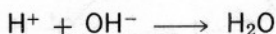


Equilibrios iónicos

Ahora estudiaremos cuantitativamente los tres conceptos de ácidos y bases que se describen en términos cualitativos en el capítulo 6. Recordemos primeramente los tres sistemas.

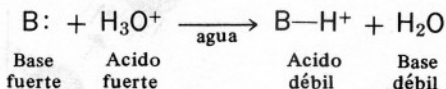
Sistema de ácidos y bases de Arrhenius (vea la p. 191):

- Los ácidos son sustancias que producen iones de hidrógeno en agua; sus soluciones colorean de rojo el papel tornasol y tienen un sabor ácido.
- Las bases son sustancias que producen iones de hidróxido en el agua; sus soluciones colorean de azul el papel tornasol; tienen un sabor salobre y al tacto son jabonosas.
- La neutralización consiste en la combinación de estos dos iones:



Sistema de ácidos y bases de Brønsted-Lowry (vea la p. 201):

- Los ácidos son sustancias que pueden donar protones.
- Las bases son receptores de protones.
- La neutralización es la aceptación de un protón cedido por un donador (B: representa una base que puede ligar a un protón más fuertemente que el donador):



Sistema de ácidos y bases de Lewis (vea la p. 206):

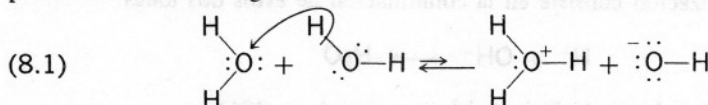
- Un ácido puede aceptar para compartir, un par de electrones.
- Una base puede ceder, para compartir, un par de electrones.
- La palabra neutralización no se utiliza mucho en este caso. Cuando un ácido y una base de Lewis se combina, el producto se describe a menudo como un compuesto de coordinación. Con frecuencia se usa la palabra “ligando” en lugar de “base” y la reacción se califica a veces como coordinación.

En lo que resta de este capítulo, se supondrá que el solvente es el agua. Los términos “ion de hidrógeno” y “ion hidronio” se utilizarán indistintamente y el primero siempre implicará al segundo. Un *ácido fuerte* es aquél que tiene un alto

porcentaje de ionización en el agua, lo cual significa que el protón no está unido a la molécula del ácido, con la misma fuerza que puede hacerlo con la molécula de agua. Para continuar con esta revisión de términos, podemos decir también que la *base conjugada* del ácido fuerte es una base más débil que el agua. Una *base fuerte* puede definirse de acuerdo con el porcentaje de ionización sólo en unas cuantas sustancias, los hidróxidos metálicos. Estos son compuestos iónicos; cuando se disuelven en agua, lo hacen en forma de iones hidratados y tienen un alto porcentaje de ionización. Pero es conveniente que definamos una base fuerte de otras maneras. Por ejemplo, una base fuerte es una que enlaza fuertemente a los protones y tiene un *ácido conjugado* débil. Es conveniente que consulte ahora la tabla 6.4 (pág. 205) en donde puede ver algunos ejemplos conocidos de ácidos y bases conjugados, así como sus relaciones recíprocas.

LA IONIZACION DEL AGUA

Cuando una solución acuosa no tiene propiedades ácidas ni básicas, en el sentido establecido por Arrhenius, se dice que es *neutra*. Los iones de hidrógeno y los de hidróxido no están completamente ausentes, sino que ambos tipos se encuentran en concentraciones iguales. A partir de nuestro estudio de la teoría de las colisiones, en el capítulo 7, debemos esperar que las moléculas de agua choquen constantemente contra sus vecinas y que, en cualquier instante, una fracción de esas colisiones serán violentas y “darán en el blanco”. En ese caso, se producirá el cambio siguiente:



En la figura 8.1 se presenta otra imagen de esta reacción.

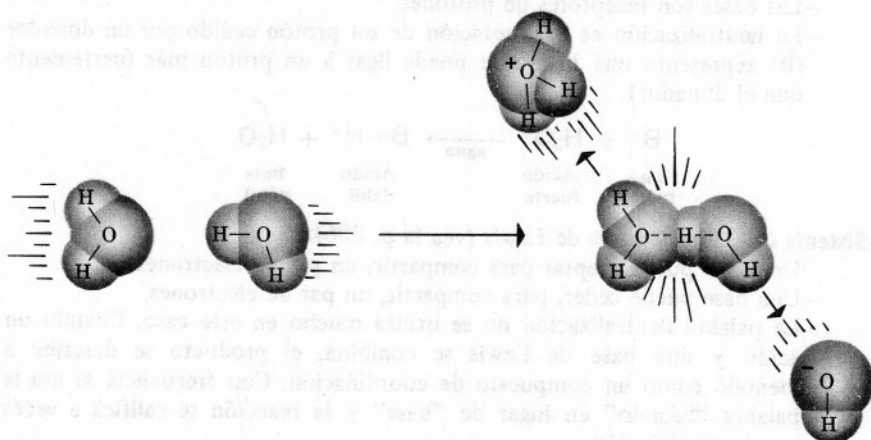
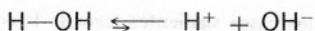


Fig. 8.1 Una colisión de energía suficiente y orientación apropiada entre dos moléculas de agua, producirá un ion hidronio y otro de hidróxido, que son solvatados inmediatamente (no se muestra). A temperatura ambiente la fracción de esas colisiones efectivas es muy baja, ya que, en cualquier momento, sólo se habrán ionizado, aproximadamente, el $10^{-7}\%$ de las moléculas de agua.

Por cada ion de hidronio que se forma, *debe* formarse también un ion de hidróxido. Esta reacción, de manera inevitable, produce ambos tipos de iones en números iguales y, por ello, el agua pura es neutra. La flecha corta, en la ecuación 8.1, implica que, en equilibrio dinámico, un porcentaje muy pequeño de moléculas de agua formarán esos iones; en realidad, sólo ligeramente más del $10^{-7}\%$. Esa cantidad es tan pequeña, que el agua pura no es conductora de la electricidad, no es un electrolito.

Constante de equilibrio y constante de ionización del agua. Si representamos la ionización del agua simplemente como:



la constante de equilibrio será¹

$$(8.2) \quad K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{55.3} = 1.8 \times 10^{-16} \quad (24^\circ\text{C})$$

En este cálculo, la concentración de agua en moles por litro, a 24°C —55.3—, es afectada de manera tan imperceptible por su ligera ionización, que ésta no la disminuye. En otras palabras, en el agua pura e incluso en soluciones diluidas de ácidos, bases y sales, el denominador es substancialmente una constante. Podemos combinarla con la constante K , ya indicada, y definir una nueva constante, K_w , llamada *constante de ionización* del agua:

$$(8.3) \quad \begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] && \text{(ecuación de definición para } K_w) \\ &= 10^{-14} && \text{(a temperatura ambiente)} \end{aligned}$$

La ecuación 8.3 es principalmente válida para el agua y las soluciones acuosas diluidas. En esas soluciones, a la temperatura ambiente (24°C), el producto de la concentración de iones hidronio y de iones de hidróxido es el valor constante 10^{-14} , tanto si la solución es ácida, como si es básica o neutra. Si $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ moles por litro, entonces, $[\text{OH}^-] = 10^{-13}$; $10^{-1} \times 10^{-13} = 10^{-14}$. Otro modo de representar este ejemplo va de acuerdo con la ecuación 8.1. Una concentración relativamente elevada de iones hidronio hace que sea mucho más frecuente la reconversión de los iones de hidróxido en agua, y la concentración de estos últimos deberá ser más baja. En otras palabras, empleando la terminología de este campo, la concentración relativamente elevada de iones hidronio suprime la ionización del agua.

En cualquier solución en la que la concentración de iones hidronio sea superior a $10^{-7}M$ (v.gr.: $10^{-6}M$), la concentración de iones de hidróxido deberá ser inferior a $10^{-7}M$ (v.gr.: $10^{-8}M$), y la solución será ácida.² Cuando se invierte la situación, y la concentración de iones de hidróxido sobrepasa $10^{-7}M$, la solución será básica.

¹ En este texto, los paréntesis rectangulares son un símbolo de la concentración en moles por litro de la substancia cuya fórmula encierran. A lo largo de nuestro estudio, tratamos de simplificar las cosas, suponiendo que la concentración es igual a la actividad (véase la página 184).

² A partir de este punto, a menos que se especifique otra cosa, se supone que todos los datos de concentración se refieren a soluciones acuosas a la temperatura ambiente, que es entre (22.2 a 25.0°C) 72 a 77°F y que $K_w = 10^{-14}$ en esta gama de temperaturas. Estrictamente hablando, $K_w = 10^{-14}$ únicamente a 24°C y $24^\circ\text{C} = 75.2^\circ\text{F}$ (vea la tabla 8.1).

Ejercicio 8.1 a) Calcule la concentración de iones de hidróxido en una solución en la que, a 25°C, $[H^+] = 5 \times 10^{-6}$. Indique si la solución es ácida, básica o neutra

Solución:

$$(5 \times 10^{-6})[OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-6}} = \frac{10 \times 10^{-15}}{5 \times 10^{-6}} = 2 \times 10^{-9} \text{ mol/litro}$$

La solución es ácida.

b) Para cada uno de los casos siguientes, calcule la concentración de iones de hidróxido, a 25°C, e indique si la solución es ácida, básica o neutra.

(1) $[H^+] = 4 \times 10^{-9}$ mol/litro

(2) $[H^+] = 1.1 \times 10^{-7}$ mol/litro

(3) $[H^+] = 9.9 \times 10^{-8}$ mol/litro

(4) $[H^+] = 1$ mol/litro

pH

La ionización del agua a temperatura ambiente proporciona una concentración de iones de hidrógeno de sólo 1×10^{-7} mol/litro (y la misma concentración de iones de hidróxido). Comúnmente, las concentraciones traza, tales como esa, se desdénaban; pero los químicos y los fisiólogos han descubierto que las concentraciones de iones de hidrógeno de ese nivel de magnitud e incluso menores, son extremadamente importantes debido, en parte, a que esos iones actúan como catalizadores para muchas reacciones. En los cuerpos vivos, afectan las actividades catalizadoras de las enzimas. Los catalizadores, como lo vimos antes, pueden ejercer su influencia en concentraciones muy pequeñas.

Debido a la importancia de las concentraciones traza de iones de hidrógeno e hidróxido, los químicos y los tecnólogos, toman rutinariamente cientos y miles de medidas, de dichas concentraciones. Debido a que la manipulación de cifras tan extrañas como los exponentes negativos (v.gr.: 10^{-7}) o sus equivalentes decimales (v.gr.: 0.0000001), resulta tedioso, los químicos adoptaron hace tiempo una simplificación. En lugar de la cifra entera con su exponente negativo, utilizan sólo este último sin el signo negativo. Este exponente se define como el pH de la solución. Matemáticamente:

$$(8.4) \quad [H^+] = 1 \times 10^{-pH} \quad (\text{ecuación de definición para el pH})$$

La ecuación 8.4 que define al pH está seriamente limitada en su aplicación a situaciones para las que el número que se encuentra antes del 10 es precisamente la unidad y no otro número cualquiera. Si $[H^+] = 2 \times 10^{-6} M$, no podrá utilizarse la ecuación 8.4 tal y como la escribimos; definitivamente, el pH de esta solución no es 6. Para resolver este problema común, se reconstruye la ecuación 8.4 para formar otra alternativa de definición del pH:

$$(8.5) \quad pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+]$$



Ejercicio 8.2 Demuestre que las ecuaciones 8.4 y 8.5 son equivalentes.

Ejercicio 8.3 Calcule el pH de una solución en la que, a 25°C, la concentración de iones de hidrógeno, en moles por litro, es cada una de las siguientes. Indique si cada solución es ácida, básica o neutra.

Ejemplo: 4.5×10^{-7} .

Solución: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 4.5 \times 10^{-7} = (-7 + \log 4.5)$
 $= (-7 + 0.65)$
 $\text{pH} = 6.35$

La solución es ácida.

- (a) 4.5×10^{-8} (b) 4.5×10^{-6} (c) 6.3×10^{-13}
 (d) 2.5×10^{-2} (e) 3.6×10^{-8}

Respuesta: a) 7.35; b) 5.35; c) 12.2

Ejercicio 8.4 Calcule el pH de una solución, a la temperatura ambiente, en la que la concentración de iones de hidróxido, en moles por litro, es:

- (a) 2.22×10^{-7} (b) 2.22×10^{-9} (c) 1.59×10^{-2}
 (d) 4.00×10^{-13} (e) 2.78×10^{-7}

Respuesta: a) 7.35.



La constante de ionización del agua es afectada por la temperatura, como lo demuestran los datos de la tabla 8.1. Cuando la temperatura varía, cambia también la concentración de iones de hidrógeno correspondiente a una solución neutra.³



Ejercicio 8.5 Considerando que la temperatura normal del cuerpo es de 37°C, calcule: a) $[\text{H}^+]$ (en moles por litro) para agua pura a esa temperatura; b) el pH del agua pura a esa temperatura; c) ¿Es neutra el agua a esa temperatura?

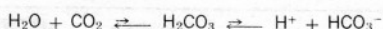
Respuesta: a) 1.56×10^{-7} ; b) $\text{pH} = 6.81$; c) por supuesto, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.



TABLA 8.1 Constante de ionización del agua a diversas temperaturas

Temperatura (°C)	Constante de ionización
10	2.92×10^{-15}
20	6.81×10^{-15}
24	1.00×10^{-14}
30	1.47×10^{-14}
37 (temperatura normal del cuerpo)	2.42×10^{-14}

³ El agua pura, que tiene un $\text{pH} = 7$, a la temperatura ambiente, no es el compuesto más fácil de preparar y conservar. El dióxido de carbono del aire se disuelve en el agua, y reacciona, para producir un ácido débil, H_2CO_3 o ácido carbónico:



La ionización de éste altera el pH del agua. El agua que se hierve y se protege de la atmósfera, tiene un pH más cercano a 7.

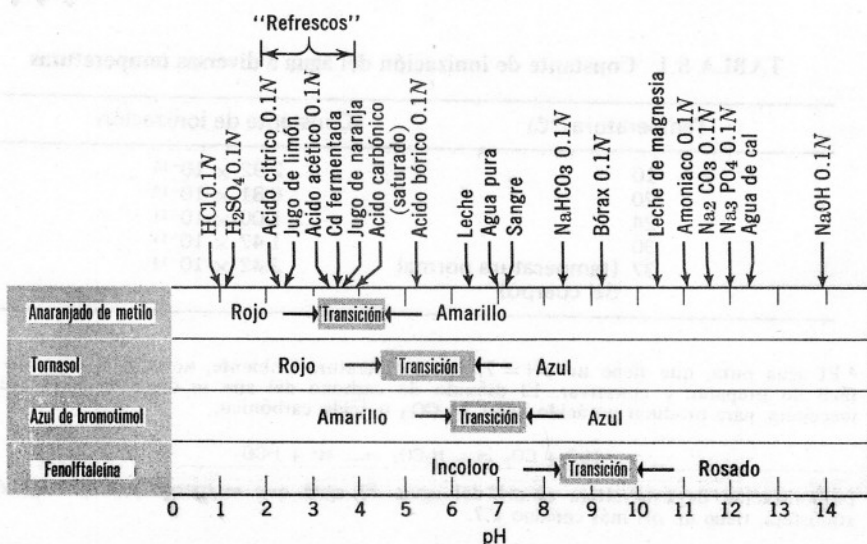
Cuando $[H^+]$ sobrepasa 10^{-7} moles/litro, la solución es ácida, esto significa que los valores de pH inferiores a 7 corresponden a soluciones ácidas. Las soluciones básicas tienen valores de pH mayores que 7, a la temperatura ambiente.

DETECCION DE IONES DE HIDROGENO E HIDROXIDO. INDICADORES. MEDICIONES DEL pH

Indicadores. Ciertos colorantes orgánicos tienen un color cuando se encuentran por encima de un pH característico y otro cuando están por debajo de ese pH (o gama de pH). El tornasol es un ejemplo muy conocido de esos colorantes. En los ácidos, por debajo de la gama de pH de 4.5 a 8.5, es rojo. En bases, por encima de esos valores, es azul. Habitualmente se vende en tiras de papel poroso, impregnadas del colorante.

A los colorantes que sirven para indicar el pH de una solución se les llama *indicadores*. Algunos de los más comunes, junto con los colores que les dan a las soluciones en diversos niveles de pH, se dan en la tabla 8.2. Empleando dos o más de ellos en porciones de una solución, podemos determinar el pH, dentro de un límite de una a dos unidades. Por ejemplo, suponga que se encuentra que una solución permanece incolora con la fenolftaleína. En esa forma sabremos que su pH debe ser inferior a 9, y puede tener cualquier valor menor. Pero si esa misma solución toma un color azul claro con el azul de bromotimol, entonces, de acuerdo con la tabla 8.2, su pH no podrá ser inferior a 8, y el pH de la solución deberá tener un valor entre 8 y 9.

TABLA 8.2 Colores de varios indicadores comunes a pH diversos, y valores comunes del pH para algunas sustancias ordinarias (a 25°C).





Ejercicio 8.6 Deduzca la gama de valores dentro de la que debe encontrarse el pH de las siguientes soluciones, si su reacción es: a) roja con la fenolftaleína y amarilla con la timolftaleína; b) azul con el tornasol y amarilla con el azul de timol; c) amarilla con el anaranjado de metilo y roja con el rojo de metilo.

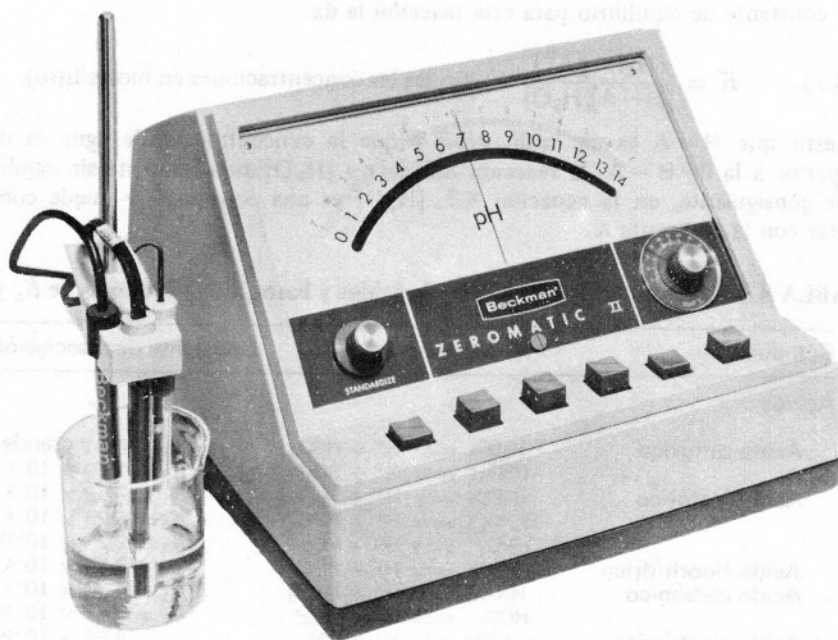
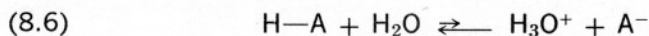


Fig. 8.2 Medidor de pH. (Cortesía de Beckman Instruments.)

Se venden en el comercio papeles preparados especialmente que contienen varios colorantes indicadores. El color que adquieren cuando se sumergen en la solución de prueba se compara con una gama de colores y pH que aparece en el recipiente. Con esos papeles se determinan fácil y rápidamente valores de pH que se encuentran dentro de intervalos de unas cuantas décimas de unidad. Si las soluciones que se prueban tienen una coloración fuerte o si se necesitan mediciones precisas del pH, se usan medidores comerciales de pH (figura 8.2), que tienen electrodos fabricados especialmente para introducirlos en las soluciones que se prueban. Algunos están diseñados para trabajar en volúmenes muy pequeños. Esos medidores de pH permiten mediciones rápidas, con una exactitud de hasta una centésima de unidad de pH.

CONSTANTES DE DISOCIACION DE LOS ACIDOS DEBILES. K_a

Como vimos en el capítulo 6, los ácidos débiles son sustancias que pueden reaccionar con el agua, para producir iones de hidrógeno; pero no en porcentajes elevados. Si representamos a cualquier ácido débil mediante el símbolo $H-A$, la reacción es:



La constante de equilibrio para esta reacción la da:

$$(8.7) \quad K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H-A][H_2O]} \quad (\text{todas las concentraciones en moles/litro})$$

Puesto que $H-A$ es un ácido débil y que la concentración de agua es muy superior a la de $H-A$, la reacción 8.6 deja a $[H_2O]$ esencialmente sin cambios. Por consiguiente, en la ecuación 8.7, $[H_2O]$ es una constante, y puede combinarse con la constante K .

TABLA 8.3 Constantes de disociación de ácidos y bases, a 25°C, valores de K_a y K_b

Compuesto	Reacción	Constante de disociación
Acidos		K_a
Acido sulfúrico	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	K_1 muy grande
	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$K_2 = 1.20 \times 10^{-2}$
Acido fosfórico	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$K_3 = 2.2 \times 10^{-13}$
Acido fluorhídrico	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	3.53×10^{-4}
Acido carbónico	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$K_1 = 4.30 \times 10^{-7}$
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$
Acido cianhídrico	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	4.93×10^{-10}
Acido acético	$CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H \rightleftharpoons H^+ + CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^-$	1.75×10^{-5}
Acido fórmico	$H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H \rightleftharpoons H^+ + H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^-$	1.8×10^{-4}
Diversos		
Acido oxálico (existe en el ruibarbo)		$K_1 = 5.9 \times 10^{-2}$
Acido láctico (en la leche agria)		1.4×10^{-4}
Acido cítrico (en frutos cítricos)		$K_1 = 8.7 \times 10^{-4}$
Acido carbólico (fenol)		1.3×10^{-10}
Bases		K_b
Amoniaco	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.77×10^{-5}
Ion fosfato	$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$	4.5×10^{-2}
Ion fosfato (monohidrógeno)	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$	1.6×10^{-7}
Ion fosfato (dihidrógeno)	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$	1.3×10^{-12}
Ion carbonato	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$	1.8×10^{-4}
Ion bicarbonato	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$	2.3×10^{-8}

Definimos la nueva constante, la *constante de disociación de los ácidos*, abreviada como K_a .

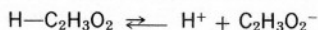
$$(8.8) \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}-\text{A}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}-\text{A}]}$$

En la tabla 8.3 se dan valores K_a para varios ácidos débiles. Cuanto mayor sea el valor de K_a , tanto más fuerte será el ácido, porque K_a sólo podrá ser grande si lo son los términos del numerador de la ecuación 8.8. Los valores de K_a dependen de la temperatura y, en la mayoría (pero no en todos) de los ácidos, aumenta al mismo tiempo que la temperatura. Una vez que se conoce K_a para un ácido débil, puede utilizarse para calcular los valores $[\text{H}^+]$ y pH de las soluciones acuosas que contienen al ácido.



Ejercicio 8.7 ¿Cuáles son los valores $[\text{H}^+]$ y pH de una solución de ácido acético 0.1M,

$\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ($\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{H}$)? Hagamos $x = [\text{H}^+]$; por esto $x = [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$. Puesto que por cada ion hidrógeno formado debe desaparecer una molécula de ácido acético, la concentración de ácido acético que queda, al alcanzar el equilibrio es $0.1 - x$:



Concentración

inicial: 0.1M 0 0

Concentración

en el equilibrio: 0.1 - x x x

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]} \\ &= \frac{(x)(x)}{0.1 - x} = 1.75 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

De donde

$$x^2 = (0.1)(1.75 \times 10^{-5}) - (1.75 \times 10^{-5})(x)$$

Lo único que queda es resolver para x . La última ecuación es cuadrática y puede resolverse sin gran dificultad; pero vamos a indicar una suposición simplificadora. Los químicos han aprendido esta práctica por experiencia, y aunque no les parezca evidente a los principiantes, con un poco de reflexión podrá resultar obvia. El punto crucial es que x será un número muy pequeño, en comparación con la concentración inicial de ácido débil, 0.1M. (El ácido es *débil*.) El restarlo de 0.1, como hicimos, no hará que 0.1 disminuya mucho. La simplificación consiste en omitir esa substracción, o sea, suponer que $0.1 - x$ será un valor muy cercano a 0.1. (Cuanto menor sea el valor de K_a , o sea, cuanto más débil sea el ácido, tanto más segura será esta suposición. ¿Por qué?)⁴ Así, en lugar de

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.1 - x}$$

⁴ También podemos desechar la contribución mínima a la concentración total de iones hidrógeno, que se debe a la ionización del agua solvente. Sin embargo, con ácidos excepcionalmente débiles o con soluciones muy diluidas de ácidos, sí debe tomarse en cuenta.

252 equilibrios iónicos

podemos substituir

$$K_a \approx \frac{(x)(x)}{0.1} = 1.75 \times 10^{-5}$$

o

$$x^2 \approx 1.75 \times 10^{-6}$$

Respuesta: $[H^+] = x = 1.33 \times 10^{-3}$ moles/litro (o sea, 0.00133). Nótese que este valor es mucho menor que la concentración inicial de ácido débil; así, nuestra suposición está justificada. Para hallar el pH de la solución, tenemos:

$$\text{pH} = -(-3 + \log 1.33) = -(-3 + 0.12)$$

Respuesta: pH = 2.88.

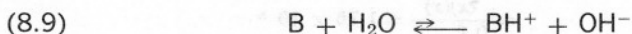
Tomando esto como ejemplo, calcule las concentraciones de iones de hidrógeno (en moles por litro) y el pH de soluciones de las siguientes concentraciones:

- a) Acido fórmico, 0.3M b) Acido acético, 0.5M
- c) Acido acético, 0.6M d) Acido acético, 1M
- e) Consultando otra vez el ejemplo, calcule el valor $[H^+]$ para la parte d, sin efectuar la simplificación, y compare los dos resultados.

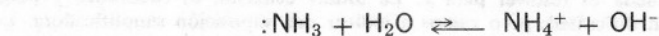
◆ ◆ ◆

CONSTANTES DE DISOCIACION DE BASES DEBILES. K_b

En el agua, las bases débiles pueden manejarse del mismo modo que los ácidos débiles. De manera análoga a K_a , la *constante de disociación de bases*, K_b , puede definirse de acuerdo con el equilibrio siguiente:



En donde B es la base débil y BH^+ su ácido conjugado. Por ejemplo:



$$(8.10) \quad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Para el amoníaco:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.79 \times 10^{-5} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

En la tabla 8.3 se incluyen valores de K_b para unas cuantas bases débiles. Es notable que el ion de carbonato es una base más fuerte que el amoníaco.

Varios ácidos comunes, incluyendo a muchos de los que figuran en la tabla 8.3, son *dipróticos*, lo cual quiere decir que cada una de sus moléculas puede ofrecer dos protones, dos iones de hidrógeno. El ácido fosfórico da la sensación de ser triprótico —tres hidrógenos en H_3PO_4 —; pero la ionización del tercer

hidrógeno tiene un valor K_a tan bajo (aproximadamente 10^{-13}) que, en realidad, H_3PO_4 es sólo diprótico. Los valores de K_a son diferentes para cada protón disociado, y K_a es siempre mayor para el primer protón (designada como K_1) que para el segundo (K_2). Ya hemos visto que cuanto más débil sea un ácido, tanto más fuerte será su base conjugada. Los valores K_a para ácidos y los K_b para sus bases conjugadas lo demuestran claramente.

◆ ◆ ◆

Ejercicio 8.8 Sugiera una explicación para el hecho de que K_2 sea menor que K_1 .

Ejercicio 8.9 Consultando la tabla 8.3, organice varios ejemplos que ilustren el enunciado de que cuanto más débil sea un ácido, tanto más fuerte será su base conjugada. Por ejemplo, HPO_4^{2-} es un ácido muy débil, $K_a = 2.2 \times 10^{-13}$. Su base conjugada, PO_4^{3-} , es relativamente fuerte, $K_b = 4.5 \times 10^{-2}$.

◆ ◆ ◆

TITULACIONES ACIDO-BASE

El pH es una medida de la concentración real de iones de hidrógeno presente en una solución acuosa, en cualquier equilibrio dinámico. Pero no nos indica nada sobre lo que podríamos llamar la *acidez total* o la *capacidad total de neutralización*. Los ácidos débiles, por ejemplo, se denominan “débiles” en

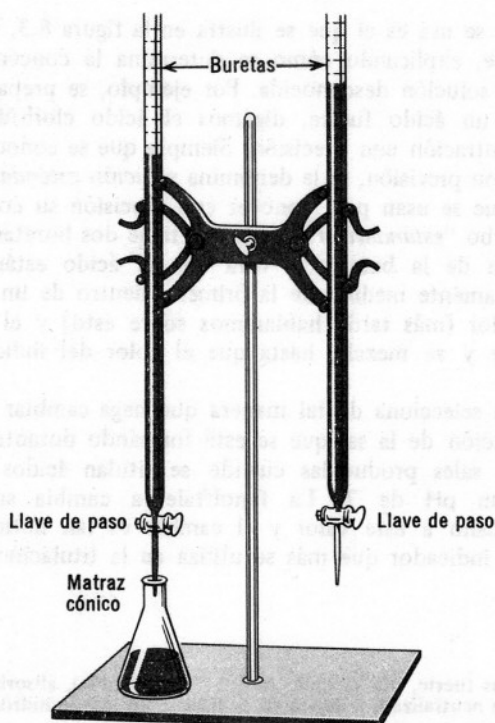


Fig. 8.3 Conjunto típico para titulación.

relación con la base débil del agua. No ceden sus protones potenciales en cantidades considerables a las moléculas de agua. Por ejemplo, en una solución de ácido acético 1M, sólo ligeramente más del 0.4% de todas las moléculas del ácido acético están ionizadas en cualquier momento, y el pH es de aproximadamente 2.4. Sin embargo, la concentración de ácido acético es bastante alta, 1 mol/litro.

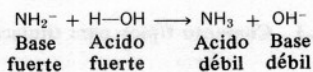
Si ponemos a disposición de las moléculas de ácido acético una base más fuerte que el agua, el porcentaje de ionización puede ser mucho mayor. El ion de hidróxido, por ejemplo, es una base fuerte; de hecho, la más fuerte que puede existir en el agua,⁵ y se utiliza para medir la capacidad total de neutralización de una solución que contenga un ácido. Esto se lleva a cabo, midiendo cuidadosamente la cantidad de base (iones OH^-) necesaria para reaccionar en la solución con todos los iones de hidrógeno ionizables. (Definimos a un ion de hidrógeno ionizable como aquél que puede ser capturado por un ion de hidróxido para formar agua. El ion de hidrógeno ionizable puede estar en la forma de un ion hidronio, o puede ser retenido por una molécula no ionizada del ácido débil. Por ejemplo, en el ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, hemos señalado que sólo el hidrógeno ligado al oxígeno es ionizable; los ligados al carbono se encuentran retenidos con demasiada fuerza.) Por supuesto, podemos medir la basicidad total, determinando la cantidad de ácido que se requiere para reaccionar con todos los iones de hidróxido disponibles en la solución.

La forma más común para efectuar una medición de este tipo es mediante la *titulación*.

El aparato que se usa es el que se ilustra en la figura 8.3, y el procedimiento general se describe, explicando cómo se determina la concentración de la base contenida en una solución desconocida. Por ejemplo, se prepara cuidadosamente una solución de un ácido fuerte, digamos el ácido clorhídrico, para que se conozca su concentración con precisión. Siempre que se conoce la concentración de una solución con precisión, se le denomina *solución estándar*. Sean cuales sean las operaciones que se usan para conocer con precisión su concentración, se les designa con el verbo "estandarizar". Ahora se tiene dos buretas llenas, una con la solución problema de la base y la otra con el ácido estándar. Se vacía un volumen cuidadosamente medido de la primera, dentro de un matraz cónico, se agrega un indicador (más tarde hablaremos sobre esto) y el ácido estándar se agrega lentamente y se mezcla, hasta que el color del indicador cambie muy levemente.

El indicador se selecciona de tal manera que haga cambiar el color a un valor de pH de la solución de la sal que se está formando durante la titulación. Las soluciones de las sales producidas cuando se titulan ácidos fuertes con bases fuertes, tienen un pH de 7. La fenolftaleína cambia su color a un pH relativamente cercano a este valor y el cambio es tan notable, de incoloro a rosado, que es el indicador que más se utiliza en la titulación de ácidos y bases fuertes.

⁵ Cualquier base más fuerte, por ejemplo NH_2^- (ion de amida), absorberá un protón de una molécula de agua, se neutralizará y dejará en su lugar a un ion de hidróxido:



El punto preciso en el que todos los iones de hidrógeno disponibles del ácido se han titulado, se conoce como *punto de equivalencia* de la titulación. Por lo general, cuando este punto es muy cercano, el analista agrega el reactivo muy lentamente, gota a gota (o por fracciones de gota), hasta que el indicador sufre su cambio característico de color. Cuando esto sucede, decimos que se ha llegado al *punto final*, debido a que ahí concluye la titulación. Sin embargo, sólo si el indicador produce este cambio de color en el pH del punto de equivalencia, corresponderá el punto final al de equivalencia. Suponemos, en nuestro estudio, que se ha seleccionado un indicador de este tipo.

Soluciones normales. Pesos equivalentes-gramo. "Equivalentes". Para las titulaciones ácido-base, los químicos prefieren no trabajar con concentraciones expresadas en términos de la molaridad. Por ejemplo, algunos ácidos son dipróticos. Un mol de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , cede dos moles de ion hidrógeno y es más conveniente tener una forma para expresar la concentración en relación con los iones de los hidrógenos ionizables, que en términos de un ácido en particular. Con este fin, se ha inventado el concepto de *normalidad*, como sustituto de molaridad.

Por definición, una solución normal de un ácido contiene un mol del ion de hidrógeno disponible por litro. Para el ácido sulfúrico (peso fórmula, 98), 98 g en un litro de solución se marcaría: H_2SO_4 1M. Pero puesto que esta concentración produce dos moles de ion de hidrógeno por litro, también puede marcarse como H_2SO_4 2N, en donde N quiere decir normal que, a su vez, significa *equivalentes por litro* (pronto definiremos el término "equivalentes").

El peso en gramos de un ácido que produce un mol de ion de hidrógeno recibe el nombre de *peso equivalente-gramo*. El peso equivalente grammo del ácido sulfúrico es $98/2 = 49$ g H_2SO_4 . Por definición,

$$(8.11) \quad \text{Peso equivalente-gramo de un ácido} = \frac{\text{peso fórmula grammo del ácido}}{\text{número de iones H}^+ \text{ ionizables por unidad de fórmula}}$$

Por ejemplo,

Acido	Peso fórmula grammo	Peso equivalente grammo
HCl	36.5 g	36.5 g
HNO_3	63 g	63 g
H_2SO_4	98 g	49 g ($98 \div 2$)

Si nos ocupamos de bases, el peso equivalente-gramo de una base se define por medio de la ecuación:

$$(8.12) \quad \text{Peso equivalente-gramo de una base} = \frac{\text{peso fórmula grammo de la base}}{\text{número de iones OH}^- \text{ disponibles por unidad de fórmula}}$$

En una definición más general, el denominador se reemplazaría por "número de lugares disponibles de unión con protones por unidad de fórmula". Por ejemplo,

Base	Peso fórmula gramo	Peso equivalente-gramo
NaOH	40 g	40 g
KOH	56 g	56 g
Ca(OH) ₂	74 g	37 g (74 ÷ 2)

◆ ◆ ◆

Ejercicio 8.10 a) El ácido oxálico es un ácido diprótico de fórmula molecular $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Calcule su peso equivalente gramo.

Respuesta: 45 g.

b) El ácido oxálico se compra, normalmente, en la forma de dihidrato, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Es un sólido y, si el ácido oxálico se pesara en esa forma, ¿qué peso del dihidrato proporcionaría un mol de iones de hidrógeno ionizables?

◆ ◆ ◆

Al trabajar con los pesos fórmula-gramo, adoptamos la abreviatura *mol*. De la misma manera, utilizamos el sustantivo *equivalente*, como abreviatura de 1 peso equivalente-gramo. Así, 1 equivalente de hidróxido de sodio pesa 40 g. Un equivalente de ácido sulfúrico pesa 49 g. De donde, un equivalente es una unidad de cantidad de sustancia. Un equivalente de un ácido proporcionará 1 mol de iones de hidrógeno. Un equivalente de una base neutralizará a 1 mol de iones de hidrógeno. La ecuación que lo define es:

$$(8.13) \quad \text{Número de equivalentes} = \frac{\text{número de gramos de la sustancia}}{\text{peso equivalente-gramo de la sustancia}}$$

◆ ◆ ◆

Ejercicio 8.11 ¿Cuántos equivalentes hay en cada una de las siguientes muestras?

- a) 20 g NaOH b) 28 g KOH
c) 18.5 g Ca(OH)_2 d) 4.9 g H_2SO_4
e) 15 g HNO_3 f) 2 g HCl

Respuesta: a) 0.5 equivalente; b) 0.5 equivalente; c) 0.5 equivalente.

◆ ◆ ◆

La normalidad de una solución es el número de equivalentes del soluto por litro de solución. Una solución uno normal (1N) de un ácido contiene un equivalente de ese ácido por litro, o un mol de iones de hidrógeno ionizables por litro de solución. La ecuación de definición es:

$$(8.14) \quad \text{Normalidad (N)} = \frac{\text{número de equivalentes}}{\text{número de litros de solución}}$$

Por medio de una multiplicación cruzada, despejamos una variable útil de la ecuación 8.14:

$$(8.15) \quad \text{Normalidad (N)} \times \text{volumen (V, en litros)} = \text{número de equivalentes}$$

◆ ◆ ◆

Ejercicio 8.12 a) ¿Cuáles serían las normalidades de cada una de las siguientes soluciones, si las cantidades de sustancias del ejercicio 8.11 se disolvieran en 4 litros de solución?

Respuesta: a) 0.125N.

b) ¿Qué cantidad de hidróxido de sodio pesaría, con el fin de preparar 1 litro de solución 0.100N? Describa lo que haría para preparar esa solución, después de pesar la cantidad apropiada de hidróxido de sodio.

Respuesta: 4.g.

c) Un frasco de la estantería del laboratorio, lleva en la etiqueta la inscripción HCl 0.168N. ¿Tendría que cambiarse la etiqueta si se derramara la mitad de la solución? Explique exactamente lo que significa esa inscripción.

d) Suponga que 500 cc de una solución marcada HCl 0.10N se diluyeran con agua pura, hasta que el volumen final fuera de 1 litro. ¿Sería preciso cambiar la etiqueta? En ese caso, ¿cómo? De no ser así, ¿por qué no?



En las titulaciones ácido-base, se alcanza el punto de equivalencia cuando los equivalentes de la base corresponden exactamente a los equivalentes del ácido. En forma de ecuación, este enunciado se convierte en:

$$(8.16) \quad \text{Número de equivalentes de ácido} \\ = \text{número de equivalentes de base (en el punto de equivalencia)}$$

De la ecuación 8.15,

Número de equivalentes de ácido = normalidad del ácido (N_a) \times volumen del ácido (V_a)

Número de equivalentes de base = normalidad de la base (N_b) \times volumen de la base (V_b)

Substituyendo en la ecuación 8.16, en el punto de equivalencia de una titulación, tenemos:

$$(8.17) \quad N_a \times V_a = N_b \times V_b$$

En tanto las unidades por volumen sean las mismas para V_a y V_b , no necesitarán estar en litros o en cualquier otra unidad particular; las unidades se anularán. Ordinariamente, se usan mililitros como unidad de volumen.



Ejercicio 8.13 Calcule la normalidad de una solución de ácido clorhídrico, si 40 ml de ésta necesitaron 50 ml de hidróxido de sodio 0.10N, para neutralizarse.

Solución. Recabe los datos conocidos, de la siguiente manera $N_a = ?$, $V_a = 40$ ml, $N_b = 0.10$, $V_b = 50$ ml. Por lo tanto (ecuación 8.17):

$$N_a \times 40 = 0.10 \times 50 \\ N_a = 0.13N \quad (\text{respuesta})$$

a) Calcule la normalidad de una solución de ácido sulfúrico, si se necesitan 38 ml de hidróxido de potasio 0.112N para neutralizar 36 ml de la solución. *Respuesta:* 0.118N.

b) ¿Qué volumen de ácido nítrico 0.855N se necesitará para neutralizar 36 ml de una solución de hidróxido de sodio 0.862N?

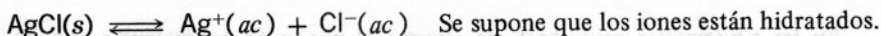
c) Un analista disponía de una solución estándar de ácido clorhídrico 0.101N, que usó para estandarizar otra de hidróxido de sodio recién preparada. En ensayos sucesivos encontró que: 1) una muestra de 36.36 ml del ácido estándar requirió 35.47 ml de la base; 2) una muestra de 48.55 ml del ácido estándar requirió 49.66 ml de la base. ¿Cuáles son las normalidades calculadas de la base y cuál es su promedio?



SOLUBILIDAD DE LAS SALES LIGERAMENTE SOLUBLES

En el capítulo 6 estudiamos las reglas generales de la solubilidad. Puesto que se pueden medir las solubilidades de los compuestos individuales, es más conveniente tener relaciones cuantitativas.

Si una sal no disuelta y ligeramente soluble está presente y en contacto con una solución saturada de la sal, existe un equilibrio dinámico. Por ejemplo, con el cloruro de plata,



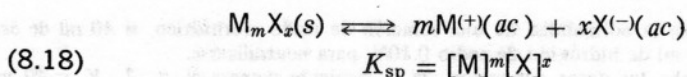
Como sucede con cualquier equilibrio, podemos expresar la siguiente constante de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}(s)]}$$

Pero la consideración de cloruro de plata en estado sólido, puede considerarse como constante, cuando menos desde el punto de vista práctico, ya que en tanto que la solución esté saturada y exista cloruro de plata no disuelto, la concentración de sus iones en el estado disuelto, no se verá afectada, no importa la cantidad de AgCl que quede depositada en el fondo de la solución. De donde, el efecto del sólido es una constante sea cual fuere su cantidad. No necesitamos saber, desde el punto de vista cuantitativo, cuál sea ese efecto, ya que siendo constante podremos combinarlo con la constante de equilibrio K , para definir una nueva: la *constante del producto de solubilidad*, K_{sp} . Para el cloruro de plata,

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.56 \times 10^{-10} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

En general, en el caso de la ionización de una sal:



Los ejemplos siguientes, con sus productos de solubilidad, ilustrarán la ecuación 8.18:

$$\text{BaF}_2: K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 1.7 \times 10^{-6} \quad (18^\circ\text{C})$$

$$\text{Cu}_2\text{S}: K_{sp} = [\text{Cu}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-47} \quad (18^\circ\text{C})$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_3: K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36} \quad (18^\circ\text{C})$$

En la tabla 8.4 se da una lista de los productos de solubilidad de algunas sales comunes.

El producto de solubilidad se determina, midiendo la solubilidad real de la sal en cuestión. Por ejemplo, a 25°C , la solubilidad del cloruro de plata es 0.00179 g/litro, y su peso fórmula-gramo es 143.3 g/mol, expresando esto molarmente tenemos $0.00179 \text{ g/litro} \times 1 \text{ mol}/143 \text{ g} = 1.25 \times 10^{-5} \text{ moles/litro}$, que es la

solubilidad del cloruro de plata a 25°C. Puesto que cada unidad fórmula de AgCl que entra en solución, cede una unidad fórmula de Ag^+ y una de Cl^- , tenemos que:

$$[\text{Ag}^+] = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/litro}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/litro}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.25 \times 10^{-5})(1.25 \times 10^{-5}) \\ = 1.56 \times 10^{-10}$$

TABLA 8.4 Productos de solubilidad de varias sales*

Compuesto	Fórmula	K_{sp}
Carbonato de bario	BaCO_3	$8.1 \times 10^{-9} (18^\circ\text{C})$
Sulfato de bario	BaSO_4	1.1×10^{-10}
Fluoruro de calcio	CaF_2	$3.4 \times 10^{-11} (18^\circ\text{C})$
Sulfuro de cobre (II)	CuS	$8.5 \times 10^{-45} (18^\circ\text{C})$
Cloruro de plata	AgCl	1.56×10^{-10}
Bromuro de plata	AgBr	7.7×10^{-13}
Yoduro de plata	AgI	1.5×10^{-16}

* Las temperaturas son de 25°C, a menos que se especifique otra cosa.

Una de las aplicaciones principales de los productos de solubilidad es para calcular qué porción de una sal ligeramente soluble puede permanecer en solución, si la concentración de uno de sus iones cambia, debido a la adición de alguna otra sal que involucra a ese ion. De manera más específica, podemos preguntar qué cantidad de iones de plata pueden permanecer en solución, si está presente cloruro de sodio en una proporción 0.1 mol/litro. Encontramos que la concentración del ion de cloruro es 0.1 mol/litro (¿por qué?) y, por lo tanto:

$$K_{\text{sp}} = 1.56 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+](0.1)$$

o sea,

$$[\text{Ag}^+] = 1.56 \times 10^{-11} \text{ mol/litro}$$

En otras palabras, mientras el ion de plata existe en solución, como cloruro de plata, en agua pura, en la proporción de 1.25×10^{-5} mol/litro (vea arriba), en presencia de un gran exceso de uno de sus iones comunes, Cl^- , su solubilidad se reducirá notablemente. Esta supresión de una ionización o de la solubilidad de una sustancia muy poco soluble o ligeramente ionizada, mediante uno de sus iones comunes, se conoce con el nombre de *efecto del ion común*.



Ejercicio 8.14 A 30°C, el producto de solubilidad del sulfato de calcio, CaSO_4 , es 2.38×10^{-4} . ¿Cuál es la solubilidad del sulfato de calcio en agua, expresada en gramos por litro?

Respuesta: 2.1 g/l.

Ejercicio 8.15 La solubilidad del oxalato de calcio, CaC_2O_4 , en agua, a 25°C, es 6.8×10^{-4} g por 100 cc de solución. Calcule su producto de solubilidad (el ion de oxalato es $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

Respuesta: 2.8×10^{-9} .

Ejercicio 8.16 La K_{sp} del hidróxido de plata, AgOH , a 20°C, es 1.52×10^{-8} . ¿Cuál es el máximo pH que puede tener una solución, sin que se precipiten los iones de plata?

Respuesta: 10.09.

260 equilibrios iónicos

(Sugerencia. Tomando como base el valor K_{sp} , determine $[OH^-]$ de una solución saturada de hidróxido de plata. Luego, convierta esto a pH, utilizando K_w del agua.)

¿Cuántas gotas de NaOH 1M agregadas a un litro de agua harían que el pH cambiara de 7 a 10? Suponga que cada gota tiene un volumen aproximado de 0.05 cc. Suponga, asimismo, que las gotas agregadas no producen un cambio apreciable en el volumen del agua. (El propósito de este cálculo es demostrar cómo una cantidad muy pequeña de base puede producir un cambio muy grande en el pH del agua y, por lo tanto, en el caso del hidróxido de plata, hacerlo precipitar de una solución inicialmente saturada.)



HIDROLISIS DE LAS SALES

Existen muchas sales que, de acuerdo con sus fórmulas, no pueden proporcionar en ninguna forma obvia ni iones hidrógeno ni de hidróxido en el agua; pero que, en solución, siguen siendo ácidas o básicas. Por ejemplo, el carbonato de sodio Na_2CO_3 , produce una solución básica en el agua, básica en el sentido tradicional de colorear de azul el papel tornasol, de darle un sabor salobre, etc.; la solución debe tener más iones OH^- que iones H_3O^+ . Las soluciones de sulfato de cobre $CuSO_4$, o de cloruro de amonio NH_4Cl , reaccionan en las pruebas como ácidos, y deben tener más iones hidronio que de hidróxido. La cuestión es, ¿de dónde proceden esos iones "adicionales"?

Para responder a esta pregunta, debemos examinar todos los iones que pueden estar presentes en estas soluciones y todos los comportamientos posibles de éstos, en relación con otros. Veamos, primeramente, una solución de acetato de sodio $NaC_2H_3O_2$. Como sal cristalina, consiste en un conglomerado ordenado de iones de sodio, Na^+ , e iones acetato, $C_2H_3O_2^-$. Cuando esta sal se disuelve en agua, ambos iones se separan (y quedan solvatados). *La solución se comporta también en las pruebas como una base*, lo cual significa que $[OH^-] > [H_3O^+]$. La única fuente de estos iones es el agua. La fuente del *desequilibrio* es la sal o, cuando menos, uno de los iones de ésta. Si, de alguna manera, unos cuantos de los iones hidronio que están ya en concentración muy baja en el agua original, fueran neutralizados por otros elementos que no fueran los iones de hidróxido, de estos últimos habría un exceso y la solución se comportaría como base. De donde, es necesario que reexaminemos los iones de la sal. Los iones de sodio, estando positivamente cargados, no podrían aceptar iones de cargas iguales, H^+ de H_3O^+ . ¿Podrían hacerlo los iones acetato? Para responder a esta pregunta, podemos usar la siguiente secuencia lógica.

1. Si los iones de acetato, enlazaran a los de hidrógeno H^+ (de H_3O^+) ¿Cuál sería el producto?

Respuesta: Moléculas ligeramente ionizadas de ácido acético, $H - C_2H_3O_2$.

2. ¿Podrían hacer esto los iones de acetato, incluso a un nivel reducido?

Respuesta: Sí, porque sabemos cualitativamente que el ácido acético es débil.

3. ¿Qué significa esto?

Respuesta: Si el ácido acético es débil será, por definición, capaz de retener al protón. Por lo tanto, si puede adquirir un protón, lo hará. (En realidad, en una solución 1M. de ácido acético, se ioniza sólo el 0.4%, aproximadamente, de las moléculas del ácido.)

Así, por lo que sabemos sobre qué ácidos son débiles (todos⁶, *excepto* HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, y H₃PO₄), podemos deducir que la base conjugada de cualquier ácido débil será una base relativamente fuerte, capaz de recibir protones de los iones de hidronio formados por la ionización del agua, y dejando un ligero exceso de OH⁻.

En el caso del acetato de sodio, deducimos que los iones de acetato disminuirán a los [H₃O⁺], tendiendo a dejar un ligero exceso de iones OH⁻ (del agua). Pero todavía tenemos que preguntar si los iones de sodio se enlazan con los de OH⁻, contrarrestando ese efecto. Para responder a esta pregunta, empleamos la misma lógica.

1. Si los iones de sodio se enlazaran con los de hidróxido, ¿cuál sería el producto?

Respuesta: "Moléculas" no ionizadas de hidróxido de sodio, NaOH.

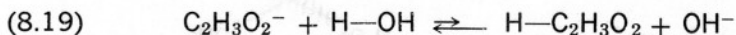
2. ¿Podrían hacer esto los iones de sodio, aunque fuera sólo ligeramente?

Respuesta: No, cuando menos, no en la forma en que los iones de acetato pueden enlazarse a los de hidrógeno. Esto lo sabemos, debido a que el hidróxido de sodio es una base fuerte y, por definición, los iones de sodio liberan fácilmente a los de hidróxido.

En resumen, en una solución de acetato de sodio los iones de acetato neutralizan en parte a los de hidronio (de la ionización del agua), dejando un ligero exceso de iones de hidróxido (también de la ionización del agua). La solución se comportará como base en las pruebas. En la figura 8.4 se resumen estos efectos en forma diagramática; la figura 8.5 indica cómo puede inferirse que una solución de cloruro de amonio en agua se comporte como ácido y la figura 8.6 se ocupa del cloruro de sodio, que forma una solución neutra. De esta manera, basándose en los conocimientos cualitativos referentes a los ácidos y las bases fuertes y débiles, podemos deducir el efecto sobre el pH cuando se agrega al agua una sal determinada. Si cualquier ion de la sal interactúa con el agua para cambiar su pH, se dice que se ha producido una *hidrólisis* (del griego: *hidro*, agua; *lisis*, soltar).

En general, si una sal se deriva de un ácido débil y una base fuerte, su solución en agua será ligeramente básica. Si una sal se deriva de una base débil y un ácido fuerte, su solución será ligeramente ácida. Pero si la sal proviene de un ácido y una base de fuerzas semejantes (ambos fuertes o ambos débiles), su solución será neutra. Una forma más satisfactoria de juzgar estas tendencias, la encontramos mediante las *constantes de hidrólisis* de las sales.

Constantes de hidrólisis. La reacción del ion de acetato con el agua puede escribirse como sigue:⁷



⁶ Se refiere únicamente a la primera constante de ionización.

⁷ Observe que este enfoque es ligeramente distinto. Considera que el exceso de OH⁻ se desarrolla por una reacción del ion de acetato, con una molécula de agua, y no con un ion hidronio, producido por la ionización de una molécula de agua. El resultado, de cualquier manera, es el mismo.

262 equilibrios iónicos

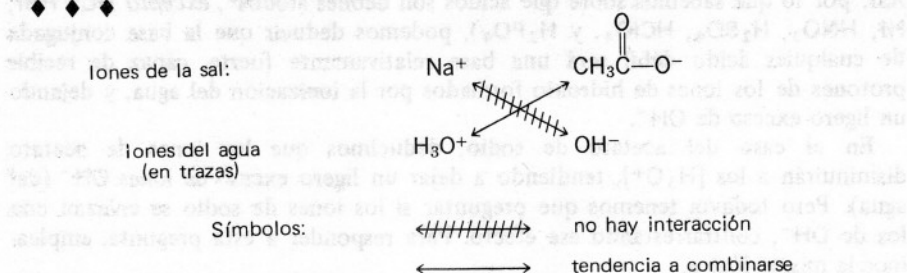


Fig. 8.4 Hidrólisis del acetato de sodio. *Inferencias:* el NaOH es una base fuerte que no tiene tendencia a combinar Na^+ y OH^- . El ácido acético es *débil*, de donde,

algunos protones pasarán del H_3O^+ al CH_3COO^- .

Conclusión. La solución es ligeramente básica, debido a que la transferencia de unos cuantos protones de los iones de H_3O^+ a los de CH_3COO^- deja un ligero exceso de iones OH^- del agua.

◆ ◆ ◆
 La constante de equilibrio de esta reacción se expresa mediante:

$$(8.21) \quad K_h = \frac{[\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} = K_{\text{eq}}[\text{H}-\text{OH}]$$

Pero, como en muchas soluciones anteriores, la concentración del agua se ve tan ligeramente afectada por la reacción que es prácticamente una constante, y que puede combinarse con la de equilibrio para obtener una nueva, la constante de hidrólisis, K_h :

$$(8.20) \quad K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}-\text{OH}]}$$

A continuación, efectuamos una operación descubierta hace mucho tiempo, que revela la constante de hidrólisis, como una proporción de dos constantes ya conocidas. El truco es multiplicar tanto el numerador como el denominador de la ecuación 8.21 por el mismo factor, $[\text{H}^+]$:

$$(8.22) \quad K_h = \frac{[\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}^+]}$$

◆ ◆ ◆

iones de la sal:



iones del agua (en trazas)



Fig. 8.5 Hidrólisis del cloruro de amonio. *Inferencias:* El HCl es un ácido *fuerte*, de donde, los iones de Cl^- no tienen la tendencia a adquirir protones de los iones H_3O^+ . El NH_4^+ enlaza protones más débilmente que el OH^- ; existe cierta tendencia a la producción de la siguiente reacción: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}-\text{OH}$.

Conclusiones. Si el NH_4^+ neutraliza algunos iones de OH^- , dejará un ligero exceso de iones H_3O^+ de la ionización del agua. La solución se comportará como ácida, en las pruebas.

◆ ◆ ◆

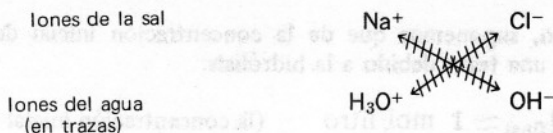


Fig. 8.6 El cloruro de sodio no se hidroliza en el agua. *Inferencias:* el NaOH es una base fuerte, que no tiene la tendencia a combinar a los iones Na^+ y OH^- , para dejar un exceso de iones de H_3O^+ de la ionización del agua. El HCl es un ácido fuerte, sin la tendencia de reaccionar con H_3O^+ y Cl^- , para reducir la concentración del primero y dejar un leve exceso del segundo.

Conclusión. Puesto que ninguno de los iones de la ligera ionización del agua se neutralizan en los iones de la sal disuelta, estarán presentes en concentraciones iguales. De donde, la solución será neutra.

Pero $[\text{OH}^-][\text{H}^+] = K_w$, que hace que la ecuación 8.22 se convierta en:

$$(8.23) \quad K_h = \frac{[\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]K_w}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}^+]}$$

El resto de los términos de la ecuación 8.23 constituyen el valor de K_a del ácido conjugado del ion de acetato, es decir, el ácido acético,

$$(8.24) \quad K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

$$\frac{1}{K_a} = \frac{[\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}^+]}$$

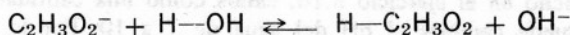
Substituyendo la ecuación 8.24 en la 8.23, encontramos una relación muy sencilla:

$$(8.25) \quad K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

En el caso específico del acetato de sodio, K_a del ácido acético, es 1.75×10^{-5} . Por lo tanto, para el acetato de sodio,

$$(8.26) \quad K_h = \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.72 \times 10^{-10}$$

Utilizando el resultado de la ecuación 8.26, junto con la reacción representada por la ecuación 8.19, podemos ahora calcular el pH de una solución 1M de acetato de sodio. Para hacer esto, debemos establecer ciertas premisas justificadas. Por ejemplo, en la reacción de la hidrólisis, la ecuación 8.19,



podemos suponer que $[\text{OH}^-] \approx [\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]$, por las siguientes razones. Por cada molécula de ácido acético no ionizado, se forma también una de OH^- ; esto, por lo menos, es obvio, pero nuestra suposición es que podemos hacer caso omiso de la concentración de OH^- producidos en la autoionización del agua, debido a que debe ser mucho menor que la producida por la hidrólisis.

264 equilibrios iónicos

A continuación, suponemos que de la concentración inicial del ion acetato, sólo desaparecerá una traza debido a la hidrólisis:

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]_{\text{final}} \approx 1 \text{ mol/litro} \quad (\text{la concentración inicial del ion})$$

Así, podemos considerar que $x = [\text{OH}^-] \cong [\text{H} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ y

$$K_h = \frac{[\text{H} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} = 5.72 \times 10^{-10} \cong \frac{(x)(x)}{1}$$

$$x^2 \cong 5.72 \times 10^{-10}$$

$$x \cong 2.39 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{litro}} = [\text{OH}^-]$$

Esto⁸ significa que

$$[\text{H}^+] \cong \frac{10^{-14}}{2.39 \times 10^{-5}} = 4.18 \times 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

y

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] = -(-10 + \log 4.18) = -(-10 + 0.62) \\ \text{pH} &= 9.38 \end{aligned}$$

El valor de pH, como podemos ver, queda en el lado básico.

◆ ◆ ◆

Ejercicio 8.17 Calcule el pH de una solución de acetato de sodio 0.1M.

Respuesta: 8.88.

Ejercicio 8.18 Calcule el pH de una solución de cloruro de amonio 0.1M, utilizando

$K_h = K_w/K_b$, siendo K_b del amoníaco 1.79×10^{-5} .

◆ ◆ ◆

AMORTIGUADORES

Los principios que rodean a la hidrólisis de las sales, encuentran su aplicación más importante en el fenómeno de la acción de los amortiguadores. Las soluciones acuosas del cuerpo tienen pH característicos. El pH de la sangre, medido a la temperatura ambiente, varía normalmente entre 7.3 y 7.5. La muerte se produce, generalmente, cuando se llega a un pH inferior a 7.0 o superior a 7.9. En el cálculo hecho en el ejercicio 8.16, vimos cómo una cantidad traza de una base agregada puede cambiar el pH del agua de 7 a 10. Por lo tanto, la vida

⁸ Hemos confirmado nuestras dos suposiciones:

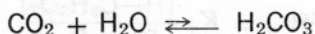
1. El $[\text{OH}^-]$ cedido por la ionización del agua ($\approx 10^{-7}$ mol/litro), es mucho menor que el producido por la hidrólisis ($\approx 10^{-5}$ mol/litro).

2. Sólo una traza de la concentración inicial del ion de acetato (1M) podrá desaparecer si se produce únicamente 10^{-5} mol/litro del nuevo $[\text{OH}^-]$.

depende de la capacidad de la sangre para controlar una concentración muy pequeña de iones de hidrógeno, dentro de límites extremadamente reducidos. El hecho de que la sangre pueda hacer esto es mucho más notable, teniendo en cuenta que muchas reacciones normales del cuerpo producen ácidos. En esta sección estudiaremos cómo realiza la sangre esta importante labor.

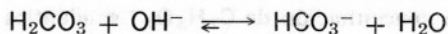
Una solución que contiene concentraciones importantes, tanto de un ácido débil como de una de sus sales, constituye un ejemplo de *solución amortiguadora o tampón*. De la misma manera, una solución que tiene concentraciones apreciables de una base débil y una de sus sales, es también una solución amortiguadora. Mediante la absorción y la neutralización de cantidades pequeñas de ácidos o bases que se agregan, estos solutos amortiguan una solución de este tipo, para evitar cambios en el pH. No necesariamente lo mantienen en 7, sino que actúan para mantenerlo constante, sea cual sea el pH de la solución, neutralizando toda cantidad adicional de ácido o base que se agregue.

Uno de los sistemas amortiguadores principales de la sangre, es el par $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$, ion bicarbonato/ácido carbónico. Este último está presente, debido a la interacción del dióxido de carbono disuelto, con el agua del plasma:

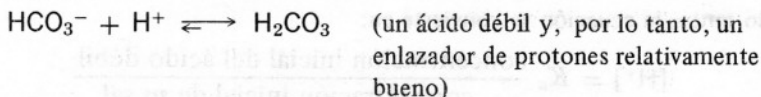


Este sistema amortiguador funciona de la siguiente manera:

1. Uno miembro del par, el ácido débil, es capaz de manejar los iones de hidróxido:

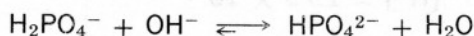


2. El otro, el ion negativo de la base conjugada del ácido, puede neutralizar al ion hidrógeno:

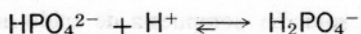


Otro sistema amortiguador de la sangre, es el compuesto por el par $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, ion fosfato monoácido/ion fosfato diácido (el “amortiguador de fosfato”). Este funciona como sigue.

1. El ion fosfato diácido actúa como ácido débil, capaz de neutralizar al ion de hidróxido:



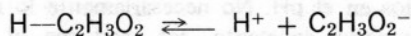
2. El ion fosfato monoácido actúa como base débil, capaz de neutralizar al ion hidrógeno:



Cálculo del pH que puede mantener un par amortiguador. Los pares de solutos que actúan como amortiguadores no necesariamente mantienen neutra a una

solución, ya que la conservación de la neutralidad no es el principal servicio que realiza un amortiguador. Más bien, el amortiguador conserva constante el pH de una solución, cualquiera que sea, neutralizando a los ácidos y las bases que se agreguen. Puede calcularse cuál es ese pH, mediante la constante de disociación del ácido (o la base) y las concentraciones del ácido (o la base), así como la sal utilizada para hacer el amortiguador. Una combinación común, que se adapta especialmente a la introducción de este tipo de cálculos, es el sistema amortiguador de ácido acético y acetato de sodio. La pregunta es ésta: dados los valores iniciales de $[H-C_2H_3O_2]$ y $[C_2H_3O_2^-]$, más el K_a del ácido, ¿cuál será el pH de la solución?

Tenemos las ecuaciones:



$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[H-C_2H_3O_2]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

Reacomodando los términos de la ecuación K_a , podemos despejar $[H^+]$:

$$[H^+] = K_a \frac{[H-C_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

Ahora, aprovechamos dos suposiciones que nos ayudan a simplificar.⁹

1. Suponga que la concentración de $H-C_2H_3O_2$ no ha sido modificada por a) su ligera ionización (de todas maneras, es un ácido débil) y b) la cantidad traza producida por la hidrólisis de la sal.

2. Suponga que la concentración de $C_2H_3O_2^-$ es idéntica a la inicial de la sal $NaC_2H_3O_2$ (suponiendo, de esta manera, que la sal se ionizó en un 100% y que la concentración de $C_2H_3O_2^-$ varía muy ligeramente por la hidrólisis, cambio que no se toma en cuenta).

Por lo tanto, la ecuación se convierte en:

$$(8.27) \quad [H^+] = K_a \frac{\text{concentración inicial del ácido débil}}{\text{concentración inicial de su sal}}$$

De donde, si preparamos una solución amortiguadora, compuesta por ácido acético 0.1M y acetato de sodio 0.1M, su concentración de iones de hidrógeno se calcula como sigue:

$$[H^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{(0.1)}{(0.1)}$$

$$[H^+] = 1.75 \times 10^{-5}$$

y

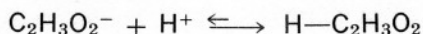
$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[H^+] = -(-5 + \log 1.75) \\ \text{pH} &= 4.76 \end{aligned}$$

En otras palabras, una solución compuesta de ácido acético 0.1M y acetato de sodio 0.1M, tendrá, a la temperatura ambiente, un pH de 4.76. Más aún, será

⁹ Estas suposiciones no son válidas si las soluciones del amortiguador son muy diluidas.

capaz de neutralizar pequeñas cantidades adicionales, ya sea de ácidos o bases, manteniendo así un pH prácticamente constante.

Por ejemplo, suponga que agregamos 1 cc de HCl 1M a 1 litro de solución amortiguada como se describió anteriormente, por el par ácido acético/acetato. El número de moles de HCl agregados es $1 \text{ mol/litro} \times 10^{-3} \text{ litro} = 10^{-3} \text{ mol}$. Si se añadiera esta cantidad a un litro de agua pura, la concentración molar del ácido sería 10^{-3} y, puesto que el HCl es un ácido fuerte, el pH sería aproximadamente de 3. Esta cantidad tan pequeña de ácido reduce el pH del agua pura de 7 a 3, o sea, un cambio de 4 unidades. Pero si añadimos el HCl a una solución amortiguada, los iones de acetato lo neutralizan:



De esta manera, hemos reducido ligeramente la concentración del ion de acetato e incrementada la del ácido acético en la misma magnitud. Supongamos que se neutralizan todos los iones de hidrógeno agregados. Entonces, la reducción en la concentración del ion de acetato será $10^{-3} \text{ mol/litro}$, y el aumento en la del ácido acético será la misma:

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]_{\text{final}} = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{litro}} - 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{litro}} = 0.0999 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

$$[\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]_{\text{final}} = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{litro}} + 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{litro}} = 0.101 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

Por consiguiente, partiendo de la ecuación 8.25,

$$[\text{H}^+] = (1.75 \times 10^{-5}) \left(\frac{0.101}{0.0999} \right) = 1.77 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \quad (\text{respuesta})$$

$$\text{pH} = 4.75 \quad (\text{respuesta})$$

El pH original era de 4.76. El exceso de ácido cambió el pH de la solución amortiguada en sólo una centésima de unidad de pH, mientras que la misma cantidad de ácido, agregada al agua, reduce su pH en 4 unidades. Cuando los pH deben mantenerse constantes, como sucede en las células vivas y en la corriente sanguínea, es evidente que los amortiguadores son capaces de prestar su servicio vital.



Ejercicio 8.19 Calcule el pH de una solución que tiene ácido acético 0.2M y acetato de sodio 0.1M.

Respuesta: 4.46.

Ejercicio 8.20 Calcule el pH de un litro de la solución del ejercicio 8.19, después de que se ha agregado 1 cc de HCl 1M.

Respuesta: 4.45.



BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

LIBROS

- H. N. Christensen. *pH and Dissociation*. W. B. Saunders Company, Filadelfia, 1963. Esta breve unidad de enseñanza programada (59 páginas), guía a los estudiantes de ciencias médicas y biológicas a través del material de este capítulo, y considerablemente más allá, en etapas simples. (En rústica.)
- K. B. Morris. *Principles of Chemical Equilibrium*, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1965. En este libro se trata el tema de los equilibrios con mayor profundidad y amplitud de lo que fue posible hacerlo en este capítulo. (En rústica.)
- C. A. Vanderwerf. *Acids, Bases, and the Chemistry of the Covalent Bond*. Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1961.

ARTICULOS

- F. Szabadvary (traducido por R. E. Oesper). "Development on the pH Concept-A Historical Survey." *Journal of Chemical Education*, Vol. 41, 1964, página 105. El reconocimiento de la importancia de la concentración de iones de hidrógeno, condujo a modos adecuados para expresarlo. Otros desarrollos, hasta cierto punto conexos y que se examinan en este corto artículo, son los amortiguadores y los métodos para medir el pH.
- Duncan A. MacInnes. "pH." *Scientific American*, enero de 1951, página 40. Este artículo, escrito por el hombre básicamente responsable del invento de los medidores de pH, analiza los principios de dicho medidor y describe la importancia fisiológica del pH.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

1. Para cada uno de los valores siguientes de la concentración de iones de hidrógeno, en moles por litro, calcule la concentración de iones de hidróxido en las mismas unidades y el pH de la solución. (A menos que se especifique otra cosa, se supone que las temperaturas son las ambientales, o sea, de 24°C.)

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
a) 1×10^{-9}	1×10^{-6}	1×10^{-14}
b) 1×10^{-3}	1×10^{-13}	1×10^{-8}
c) 4×10^{-7} ($T = 20^\circ\text{C}$)	7×10^{-7} ($T = 30^\circ\text{C}$)	3×10^{-5} ($T = 37^\circ\text{C}$)
d) 3.67×10^{-11}	6.66×10^{-14}	7.05×10^{-9}
e) 9.82×10^{-1}	0.1	10.52×10^{-3}

2. Calcule el peso equivalente-gramo de cada uno de los compuestos siguientes:

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
a) HCl	HClO ₄	HNO ₃
b) Ba(OH) ₂	H ₂ SO ₃	Mg(OH) ₂
c) NH ₃	KOH	NaHSO ₄

3. ¿Cuántos equivalentes se encuentran presentes en cada una de las muestras siguientes?

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
a) 8.1 g HBr	100 g H ₂ SO ₄	32.7 g HNO ₃
b) 0.63 g HNO ₃	100 g HNO ₃	18.25 g HCl
c) 4.9 g H ₂ SO ₄	0.125 g Mg(OH) ₂	8 g NaOH
d) 0.128 g HI	34 g NH ₃	490 g H ₂ SO ₄

4. ¿Cuántos equivalentes de ácido se encuentran presentes en cada una de las soluciones siguientes? Anótese cuidadosamente la unidad de concentración para cada una de ellas.

Grupo 1

- a) 500 ml HCl 0.5N
 b) 50 ml de ácido acético 1.2N
 c) 100 ml H₂SO₄ 0.1M

Grupo 2

- 100 ml HCl 0.7M
 400 ml H₂SO₄ 0.1M
 35 ml HNO₃ 0.112N

Grupo 3

- 150 ml H₂SO₄ 0.5M
 150 ml H₂SO₄ 0.5N
 150 ml HNO₃ 0.5M

5. Describa cómo prepararía cada una de las soluciones siguientes, especificando el peso (en gramos) del soluto que usaría y el tipo de matraz que seleccionaría. Suponga que todos los solutos necesarios se encuentran disponibles en forma pura.

Grupo 1

- a) 250 ml NaOH 0.25N
 b) 100 ml H₂SO₄ 0.10N
 c) 50 ml Ca(OH)₂ 0.005N

Grupo 2

- 500 ml KOH 0.125N
 1000 ml Mg(OH)₂ 0.001N
 50 ml H₂SO₄ 0.01N

Grupo 3

- 100 mol NaOH 0.3N
 250 ml H₂SO₄ 1.5N
 50 ml KOH 0.12N

6. 500 ml de una solución de hidróxido de sodio se neutralizan añadiendo 10 ml de ácido clorhídrico 12N. ¿Cuál es la normalidad de la solución de hidróxido de sodio? ¿Qué cantidad de hidróxido de sodio, en gramos, se encuentra disuelto en ella?
 7. Si una muestra de 34.76 ml de ácido clorhídrico se neutraliza por medio de 33.24 ml de hidróxido de sodio 0.103N, ¿cuál es la normalidad del ácido?
 8. Para cada sal incluida en la lista, deduzca si su solución acuosa es ácida, básica o neutra.

Grupo 1

- a) KNO₃
 b) AlBr₃
 c) Na₃PO₄
 d) NaI
 e) NaHCO₃

Grupo 2

- NaBr
 K₂HPO₄
 FeCl₃
 K₂CO₃
 KCl

Grupo 3

- Na₂HPO₄
 NaNO₃
 NH₄Br
 Na₃BO₃
 KI

9. ¿Cuál es el pH, a temperatura ambiente, de una solución de formato de sodio 0.1M?
 10. ¿Cuál es el pH a temperatura ambiente de una solución de formato de sodio 0.2M y ácido fórmico 0.1M? ¿Estará esa solución amortiguada? Explíquelo.
 11. El producto de solubilidad del sulfato de bario, a temperatura ambiente, es 1.1×10^{-10} . Calcule la solubilidad del sulfato de bario en agua pura, en una solución de nitrato de bario 0.01M y en una solución de sulfato de potasio 0.001M.
 12. Suponga que tiene una solución 0.1M en ion cloruro y 0.1M en ion bromuro. Si se agrega una solución de nitrato de plata, ¿cuál de los dos iones precipitará primero y por qué?
 13. En la titulación del ácido acético con hidróxido de sodio, ¿qué sal se formará? ¿Será el pH de la solución 7, en el punto de equivalencia? Explique. ¿Qué indicador, el anaranjado de metilo o la fenolftaleína, es el más apropiado para detectar el punto de equivalencia de una titulación de este tipo? ¿Por qué?