9} = \frac{[[NH_3OH]^+][OH^-]}{[HONH_2]} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

Dado que K_b es muy pequeña, podemos considerar que x es despreciable frente a 0,1, por tanto, la ecuación se simplifica:

$$K_b = 9,1 \cdot 10^{-9} = \frac{x^2}{0,1 - x} \approx \frac{x^2}{0,1}$$

Despejando $[OH^-] = 3,016 \cdot 10^{-5}$ M, por lo que $pOH = 4,52$ y $pH = 14 - 4,52 = 9,48$. Se observa que la aproximación realizada es correcta, ya que:

$$3,016 \cdot 10^{-5} < 10^{-2} \cdot 0,1 \text{ (se verifica que } x \leq 10^{-2} \cdot C_0 \text{)}$$



5 Cierre

A lo largo de este artículo docente, has aprendido a calcular el pH de una disolución de un ácido o una base.

1. El procedimiento a seguir para obtener el pH de disoluciones de ácidos fuertes (o bases fuertes), es el siguiente:

- Identificar las especies que pueden afectar al valor del pH; en la mayoría de los casos omitimos la ionización del agua.
- El valor del pH en el caso de un ácido fuerte vendrá dado por la concentración de protones, que, en la mayoría de casos, coincide con la concentración inicial del ácido.

De la misma manera, en el caso de una base fuerte, la concentración de hidroxilos se calcula a partir de la concentración inicial de la base y de su estequiometría.

2. El procedimiento a seguir para obtener el pH de disoluciones de ácidos débiles (o bases débiles), es el siguiente:

- Identificar las especies que pueden afectar al valor del pH; en la mayoría de los casos omitimos la ionización del agua.
- Se expresan las concentraciones en el equilibrio de todas las especies en función de la concentración inicial de ácido (o base) y de la concentración de protones (o hidroxilos).
- Se escribe la constante de equilibrio del ácido (o base) débil en función de las concentraciones de equilibrio.
- Se resuelve la ecuación obtenida. Si la constante de equilibrio es pequeña, se podrá simplificar la ecuación de segundo grado mediante la aproximación $C_0 - x \sim C_0$, sin embargo, habrá que verificar que $x \leq 10^{-2} \cdot C_0$; si no se cumple, se deberá resolver la ecuación de segundo grado.
- Una vez obtenida la concentración de H_3O^+ (o de OH^-) se puede calcular la concentración en el equilibrio de todas las especies, así como el pH de la disolución.

6 Bibliografía

6.1 Libros:

[1] Chang, R.: "Química" 10ª edición, Ed. McGraw-Hill, México, 2010, pág. 666-678.

[2] Petrucci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bissonette, C.: "Química General" 10ª edición, Ed. Pearson Educación, Madrid, 2011, pág. 706-717.