

Práctica 3

DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES POR VALORACIÓN PH-MÉTRICA

1. Objetivo

Aprendizaje de las técnicas de valoración ácido-base y aplicación de los conceptos de equilibrio termodinámico en disoluciones de ácidos y bases fuertes y/o débiles.

Se compararán la metodologías de determinación de punto final por pH-metría y mediante indicadores, en valoraciones de ácidos y bases de distinto carácter. Se utilizará carbonato sódico (una base diprótica) como patrón primario para estandarizar una disolución de HCl y se realizará finalmente una valoración de una disolución problema de naturaleza básica inicialmente desconocida.

Una de las propiedades más importantes de una disolución acuosa es su concentración en ion hidrógeno (H^+ o H_3O^+), que en general se expresa en términos del $pH = -\log[H^+]$ (no debemos olvidar que una definición rigurosa del pH debe hacerse en términos de actividades en lugar de concentraciones, tal y como se explica en el apéndice de este guión). El ion H^+ ejerce un gran efecto sobre la solubilidad de muchas especies inorgánicas y orgánicas, sobre la naturaleza de especies y complejos iónicos presentes en una disolución, y sobre la velocidad de muchas reacciones químicas llevadas a cabo en este medio. En general, la alteración artificial del pH de cualquier ecosistema (por lluvia ácida, o vertido de contaminantes, por ejemplo) es altamente perjudicial para los seres vivos que lo habitan. De hecho, la gran mayoría de los medios biológicos contienen reguladores de pH (tampones) en su composición.

2. Fundamento

El **análisis volumétrico** consiste en la determinación del volumen de una disolución conocida (disolución patrón de valorante) que reacciona con otra disolución de la sustancia a analizar (analito). El análisis volumétrico se puede realizar con numerosas reacciones químicas, que se pueden agrupar en varios tipos principales: reacciones de **neutralización** (o ácido-base, como la que nos ocupa), de **oxidación-reducción**, de **precipitación** y de **formación de complejos** (ver práctica 2).

El método de valoración se basa en la adición de una cantidad de disolución patrón que sea estequiométricamente equivalente a la sustancia objeto de la determinación, con la cual reacciona: esta condición se alcanza en el **punto de equivalencia**. Por ejemplo, en el caso genérico $aX + bY \leftrightarrow cZ$, cada mol de analito X en la disolución reaccionará con b/a moles del valorante Y. El **punto final** en la valoración corresponde a la variación de alguna propiedad física del sistema que se utiliza para detectar el término de la valoración. Entre las propiedades más habituales de punto final se encuentran el seguimiento del pH de la disolución con un pH-metro, el cambio de color debido al exceso de algún reactivo o a algún indicador (detectable bien a simple vista o con un espectrofotómetro), el enturbiamiento de la disolución por la formación de una fase insoluble (y consecuente aumento de la dispersión de luz, por ejemplo) o cambios en la conductividad eléctrica de la disolución.

Valoración ácido-base

Cuando se desea determinar la concentración de un ácido o una base en una disolución, éstos se hacen reaccionar con una base o un ácido patrón, respectivamente, cuya concentración es conocida con precisión (es decir, con una incertidumbre menor al error asociado al método de valoración). **En el punto de equivalencia se produce un cambio brusco del pH**, que se puede determinar empleando un indicador, o bien un pH-metro, como se explica abajo en más detalle. Cuando la reacción se produce entre un ácido o una base fuertes, el pH correspondiente al punto de equivalencia será 7. Si un ácido débil se valora con una base fuerte, el pH del punto de equivalencia es mayor que 7 (hidrólisis del anión conjugado del ácido, que actuará como una base débil, aunque tanto más fuerte cuanto más débil sea el ácido). Por el contrario, si una base débil se valora con un ácido fuerte, el pH del punto de equivalencia es menor que 7 (hidrólisis del catión conjugado de la base, que actuará como un ácido débil, aunque tanto más fuerte cuanto más débil sea la base).

En el apéndice de éste guión aparecen resumidas las principales expresiones para el cálculo del pH en disoluciones de ácidos y bases fuertes y débiles, así como a lo largo de una valoración típica. El apéndice incluye, en particular, el caso de ácidos y bases dipróticos.

Determinación del punto final con un indicador

Un indicador ácido-base es, en general, un ácido débil o una base débil que presenta colores diferentes en su forma disociada y sin disociar. Los indicadores tienen un carácter más débil como ácido o como base que aquéllos que intervienen en la valoración, de modo que no reaccionan eficientemente con el agente valorante ni con el analito valorado hasta que el proceso de neutralización ha concluido. Una vez que se alcanza el punto de equivalencia, el indicador reacciona con el valorante en exceso alterando alguna propiedad física, en general el color, de la disolución. El punto final de la valoración debe ser el primer cambio neto de color detectable que permanezca durante al menos unos 30 segundos. Es posible determinar la diferencia entre el punto final y el punto de equivalencia mediante la **valoración de un blanco**, es decir la determinación del volumen de valorante que se debe añadir a una disolución acuosa sin el analito problema para observar el viraje del indicador. Se deben usar cantidades pequeñas de indicador para no introducir errores por consumo de reactivos.

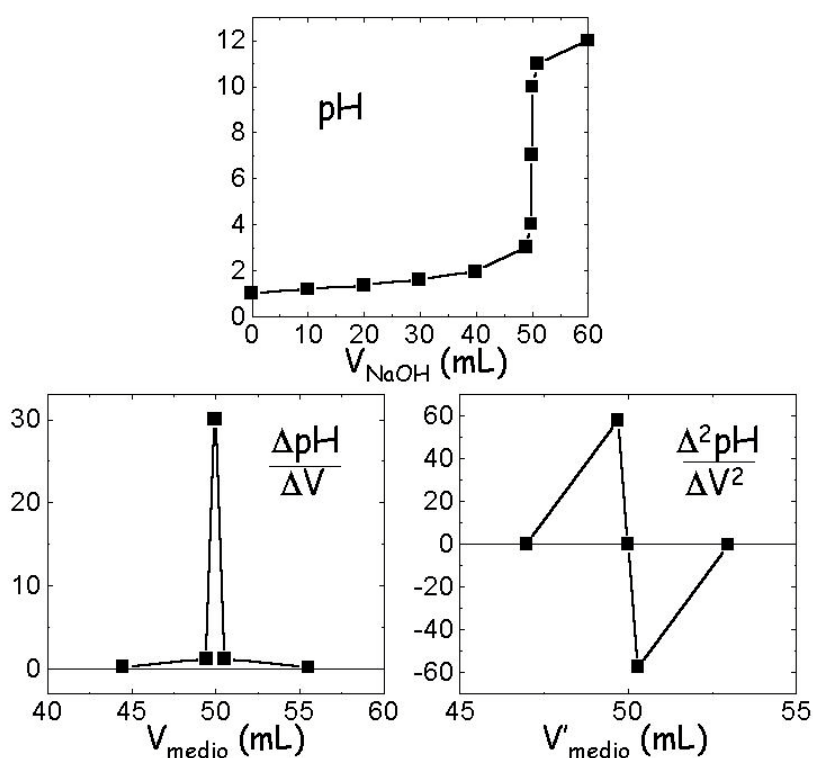
El empleo correcto de indicadores ácido-base requiere que el intervalo de viraje de color del indicador contenga el punto de equivalencia, de forma que éste y el punto final (aquél en el que se produce el cambio de color del indicador) coincidan lo más posible. Más adelante en el guión se proporcionan los colores e intervalos de viraje de varios indicadores, entre los que se encuentran los que utilizaremos en esta práctica.

Seguimiento de la curva de valoración con pH-metro

Cuando la valoración ácido-base se realiza con el pH-metro, se registran lecturas del **pH** con este instrumento **en función del volumen de valorante añadido**, y el punto final se obtiene en la representación gráfica de la primera de estas magnitudes, el pH, en función de la otra, el volumen de valorante. El punto final corresponde a la posición de mayor pendiente de la curva (casi vertical) al producirse el cambio brusco de pH que acompaña a la neutralización completa del analito (ver la figura 1).

Tabla 1 y figura 1: Valoración pH-métrica ideal de 50 mL de HCl 0.1 M con NaOH 0.1 M. Los valores de la tabla son ideales en los que se ha ignorado el error aleatorio de la valoración. Por ejemplo, el cero de la segunda derivada que proporciona el punto final de la valoración no se suele observar. En un experimento real se observará un cambio de signo de la segunda derivada. El punto final se obtiene entonces a partir del corte con el eje x resultante de la interpolación de los puntos experimentales.

pH	V_{NaOH} (ml)	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	V_{medio} (mL)	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$	V'_{medio} (mL)
1.00	0				
1.18	10.0				
1.37	20.0				
1.60	30.0				
1.95	40.0	0.12	44.50		
3.00	49.0	1.11	49.45	+0.20	47.0
4.00	49.9	30.0	49.95	+57.8	49.7
7.00	50.0	30.0	50.05	0	50.0
10.0	50.1	1.11	50.55	-57.8	50.3
11.0	51.0	0.11	55.50	-0.20	53.0
12.0	60.0				



Una forma eficiente para localizar el punto de equivalencia de la valoración consiste en representar la variación de pH por unidad de volumen, $\Delta\text{pH}/\Delta V$, frente al volumen añadido a lo largo de la valoración. La magnitud $\Delta\text{pH}/\Delta V$ representa la pendiente de la curva de valoración pH frente a V en cada punto y, de hecho, en el límite $\Delta V \rightarrow 0$ tendería a la primera derivada de dicha curva. El valor máximo (en cúspide) de $\Delta\text{pH}/\Delta V$ proporciona el punto final buscado (ver figura 1). Los valores necesarios para realizar la representación de $\Delta\text{pH}/\Delta V$ se obtienen, una vez completada la curva de valoración pH-métrica, dividiendo la diferencia entre valores contiguos de pH por la correspondiente diferencia de volúmenes. Cada punto de $\Delta\text{pH}/\Delta V$ se representa frente al valor medio del volumen para el que ha sido calculado (ver tabla 1 y figura 1).

En general es difícil localizar exactamente el punto final a partir de $\Delta\text{pH}/\Delta V$ y se hace necesario recurrir a la segunda derivada, $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2 = \Delta y/\Delta V$ (donde $y = \Delta\text{pH}/\Delta V$), que se obtiene a partir de la curva $\Delta\text{pH}/\Delta V$ de igual manera que ésta última se obtuvo a partir de la curva de pH. En el punto final, la segunda derivada estrictamente diverge pasando de $+\infty$ a $-\infty$ lo que se observa experimentalmente como un cambio de signos en el cociente de incrementos y se puede interpolar para el valor 0 (ver tabla 1 y figura 1).

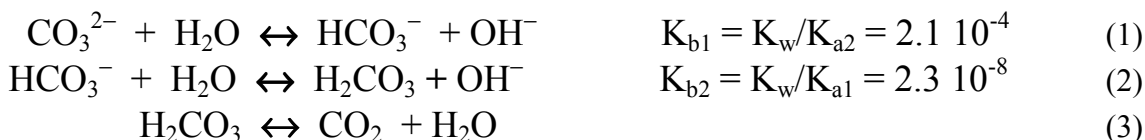
En la tabla 1 y figura 1 anteriores se ilustra un ejemplo que muestra como se realizan estos cálculos para el caso de una valoración de 50 mL de HCl 0.1 M con NaOH 0.1 M.

Patrones primarios

En una valoración volumétrica, la disolución valorante o bien debe ser un patrón primario, o bien debe ser a su vez previamente estandarizado mediante una valoración con un patrón primario. Una sustancia patrón tipo primario debe cumplir una serie de requisitos de estabilidad y pureza que permitan la preparación de disoluciones de concentración conocida con precisión. Entre otras condiciones, debe tener una pureza del 99.9% o más y ser estable al calor y al vacío (ya que en general debe secarse para eliminar trazas de agua), no ser higroscópicas y ser estables en disolución.

Valoración de un ácido fuerte con carbonato sódico

Los ácidos se estandarizan frecuentemente a partir de una valoración con carbonato sódico como patrón primario. El carbonato sódico es una base diprótica que se hidroliza en dos etapas:



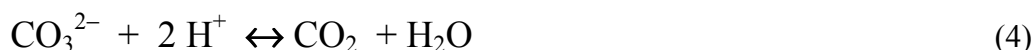
Las constantes K_{a1} , K_{a2} se refieren a las constantes de hidrólisis del hipotético H_2CO_3 ; HCO_3^- es el ácido conjugado del CO_3^{2-} y H_2CO_3 lo es del HCO_3^- . El ácido carbónico H_2CO_3 no es una especie estable y se descompone para formar CO_2 en la disolución.

El carbonato sódico puede valorarse para dar dos puntos finales correspondientes a las adiciones escalonadas de protones según las reacciones (1) y (2). Un primer punto final alrededor de pH 8.3 corresponde a la conversión del carbonato en hidrógeno carbonato

(reacción (1)); el **segundo punto final, alrededor de pH 3.8**, correspondería a la formación de ácido carbónico H_2CO_3 ($\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$). **En la estandarización de ácidos se utiliza este último punto final ya que va acompañado por una mayor variación de pH y proporciona, por tanto, una mayor sensibilidad a la valoración.**

Aunque no lo haremos en esta práctica (por falta de tiempo), se puede conseguir que el segundo punto final sea todavía más pronunciado realizando la **valoración por retroceso** tras neutralizar todo el carbonato sódico con un exceso de HCl. En este caso, se añade HCl en exceso superando el segundo punto final y a continuación se hierve suavemente la disolución para eliminar el ácido carbónico en forma de vapor de CO_2 . Finalmente se valora el exceso de HCl con una base fuerte previamente estandarizada.

Toda valoración ácido-base debe comenzar, si es posible, con una **estimación del volumen de valorante necesario para realizar la neutralización** del analito (ácido o básico) de la muestra. Si la estequiometría de la valoración es conocida, la estimación es inmediata. En el caso de la valoración de carbonato con un ácido fuerte monoprótico como el HCl la reacción global de la valoración es:



Se necesitan por tanto 2 moles de ácido por cada mol de carbonato en la disolución. Por tanto, el volumen de ácido necesario para la valoración hasta el segundo punto final vendrá dada por:

$$V_{\text{ácido}} \cdot M_{\text{ácido}} = 2 \cdot V_{\text{carbonato}} \cdot M_{\text{carbonato}} \quad (5)$$

En la V son volúmenes y M son las molaridades del ácido y el carbonato sódico, respectivamente.

3. Aparatos y material

Balanza analítica	Balanza granatario
pH-metro	Probeta 50 mL
Bureta con soporte	Mechero, rejilla y trípode
3 matraces aforados de 250 mL	2 vasos de precipitado de 250 mL
2 vasos de precipitado de 100 mL	

4. Reactivos

Ácido clorhídrico concentrado	Carbonato sódico
Verde de bromocresol	Rojo de metilo
Fenolftaleína	

Puntos de viraje de los indicadores ácido-base utilizados

Indicador	pH de viraje	Color ácido	Color básico
Verde de bromocresol	3.8-5.4	amarillo	azul
Rojo de metilo	4.2-6.3	rojo	amarillo
Fenolftaleína	8.2-9.8	incolore	rosa

5. Procedimiento experimental

5.1 Preparación de reactivos

- a) **Disolución de Na_2CO_3** : Prepare 250 mL de disolución del patrón primario carbonato sódico **0.08 M**. Calcule la masa de sólido que necesite y pese en una balanza analítica (precisión 0.1 mg) una cantidad de carbonato aproximadamente igual al valor calculado. Prepare la disolución en un matraz aforado y calcule finalmente su concentración exacta a partir del peso del reactivo utilizado.
- b) **Disolución de HCl**: preparar 250 mL de HCl **aproximadamente 0.2 M** a partir de ácido clorhídrico concentrado. Antes de empezar la preparación calcule el volumen de HCl concentrado necesario para preparar la disolución. No es necesario medir los volúmenes de ácido o de agua de forma exacta, ya que esta disolución se va a estandarizar con el carbonato (patrón primario). No obstante, utilice una pipeta adecuada para traspasar el ácido concentrado al matraz aforado de 250 mL. **Realice esta operación en la campana extractora usando guantes de protección**. Enrase finalmente el matraz con agua destilada.

5.2 Estandarización de la disolución de HCl

- a) Calibrado del pH-metro: seguir el manual de instrucciones del aparato para su calibración con tampones patrón de pH 7 y pH 4.

El electrodo del pH-metro se deteriora si se roza o si queda expuesto al aire y debe permanecer sumergido en agua destilada cuando el aparato no se utilice.

- b) Lavado y llenado de la bureta: con la llave de la bureta cerrada, llenar la bureta con HCl. Abrir la llave hasta vaciar la bureta y desechar el HCl utilizado. Volver a llenar la bureta (con la llave cerrada) por encima del comienzo de la escala graduada. Enrasar al cero de la escala abriendo la llave suavemente. Asegurarse de que la punta terminal de la bureta queda llena de ácido, sin burbujas de aire.

- c) Pasar 50 mL de carbonato sódico a un vaso de precipitados de 250 mL y añadir unas gotas de indicador fenolftaleína. Introducir el electrodo y el sensor de temperatura del pH-metro en la disolución con cuidado de no rozarlos con el fondo o las paredes del vaso. Tomar el valor del pH de la disolución de carbonato.

- d) Comenzaremos la valoración tomando valores del pH tras adiciones de 1 o 2 mL de HCl hasta las inmediaciones del volumen estimado para el primer punto final. Se agitará en círculos la disolución a la vez que se añade el ácido, con cuidado **de no rozar el electrodo del pH-metro con el vaso**. **Al acercarnos al primer punto final (unos mL antes), las adiciones de ácido se harán gota a gota**, anotando el pH cada pocas décimas de mL hasta el punto de cambio del color de rosa a incoloro de la fenolftaleína (colocar una hoja de papel blanco bajo el vaso para visualizar mejor dicho cambio). Anotar el pH del punto final y **seguir añadiendo gota a gota y anotando el pH hasta la total desaparición del color del indicador**.

- c) Seguir añadiendo poco a poco valorante hasta haber superado completamente el primer punto final. Entonces, añadir unas gotas de indicador verde de bromocresol y continuar la valoración con nuevas adiciones de 1 o 2 mL hasta las cercanías del segundo punto final. Inicie una nueva serie de adiciones gota a gota detectando el punto final por el cambio de color azul a verde del indicador.
- d) Siga realizando medidas de pH tras adiciones de HCl pequeñas (décimas de mL) justo después de haber superado el segundo punto final y después mayores (1 mL) hasta un exceso de unos 2 ó 3 mL de ácido.

Nota: En caso de no haber medido correctamente la curva de valoración en el entorno de ambos puntos finales (por haber añadido HCl demasiado deprisa) se deberá realizar una nueva valoración.

5.3 Valoración de la disolución problema

Determinar primero con el indicador adecuado si la disolución problema es ácida o básica. A continuación, comprobar este hecho midiendo el pH de la disolución problema con el pH-metro.

Si se confirma el pH básico de la muestra problema, proceder a su valoración con HCl. Como se desconoce el volumen de valorante necesario para la neutralización, se realizará una **primera valoración rápida** con adiciones de varios mililitros cada vez, hasta la observación del punto final con un indicador adecuado.

A continuación se repite la valoración sistemática con el pH-metro midiendo la curva de valoración completa (pH frente a volumen de valorante añadido) con adiciones gota a gota en las inmediaciones del punto final hasta bien superado éste. Siga añadiendo hasta superar el punto final en 2 ó 3 mililitros.

5.4 Presentación de resultados y cálculo de concentraciones

Realizar los siguientes pasos para cada una de las valoraciones de los experimentos descritos en los apartados 5.2 y 5.3:

- 1) Presentar en una tabla y representar en gráficas separadas, los valores del pH y de sus dos primeras derivadas frente a volumen de valorante añadido. Tomar como modelo el ejemplo de la tabla 1 y figura 1 de este guión de prácticas.
Se recomienda el uso del programa Excel para el cálculo de derivadas y representación gráfica.
- 2) A partir de los resultados numéricos y gráficos obtenidos, determinar la concentración de la disolución de HCl (utilizar el segundo punto de equivalencia).
- 3) Calcular finalmente del mismo modo la concentración de la muestra problema. Discutir si la sustancia problema es una base fuerte o débil y determinar su pK.
- 4) Utilizar las expresiones del Apéndice para calcular teóricamente el pH en algunos puntos de cada una de las curvas de valoración. El cálculo teórico del pH se hace

una vez conocidas las concentraciones del ácido y la base implicadas en la valoración y utilizando éstas en las fórmulas del apéndice. Basta con calcular un punto en cada zona característica de la curva de valoración. Finalmente, incluir los valores teóricos en las tablas y gráficas del apartado 1 para su comparación con los resultados experimentales.

6. Bibliografía

D.C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo** 2ª ed., Reverte. **Capítulos 8, 9, 10, 11, 12**

Apéndice 1: Equilibrio ácido-base y cálculo del pH

A. Equilibrio de hidrólisis de ácidos y bases

La notación $[X]_0$ en los apartados A2 y A3 denota la concentración inicial de ácido o base en la disolución, esto es, la concentración (de no equilibrio) existente previamente al transcurso de las reacciones de hidrólisis y/o neutralización.

a) disolución de un **ácido fuerte** (disociación completa)



b) disolución de una **base fuerte** (disociación completa)

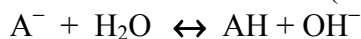


c) disolución de un **ácido débil** (disociación incompleta, constante equilibrio K_a)



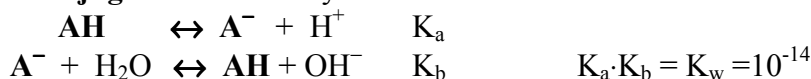
$$\text{a menudo } [\text{AH}] \sim [\text{AH}]_0 \Rightarrow [\text{H}^+] \sim \sqrt{K_a [\text{AH}]_0}$$

d) disolución de una **base débil** (disociación incompleta, constante equilibrio K_b)



$$\text{a menudo } [\text{A}^-] \sim [\text{A}^-]_0 \Rightarrow [\text{OH}^-] \sim \sqrt{K_b [\text{A}^-]_0}$$

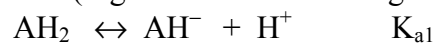
e) **pares conjugados** de ácidos y bases débiles



f) **Tampón**: disolución de pares conjugados (A^-/AH)

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log ([\text{A}^-]/[\text{AH}])$$

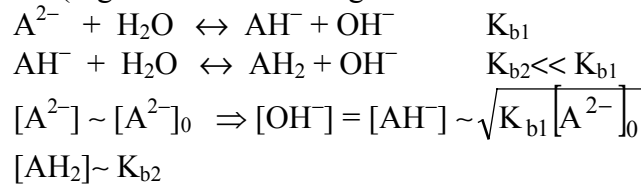
g) **ácido diprótico** (segunda disociación en general mucho más débil que la primera)



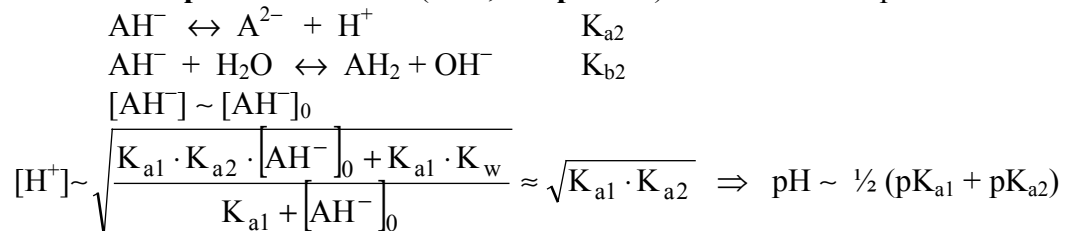
$$[\text{AH}_2] \sim [\text{AH}_2]_0 \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{AH}^-] \sim \sqrt{K_{a1} [\text{AH}_2]_0}$$

$$[\text{A}^{2-}] \sim K_{a2}$$

h) **base diprótica** (segunda hidrólisis en general mucho más débil que la primera)



i) disolución de la **especie intermedia** (AH^- , **anfiprótica**) de un sistema diprótico



j) **pares conjugados** de ácidos y bases débiles **dipróticos**

$$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w$$

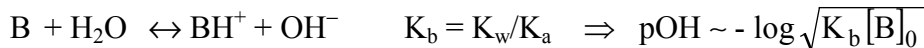
k) **Tampones** con pares conjugados de sistemas dipróticos

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log ([AH^-]/[AH_2]) = \text{p}K_{a2} + \log ([A^{2-}]/[AH^-])$$

B. Curvas de valoración ácido-base (pH vs. Volumen)

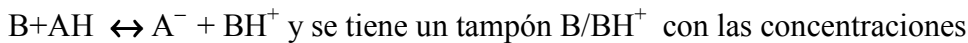
Valoración de una base débil con un ácido fuerte

1) antes de comenzar:



2) antes del punto de equivalencia, después de añadir $n(AH)$ moles de ácido.

El ácido fuerte añadido reacciona en su totalidad con el ácido:

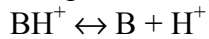


$$\text{moles: } n(B) = n(B)_0 - n(AH) \quad \text{concentración: } [B] = n(B)/V_T$$

$$\text{moles: } n(BH^+) = n(AH) \quad \text{concentración: } [BH^+] = n(BH^+)/V_T$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log ([B]/[BH^+]) \quad (K_a = K_w/K_b: BH^+ \leftrightarrow B + H^+)$$

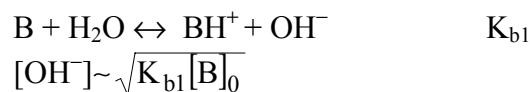
3) en el punto de equivalencia (disociación del ácido conjugado)



$$\text{a menudo } [BH^+] \sim [B]_0 \Rightarrow [H^+] \sim \sqrt{K_a [B]_0}$$

4) después del punto de equivalencia, después de añadir $n(AH)$ moles totales de ácido:

$$\text{moles: } n(H^+) = n(AH) - n(B)_0 \quad \text{concentración: } [H^+] = n(H^+)/V_T$$

Valoración de una base diprótica con un ácido fuerte**1) Antes de comenzar la valoración:****2) Antes del primer punto de equivalencia**, después de añadir $n(AH)$ moles de ácido.

El ácido fuerte añadido reacciona en su totalidad con la base: $B+H^+ \leftrightarrow BH^+$, y se tiene un tampón B/BH^+

$$\begin{aligned} \text{moles: } n(B) &= n(B)_0 - n(AH) & \text{concentración: } [B] &= n(B)/V_T \\ \text{moles: } n(BH^+) &= n(AH) & \text{concentración: } [BH^+] &= n(BH^+)/V_T \\ \Rightarrow \text{pH} &= \text{p}K_{a2} + \log([B]/[BH^+]) \end{aligned}$$

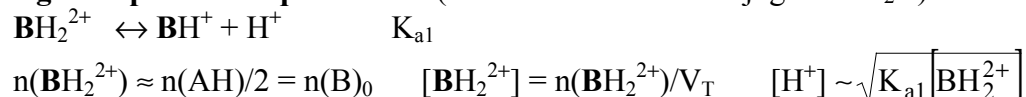
3) En el primer punto de equivalencia (especie intermedia anfiprótica BH^+)

$$\text{pH} \sim \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

4) Antes del segundo punto de equivalencia, después de añadir $n(AH)$ moles de ácido totales (desde el principio de la valoración, el número de moles de base añadidos hasta el primer punto de equivalencia lo denotaremos $n(AH)_1$).

El ácido añadido reacciona en su totalidad con la base: $BH^++H^+ \leftrightarrow BH_2^{2+}$, y se tiene un tampón BH^+/BH_2^{2+}

$$\begin{aligned} \text{moles: } n(BH^+) &= n(B)_0 - (n(AH) - n(AH)_1) & \text{concentración: } [BH^+] &= n(BH^+)/V_T \\ \text{moles: } n(BH_2^{2+}) &= n(AH) - n(AH)_1 & \text{concentración: } [BH_2^{2+}] &= n(BH_2^{2+})/V_T \\ \Rightarrow \text{pH} &= \text{p}K_{a1} + \log([BH^+]/[BH_2^{2+}]) \end{aligned}$$

5) En el segundo punto de equivalencia (hidrólisis del ácido conjugado BH_2^{2+})**6) Después del segundo punto de equivalencia**, tras añadir $n(AH)$ moles totales de ácido

$$\text{moles: } n(H^+) = n(AH) - 2 n(B)_0 \quad \text{concentración } [H^+] = n(H^+)/V_T$$

Recordemos que en todas las expresiones anteriores V_T denota el volumen total de la disolución en cada momento (disolución inicial problema más valorante añadido)

Apéndice 2: Actividad Química

El estudio del equilibrio ácido-base debe hacerse en rigor en términos de las **actividades** de las distintas especies, en lugar de sus concentraciones. Aunque hemos obviado este aspecto, por simplicidad, a lo largo de guión, conviene repasar brevemente sus implicaciones que pueden ser muy relevantes en sistemas reales, por ejemplo geoquímicos o bioquímicos, en los que la concentración de iones en disolución es elevada.

La actividad A_X de una especie química X en un estado termodinámico dado, se define a partir del llamado coeficiente de actividad, γ , una magnitud dependiente del estado de agregación y de las variables termodinámicas del sistema, como presión y temperatura, y que relaciona a aquella con la concentración: $A_X = \gamma [X]$ (ver lección 8 del libro de Harris). De manera un poco más rigurosa, las definiciones de pH y de la constante de disociación del agua, K_W , vienen dadas por:

$$\text{pH} = -\log A_{\text{H}^+} = -\log (\gamma [\text{H}^+]) = -\log [\text{H}^+] - \log \gamma \quad (\text{a1})$$

$$K_W = A_{\text{H}^+} A_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad (\text{a2})$$

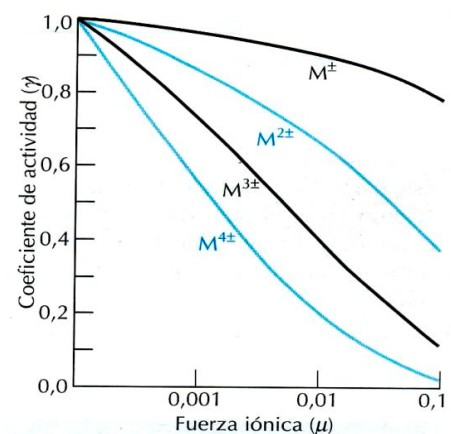
Para iones en disolución, el coeficiente de actividad depende de su carga eléctrica, de su tamaño (definido por su radio de hidratación, α , que incluye el ion más las moléculas de agua estrechamente unidas a él). El coeficiente de actividad depende además de la presencia de otros iones en la disolución, que se puede caracterizar por la llamada fuerza iónica μ :

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (\text{a3})$$

donde c_i y z_i son, respectivamente, la concentración molar y la carga de las distintas especies iónicas presentes en la disolución. El coeficiente de actividad de iones en disolución se puede calcular a partir de la **ecuación expandida de Debye-Hückel**:

$$\log \gamma = \frac{-0.509 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \alpha \sqrt{\mu} / 305} \quad (\text{en agua a } 25^\circ\text{C}) \quad (\text{a4})$$

Como se puede observar en la figura, los iones con cargas múltiples poseen en general coeficientes de actividad alejados de 1, especialmente al aumentar la fuerza iónica del medio.



En el caso particular de los iones H^+ y OH^- (radios de hidratación $\alpha \approx 900$ pm y 350 pm, respectivamente), los coeficientes de actividad son $\gamma \approx 1$ en agua pura, pero descienden a $\gamma \approx 0.8$, por ejemplo, en disolución salina de KCl 0.1 M (la disolución de la sal aumenta la fuerza iónica). Nótese, sin embargo que este valor no introduce correcciones significativas al cálculo del pH a partir de las ecuaciones (a1) y (a2)