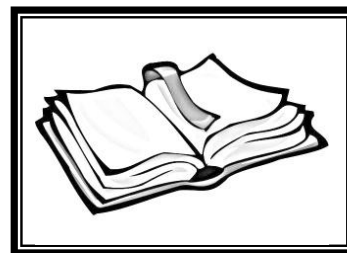




## Repaso N° 2:



### pH, ELECTROLITOS FUERTES Y DÉBILES, SOLUCIONES REGULADORAS

#### 1. pH

##### 1.1 Definición de pH

Dado que las concentraciones de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  son a menudo números muy pequeños y por lo tanto poco conveniente para trabajar con ellos, Sørensen propuso en 1909 una medida más práctica llamada **pH**.

El pH de una solución se define como:

$$pH = -\log[H^+] \quad (1)$$

Ya que el pH es simplemente una manera de expresar la concentración del ión hidrógeno, las soluciones ácidas y básicas pueden identificarse por los valores de pH como se muestra a continuación:

Soluciones	Concentración	pH
ácidas	$[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$	$< 7$
básicas	$[OH^-] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$	$> 7$
neutras	$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$	$= 7$

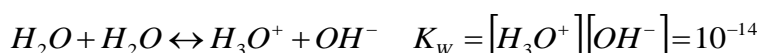
En el laboratorio, el pH de una solución puede medirse utilizando papeles o soluciones indicadoras y equipos de medida llamados pHmetros. Los electrodos conectados al pHmetro se sumergen en la solución a medir y el pH se lee directamente en la escala del instrumento.

Una escala análoga a la de pH puede obtenerse usando el logaritmo negativo del ión oxhidrilo. Entonces el pOH se define como:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (2)$$

El pH de soluciones de concentración conocida de ácidos, bases y sales puede estimarse en forma numérica aplicando la expresión (1) y las leyes del equilibrio químico.

Debemos recordar que el  $H_2O$  puede actuar tanto como ácido o como base:



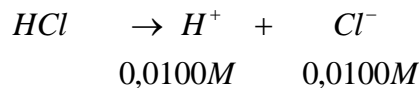
$$pK_w = -\log K_w = 14 = pH + pOH$$



## 1.2. Cálculo de pH de soluciones de ácidos y bases fuertes

a) Cálculo del pH de una solución 0,0100 M de HCl.

El HCl es un ácido fuerte, y en una solución acuosa se disocia en forma total generando los iones  $H^+$  y  $Cl^-$ .



Por lo tanto la  $[H^+]$  en la solución es 0,0100 M y su pH:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0,0100) = 2$$

Para el caso de una solución 0,0100 M de NaOH se procedería del mismo modo:

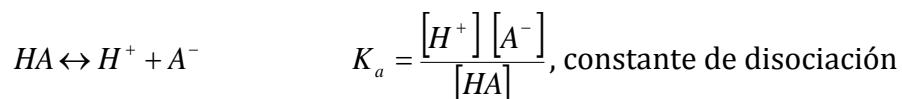
$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(0,0100) = 2$$

Como  $pH + pOH = 14$  entonces  $pH = 14 - 2 = 12$

## 1.3. Cálculo de pH de soluciones de ácidos y bases débiles

Los ácidos y bases débiles en soluciones acuosas se disocian parcialmente. Esto hace que para el cálculo del pH de sus soluciones debamos considerar el equilibrio de sus reacciones de disociación.

### 1.3.1. Caso de ácidos débiles monopróticos



Como por cada mol de HA que se disocia se genera 1 mol de  $A^-$  y un mol de  $H^+$ , la concentración de protones  $[H^+]$  que se genera será igual a la concentración de  $[A^-]$ , entonces reemplazando en la ecuación de la constante de equilibrio:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

Ahora bien, para aquellos ácidos cuyas constantes de disociación son pequeñas y en el caso de soluciones no muy diluidas, podemos suponer que la concentración inicial de ácido ( $C_a$ ) y la concentración de ácido en el equilibrio  $[HA]$  son muy similares, entonces:

$$C_a = [HA]$$



Reemplazando en la constante de equilibrio:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a \times C_a}, \text{ fórmula de cálculo de la } [H^+] \text{ en soluciones de ácidos débiles}$$

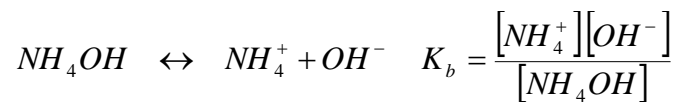
Ejemplo: Calcular el pH de una solución 0,1000 M de ácido acético, cuya constante de disociación es  $1,8 \times 10^{-5}$ .

$$[H^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1000 M} = 1,34 \times 10^{-3} M$$

$$pH = 2,87$$

### 1.3.2. Caso de bases débiles monobásicas

Supongamos que se quiere calcular el pH de una solución 0,1000 M de  $NH_4OH$ , cuya reacción de disociación es:



Como por cada mol de  $NH_4OH$  que se disocia se generan un mol de  $NH_4^+$  y un mol de  $OH^-$ , entonces  $[OH^-] = [NH_4^+]$ , por lo tanto, reemplazando en la ecuación de la constante de equilibrio nos queda:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[NH_4OH]}$$

Ahora bien, para las bases con constantes de disociación pequeñas y en el caso de soluciones no muy diluidas, podemos suponer que la concentración inicial de la base ( $C_b$ ) y la concentración del hidróxido de amonio en el equilibrio son muy similares, es decir,  $C_b = [NH_4OH]$ .

Reemplazando en la ecuación de equilibrio nos queda:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b}, \text{ fórmula de cálculo de la concentración de } [OH^-] \text{ en soluciones de bases débiles}$$

En nuestro ejemplo

$$[OH^-] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1000 M} = 1,34 \times 10^{-3} \Rightarrow pH = 11,22$$



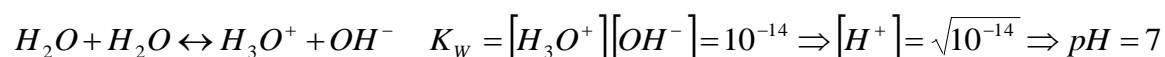
## 1.4. Cálculo de pH de soluciones salinas

### 1.4.1 Hidrólisis de sales

Se llama hidrólisis a la reacción de uno o más iones de una sal con agua, dando como producto una base débil, un ácido débil o ambos. Por lo tanto, cuando una sal se disuelve en agua la solución resultante puede ser neutra, ácida o alcalina. Las sales pueden clasificarse en cuatro grupos:

**Grupo I:** Son sales neutras, que provienen de un ácido fuerte y una base fuerte. Cuando estas sales se disuelven en agua, los cationes y aniones de la misma no se hidrolizan, por lo tanto el equilibrio del agua no se altera y la solución permanece neutra. Ejemplos: NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>.

La única reacción que produce protones es la autoprotólisis del agua:



**Grupo II:** Son sales que provienen de un ácido débil y una base fuerte, disueltas en agua, la solución resultante es alcalina. Ejemplo:



El CN<sup>-</sup> por provenir de un ácido débil, el ácido cianhídrico (HCN), se hidroliza (reacciona con el agua) para generar dicho ácido.

$CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH^-$  la constante de equilibrio de esta reacción es la constante de hidrólisis K<sub>h</sub>.

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

Como por cada mol de OH<sup>-</sup> se forma también un mol de HCN, entonces [OH<sup>-</sup>] = [HCN] y

reemplazando en la constante de hidrólisis:  $K_h = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]}$ , puede suponerse que la

concentración del ión cianuro en el equilibrio es muy similar a la concentración de la sal, entonces [CN<sup>-</sup>] = C<sub>s</sub>. Además, multiplicando y dividiendo la expresión de la constante de hidrólisis por la concentración de [H<sup>+</sup>] podemos observar que la constante de hidrólisis es el cociente entre K<sub>w</sub> y K<sub>a</sub> (K<sub>h</sub> = K<sub>w</sub>/K<sub>a</sub>)

$$K_h = \frac{[OH^-][OH^-][H^+]}{[CN^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \times C_s}{K_a}}$$

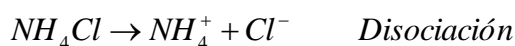
Consideremos que tenemos una solución de KCN de 0,1000 M y conocemos la constante de disociación del ácido K<sub>a</sub> = 7,2 × 10<sup>-10</sup>. ¿Cuáles serán el pH y el pOH de la solución?



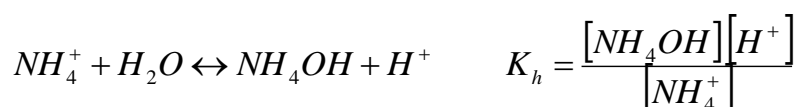
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \times C_s}{K_a}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14} \times 0,1000 \text{ M}}{7,2 \times 10^{-10}}} = 0,1178 \times 10^{-2} \text{ M}, \Rightarrow pOH = 2,92 \quad \text{y} \quad pH = 11,08$$

**Grupo III:** Son las sales que provienen de un ácido fuerte y una base débil, disueltas en agua, la solución es ácida.

Por ejemplo:



Por provenir de una base débil, el  $NH_4^+$  se hidroliza (reacciona con el agua) para generar la base correspondiente:



La constante de esta reacción es la constante de hidrólisis. Como en el caso anterior, pero ahora multiplicando y dividiendo por  $[OH^-]$ , la constante de hidrólisis puede expresarse como sigue:

$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

Como por cada mol de  $NH_4OH$  se genera un mol de  $H^+$ , entonces  $[NH_4OH] = [H^+]$ .

Reemplazando en la constante de equilibrio:  $K_h = \frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]}$

Puede suponerse como en el caso anterior que  $[NH_4^+]$  en el equilibrio es muy similar a la concentración de la sal  $C_s$ . Reemplazando en la constante de equilibrio y despejando la  $[H^+]$ , se obtiene:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times C_s}{K_b}}$$

Si consideramos una concentración de  $NH_4Cl$  0,1000 M y sabiendo que  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ , el pH resultante de la solución será:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times C_s}{K_b}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14} \times 0,1000 \text{ M}}{1,8 \times 10^{-5}}} = 7,45 \times 10^{-6} \quad \text{entonces} \quad pH = 5,13 \quad \text{y} \quad pOH = 8,87$$

**Grupo IV:** son sales que provienen de un ácido y una base débiles. En este caso se produce la hidrólisis simultánea del catión y del anión, produciendo la base y ácido débil respectivamente. El pH de la solución depende de los valores de las constantes de disociación de la base débil y del ácido.



- a- Si la base y el ácido poseen la misma fuerza, el catión y el anión se hidrolizarán en igual magnitud, generando igual número de protones y de oxhidrilos, por lo tanto la solución resultante será neutra.

Si  $K_a = K_b$  entonces la solución es neutra

Ejemplo: Acetato de amonio  $NH_4Ac$ ,  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$  y  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

- b- Si el anión proviene de una especie más débil que el catión, se producirá una hidrólisis más pronunciada del anión, generándose en el seno de la solución una mayor cantidad de  $OH^-$  por lo que el pH será mayor que 7.

Si  $K_a < K_b$  entonces la solución es alcalina

Ejemplo: cianuro de amonio  $NH_4CN$ ,  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$  y  $K_a = 7,2 \times 10^{-10}$

- c- Si el catión proviene de una especie más débil que el anión, se producirá una hidrólisis más pronunciada del catión, generándose en el seno de la solución una mayor cantidad de protones por lo que el pH será menor que 7.

Si  $K_a > K_b$  entonces la solución es ácida

Ejemplo: formiato de amonio  $NH_4HCOO$ ,  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$  y  $K_a = 1,7 \times 10^{-4}$

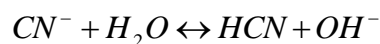
### 1.4.2 Grado de hidrólisis [ $\alpha$ ]

Es la relación que existe entre la concentración molar del ácido o la base formada durante la hidrólisis y la concentración molar de la sal de la que proviene.

A veces se emplea el **porcentaje de hidrólisis** que se define como el grado de hidrólisis multiplicado por cien.

Ejemplo: Calcular el grado de hidrólisis de una solución 0,1000M de KCN.

Anteriormente se calculó la concentración de  $[OH^-] = 0,1138 \times 10^{-2} M$



De la reacción de hidrólisis se desprende que por cada mol de  $OH^-$  se forma también un mol de HCN, entonces  $[OH^-] = [HCN]$ , por lo tanto reemplazando en la expresión de grado de hidrólisis

$$\alpha = \frac{[HCN]}{C_s} = \frac{0,1138 \times 10^{-2} M}{0,1000 M} = 0,01138 \quad y \quad \alpha\% = 1,138\%$$



## 2. Soluciones reguladoras de pH

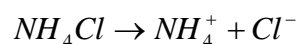
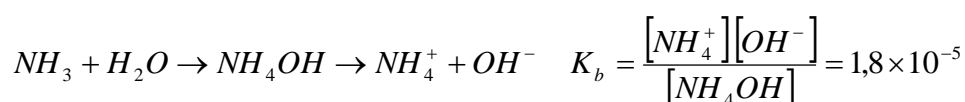
Son soluciones que tienen la propiedad de resistir los cambios bruscos de pH frente al agregado de cantidades moderadas de ácidos o bases fuertes. Estas soluciones están compuestas por un ácido débil y su sal o por una base débil y su sal.

Ejemplos:

HAc + NaAc	NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>

También se las conoce bajo el nombre de soluciones amortiguadoras, buffer o tampón.

### 2.1 Solución reguladora de base débil con su sal con anión proveniente de un ácido fuerte:



En la solución la [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] en equilibrio está dada fundamentalmente por la concentración que proviene de la disociación de la sal (NH<sub>4</sub>Cl) y la llamaremos C<sub>s</sub>, ya que por efecto del ión común podemos despreciar la cantidad que proviene de la disociación de la base (NH<sub>4</sub>OH). En cuanto a la concentración de [NH<sub>4</sub>OH] en el equilibrio se la considera igual a la original, pues se desprecia lo que pudo haberse disociado y la llamaremos C<sub>b</sub>.

Por lo tanto reemplazando en la expresión de la constante de disociación.

$$K_b = \frac{[OH^-]C_s}{C_b} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad [OH^-] = \frac{K_b \times C_b}{C_a}$$

### 2.2 Solución reguladora de ácido débil con su sal con catión proveniente de una base fuerte:



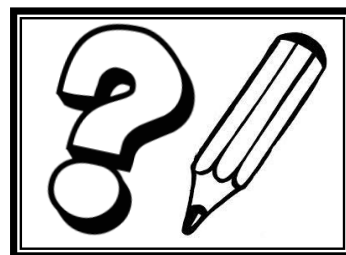
Aplicando un criterio similar al anterior puedo escribir:

$$[Ac^-] = C_s \text{ y } [HAc] = C_a$$

$$K_a = \frac{[H^+]C_s}{C_a} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad [H^+] = \frac{K_a \times C_a}{C_s}$$



### 3- Problemas de aplicación



1. Calcular el pH de una solución de ácido acético 0,8000 M. ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) Rta.: 2,42.
2. Calcular el pH de una solución 0,5000 M de acetato de sodio. ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) Rta.: 9,22.
3. Calcular la  $[H^+]$  y el pH de una solución que contiene HAc 0,8000 M y NaAc 0,5000M. ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) Rta.:  $[H^+] = 2,88 \times 10^{-5}$  M, pH = 4,54.
4. Para que la concentración de protones del problema anterior se haga 10 veces más grande, ¿cuál debería ser la  $[NaAc]$ ? Rta.:  $[NaAc]$ : 0,05 M
5. ¿Qué masa de NaAc se debe agregar a un litro de HAc 0,2000 M para reducir la  $[H^+]$  a la quinta parte de su valor original? Rta.: 0,78 gr de NaAc.
6. ¿Cómo se podría prepara una solución de HAc + NaAc cuyo pH sea 5,00? Rta.: se necesitan 1 mol de HAc por cada 1,8 moles de NaAc.
7. Completar los casilleros vacíos del siguiente cuadro:

Sustancia	$K_a$	$K_b$	$C_s$ (M)	$[H^+]$ (M)	$[OH^-]$ (M)	pH	$\alpha$ %
a) Benzoato de sodio	$6,4 \times 10^{-5}$	---	0,05				
b) Nitrito de sodio	$4 \times 10^{-4}$	---	0,02				
c) Cloruro de amonio	---	$1,8 \times 10^{-5}$	0,16		$1,3 \times 10^{-8}$		

Rta.:  $[H^+]$ : a)  $3,58 \times 10^{-9}$  M, b)  $1,41 \times 10^{-8}$  M, c)  $7,69 \times 10^{-7}$  M  
 $[OH^-]$ : a)  $2,79 \times 10^{-6}$  M, b)  $7,07 \times 10^{-7}$  M  
 pH: a) 8,45 b) 7,85 c) 6,11  
 $\alpha$  %: a)  $5,58 \times 10^{-3}$ , b)  $3,54 \times 10^{-3}$ , c)  $4,81 \times 10^{-4}$

8. Calcular el pH de una solución obtenida mezclando 100,00 mL de NaAc 0,0200 M y 100,00 mL de HCl 0,0200 M. ¿Es una solución reguladora? Rta.: 3,38.
9. ¿Cuál es el pH de una solución obtenida mezclando 200,00 mL de  $NH_4OH$  12,0000 M con 64,2000 g de  $NH_4Cl$  y llevando todo a un volumen final de 1500,00 mL de agua? Rta.: 9,55.

### 4. Problemas adicionales

1. Calcular el pH de una solución compuesta por HAc 0,20M + NaAc 19 g/L. Rta.: 4,81.
2. Calcular el pH de una solución obtenida agregando a 500,00 mL de  $NH_4OH$  0,1000M, 3,0000 g de  $NH_4Cl$  sólido (despreciar el volumen de éste último). Rta.: 9,20.
3. Calcular la constante de disociación del ácido fórmico si se sabe que una solución 0,4000 M de formiato de potasio tiene un pH de 8,64. Rta.:  $K_a = 2,0 \times 10^{-4}$ .
4. Calcular la concentración en gramos por litro de una solución de NaCN si el pH de la misma es 8,25 ( $K_a = 7,2 \times 10^{-10}$ ). Rta.:  $1,11 \times 10^{-5}$  g/L.





5. Calcular  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ , pH, grado de hidrólisis y % de hidrólisis de las siguientes soluciones:

- acetato de potasio 0,1000M,  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$
- cloruro de amonio  $NH_4Cl$  0,1000 M,  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$
- cianuro de sodio  $NaCN$  0,0100 M,  $K_a = 7,2 \times 10^{-5}$

Respuestas						
Solución	$[H^+]$ (M)	$[OH^-]$ (M)	pH	pOH	$\alpha$	$\alpha$ %
(a)	$1,34 \times 10^{-9}$	$7,45 \times 10^{-6}$	8,87	5,13	$7,45 \times 10^{-5}$	$7,45 \times 10^{-3}$
(b)	$7,45 \times 10^{-6}$	$1,34 \times 10^{-9}$	5,13	8,87	$7,45 \times 10^{-5}$	$7,45 \times 10^{-3}$
(c)	$8,49 \times 10^{-9}$	$1,18 \times 10^{-6}$	8,07	5,93	$1,18 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-2}$

6. Una solución de acetato de sodio tiene un valor de pH igual a 9,00. Calcular la concentración de la sal en gramos por litro ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ). Rta.: 14,76 g/L.

### Cuestionario

- Enumere las diferentes formas en que se puede expresar la concentración de una solución.
- Defina las unidades de molaridad, normalidad y ppm.
- Defina hidrólisis de una sal. Clasifique a las sales según su efecto sobre el pH de la solución.
- Prediga si el pH de las siguientes soluciones será ácido, neutro o alcalino:  
a) acetato de sodio; b) nitrato de potasio; c) formiato de sodio; d) benzoato de potasio; e) bromuro de potasio; f) nitrato de aluminio; g) cloruro de bario y h) nitrato de bismuto.
- ¿Cuál de las siguientes soluciones tiene pH más alto?

Solución	$K_a$	Concentración molar (M)
Ácido fórmico	$2 \times 10^{-2}$	0,4000
Ácido acético	$1,8 \times 10^{-5}$	0,4000
Ácido perclórico	---	0,4000

6. Defina solución amortiguadora. ¿Cuáles son los componentes de una solución amortiguadora?

### BIBLIOGRAFIA

- Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J., "Química Analítica", McGraw-Hill, México, 1995
- Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J., "Fundamentos de Química Analítica", Reverté, 1996.