

Polinomios aproximados para el cálculo de pH en disolución acuosa

©Alejandro Gutiérrez S.
FQ-UNAM

El cálculo de pH de equilibrio en disoluciones acuosas es rutinario en muchos laboratorios de análisis. En una gran variedad de análisis químicos el pH de la matriz en la cual se encuentra el analito es crítico para obtener resultados correctos.

El método de los polinomios aproximados o reducidos consiste en realizar aproximaciones coherentes a través de conocimientos del equilibrio químico a polinomios de tercer o mayor grado para obtener ecuaciones más sencillas de utilizar. Bajo muchas de las condiciones experimentales utilizadas en diversos laboratorios, las ecuaciones reducidas (aproximadas para reducir el grado de los polinomios) presentan una diferencia en $[H^+]$ menor al 5% comparado con el método exacto (Tratamiento Sistemático del Equilibrio).

α es el grado de disociación de un ácido.

$$\alpha^2 + (K_a/C_0)\alpha - (K_a/C_0) = 0$$

β es el grado de hidrólisis de una base

$$\beta^2 + [K_w/(K_a C_0)]\beta - [K_w/(K_a C_0)] = 0$$

Ácidos		
*Fuerte	Fuerza media	Débil
% $\alpha > 90\%$	10% < % $\alpha < 90\%$	% $\alpha < 10\%$
$\frac{K_a}{C_0} > 10$	$10^{-2} < \frac{K_a}{C_0} < 10$	$10^{-2} > \frac{K_a}{C_0}$
$pH = -\log(C_0)$	$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C_0 = 0$	$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log(C_0)$

*Para ácidos fuertes o nivelados como el HCl, HNO_3 y HI no se reporta un valor experimental de K_a en agua debido a que la concentración de la especie molecular es indetectable, pero se puede estimar su valor con base en cálculos termodinámicos, encontrando valores de $K_a > 1$

Bases		
**Fuerte	Fuerza media	Débil
% $\beta > 90\%$	10% < % $\beta < 90\%$	% $\beta < 10\%$
$K_a C_0 < 10^{-15}$	$10^{-15} < K_a C_0 < 10^{-12}$	$K_a C_0 > 10^{-12}$
$pH = 14 + \log(C_0)$	$[H^+]^2 - \frac{K_w}{C_0}[H^+] - \frac{K_w K_a}{C_0} = 0$	$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log(C_0)$

**Para bases fuertes o niveladas como $R-NH_2^-$ y $R'-O^-$ (R' -alquil) no se reporta un valor experimental de K_a en agua debido a que la concentración de la base es indetectable, pero se puede estimar su valor con base en cálculos termodinámicos, encontrando valores de $K_a < 10^{-14}$

†,††Anfolitos
$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$

†Ejemplo para un ácido diprótico donde solo hay un anfolito en el sistema. A partir de un sistema triprótico se seleccionan los $pK_{a,i}$ donde participa el anfolito en cuestión.

††La ecuación aproximada presentada es válida generalmente para $C_{anfolito} \approx [anfolito]$ y $*K_a \ll C_{anfolito}$, $*K_a$ de mayor valor para el sistema donde participa el anfolito.

+Par conjugado
$pH = pK_a + \log \frac{C_{base}}{C_{ácido}}$

+Ecuación conocida también como de Henderson-Hasselbach, permite el cálculo de pH de disoluciones amortiguadoras. Se aplica para mezclas sencillas.

1. Ionic Equilibria in Analytical Chemistry, Jean-Louis Burgot, Springer (2012)
2. Quantitative Chemical Analysis, Daniel Harris, W. H. Freeman and Company (2007)
3. Acid-Base Diagrams, Heike Kahlert & Fritz Scholz, Springer (2013)