

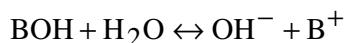
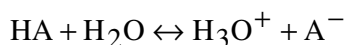
Profesor Cátedra: Sr. Ricardo Letelier
Profesor Auxiliar: Magín Torres R.

Ácido-Base

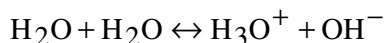
Generalidades

Los ácidos y las bases fueron reconocidos principalmente por su gusto. El Vinagre sabe ácido porque es una solución de ácido acético, igualmente para el jugo de limón (solución de ácido cítrico). Las bases saben amargas y también son llamadas *álcalis*, son resbalosas al tacto. Puesto que es recomendable que no se echen los reactivos a la boca, Svante Arrhenius propuso un primer modelo de ácidos y bases a partir de experimentos con diversos electrolitos. Arrhenius propuso que los ácidos producen iones hidrógeno en solución acuosa y que las bases producen iones hidroxilos en solución acuosa. Un modelo más generalizado de ácido-base, fue propuesto por Johannes Brønsted y Thomas Lowry, acá el ácido da protones y la base acepta protones.

Entonces para las reacciones:



La primera corresponde a la disociación de un ácido, mientras que la segunda corresponde a la disociación de una base. En la disociación del Agua:



se liberan iones hidrógenos (que al hidratarse con el agua del disolvente forman iones hidronios $[\text{H}_3\text{O}]^+$) y iones hidroxilos, por esto se dice que el agua se comporta como ácido y como base, es decir es un *anfótero o anfólito*.

A la vez se observan que las reacciones poseen una constante de equilibrio. Es decir:

$$\text{Para disociación de ácidos } k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\text{Para disociación de bases } k_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{B}^+]}{[\text{BOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\text{Para disociación del Agua } k_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Generalmente se considera a la concentración del agua como 1.

La debilidad o fortaleza de un ácido se puede ver por la concentración de ácido al final de la disociación. Los ácidos fuertes se disocian completamente, es decir la concentración del ácido al final de la disociación es nula, existiendo sólo iones en disolución.

Propiedad	Ácido Fuerte	Ácido Débil
Constante de equilibrio	Muy grande (se asume infinita)	Pequeña
Posición en el equilibrio	Derecha	Izquierda
Concentración de hidroxilo en el equilibrio	Similar a la concentración del ácido inicialmente	Mucho menor que la concentración de ácido al inicio

Los ácidos fuertes más comunes son el ácido Sulfúrico (H_2SO_4), el ácido Clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO_3).

Los ácidos se pueden clasificar en ácidos monopróticos (se disocian en un paso) y los ácidos polipróticos (se disocian en mas pasos).

La forma más común de representar la acidez o basicidad de una solución es mediante la escala de pH. El pH se define como el negativo del logaritmo de la concentración de iones hidronios, es decir: $\text{pH} = -\log\left([\text{H}_3\text{O}^+]\right)$.

La escala de pH varía entre 1 y 14, siendo el carácter ácido entre 1 y 6, y carácter básico entre 8 y 14. $\text{pH}=7$ corresponde al agua. De acá se desprende que la constante de equilibrio para la disociación del agua corresponde a 10^{-14} (recuerden que éstas constantes de equilibrio corresponden a una cierta temperatura, si se desean calcular a otras temperaturas, se debe usar la ecuación de Van't Hoff).

La estrategia para resolver los problemas de ácido base se fija en encontrar la concentración de iones hidroxilos para así encontrar el pH de la solución.

Estrategia:

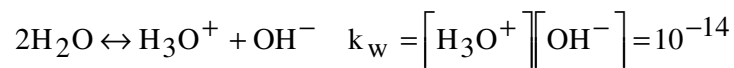
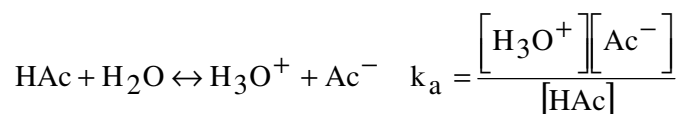
- Calcular concentraciones iniciales

- Escribir las reacciones de disociación con sus respectivas constantes de equilibrio (recuerden que para una base o ácido fuerte no se considera).
- Escribir la disociación del agua, con su respectiva constante de equilibrio.
- Realizar un balance de masas (concentraciones) por especies. Es decir consideramos a toda la familia, iones y moléculas neutras. Si hacemos un balance de masas de amonio, debemos considerar NH_4^+ , NH_3 , NH_2^- , NH^{2-} , si es que éstas especies se encuentran en solución.
- Realizar un balance de cargas (cationes vs. aniones en concentración)
- Ya con las ecuaciones, despejarlas de tal modo que se pueda calcular la concentración de iones hidronios.
- Calcular el pH de la solución, esto es $\text{pH} = -\log\left([\text{H}_3\text{O}^+]\right)$.

Reacción Estándar: Disociación de un ácido monoprótico débil.

Supongamos que queremos encontrar el pH de una solución a una concentración “C” Molar de ácido acético (CH_3COOH). Para mayor comodidad lo escribiremos como HAc.

- Concentraciones iniciales (Molar)
 $[\text{HAc}] = C$
- Reacciones de disociación: Como HAc es un ácido débil tiene constante de acidez



- Balance de Masas
 $C = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$
 Noten que esto significa que los 0.1 M se reparten en el ión acetato (producto de la disociación) y el ácido acético que todavía no ha sido disociado.
- Balance de Cargas (con concentraciones).
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-]$
- Despeje de ecuaciones

- Despejo $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ de la ecuación de disociación del agua.
- Reemplazo la ec. de balance de masas en la expresión de constante de acidez del ácido acético:

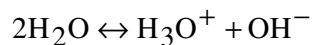
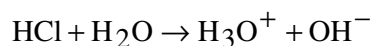
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{C - [\text{Ac}^-]} \rightarrow [\text{Ac}^-] = \frac{K_a \cdot C}{C + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$
- Reemplazo todo en ecuación de Balance de Cargas

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_a \cdot C}{C + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$
- Despejo $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y calculo el pH.

Reacción Estándar: Disociación de un ácido monoprótico fuerte.

Supongamos que queremos encontrar el pH de una solución a una concentración “C” Molar de ácido Clorhídrico (HCl). Siguiendo los mismos pasos anteriores:

- Reacciones:



Notemos que al ser un ácido fuerte, su constante de equilibrio no se considera al ser muy grande.

- Balance de Masas

$$C = [\text{HCl}] + [\text{Cl}^-]$$

Puesto que todo el ácido se disocia, la única especie que encontraremos en disolución serán los aniones Cloro. Por lo tanto

$$C = [\text{Cl}^-]$$

- Balance de Cargas

$$[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- Despeje de ecuaciones...

$$\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] = \frac{k_w}{\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]} + C$$

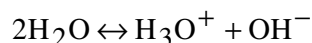
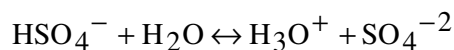
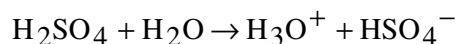
- Despejo $\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]$ y calculo el pH.

Se obtienen resultados análogos para otros ácidos monopróticos fuertes como el ácido nítrico (HNO_3).

Reacción estándar: Disociación de un ácido poliprótico.

Supongamos que tenemos una solución a cierta concentración 'C' Molar, de ácido sulfúrico y agua. Entonces, el pH de ésta solución será.

- Reacciones



Éstas corresponden a cada disociación del ácido. En la primera reacción, la constante de acidez es muy grande (no se considera), mientras que en la segunda

y tercera poseen constante de equilibrio (acidez $k_a = \frac{\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] \left[\text{SO}_4^{2-} \right]}{\left[\text{HSO}_4^- \right]}$ y del

agua k_w).

- Balance de Masas:

$$C = \left[\text{HSO}_4^- \right] + \left[\text{SO}_4^{2-} \right]$$

No se considera la concentración de ácido sulfúrico (H_2SO_4), puesto que al ser un ácido fuerte se disocia completamente, no así el ión bisulfato HSO_4^- , el cual tiene carácter de ácido débil (éste criterio es general para todos los ácidos polipróticos fuertes).

- Balance de cargas: Ojo que acá amplificamos la concentración del ión por la carga del anión.

$$\left[\text{HSO}_4^- \right] + 2 \cdot \left[\text{SO}_4^{2-} \right] + \left[\text{OH}^- \right] = \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]$$

- Reduciendo las ecuaciones:

$$C + [\text{SO}_4^{-2}] + \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

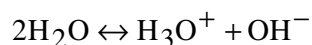
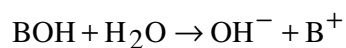
$$C + \frac{k_a \cdot C}{[\text{H}_3\text{O}^+] + k_a} + \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- Despejo $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y calculo el pH.

Reacción Estándar: Base fuerte

Sea BOH una base fuerte disuelta en agua, de modo que esté a una concentración C. El pH de la solución será:

- Reacciones



Ojo que acá la base recibe protones (proceso análogo, pero inverso al del ácido)

No existe constante de equilibrio, puesto que es una base fuerte.

- Balance de Masas

$$[\text{B}^+] = C$$

- Balance de Cargas

$$[\text{B}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

- Despeje de ecuaciones

$$C + [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

- Despejo $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y calculo el pH.

Otras formas de calcular el pH

Por ejemplo, si queremos calcular el pH de cierta solución... Supongamos de HClO (ácido hipocloroso). Éste es un ácido débil, suponiendo que la concentración de éste ácido en la solución es baja y dada la constante de acidez a una cierta temperatura, entonces:

Concentración inicial:

$$[\text{HClO}] = C$$

$$[\text{ClO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0$$

Concentración en el equilibrio:

$$[\text{HClO}] = C - x$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{ClO}^-] = x$$

Por lo que la constante de equilibrio es $k_a = \frac{x \cdot x}{C - x}$, podemos decir que $C - x \approx$

C . Despejamos $x = \sqrt{k_a \cdot C}$. Si en porcentaje, x es mayor que el 5% entonces éste método no funciona (si se dan cuenta, sirve sólo para concentraciones muy bajas).

Entonces el pH de la solución se calcula como $-\log(x)$.

Soluciones con diversas concentraciones de ácidos y bases

Suponga un vaso de precipitado, en el cual se agrega: HCl (ácido fuerte C_1, V_1), H_2SO_4 (C_2, V_2), NH_3 (C_3, V_3) y se disuelven en agua. El amoníaco es también un anfótero, pero para éste caso lo consideraremos como base débil.

- Cálculo de concentraciones iniciales

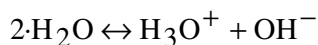
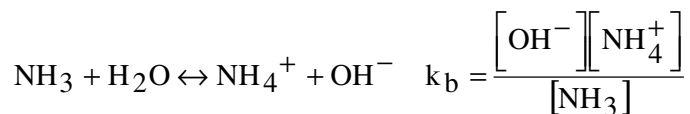
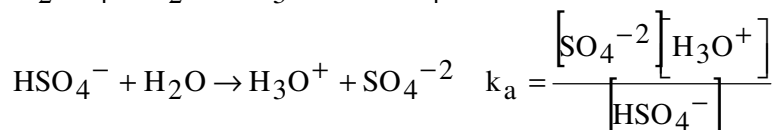
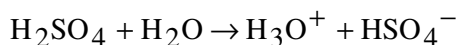
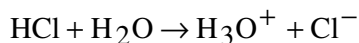
Sea V , volumen total = $V_1 + V_2 + V_3$

$$[\text{HCl}] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V} = C_1'$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V} = C_2'$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_3 \cdot V_3}{V} = C_3'$$

- Reacciones



- Balance de masas

$$C_1' = [\text{Cl}^-]$$

$$C_2' = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$C_3' = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

- Balance de Cargas

$$[\text{Cl}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+]$$

- Despeje de ecuaciones

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{k_b \cdot \frac{C_3 V_3}{V}}{[\text{OH}^-] + k_b} = \frac{k_b \cdot \frac{C_3 V_3}{V}}{\frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + k_b}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{k_a \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + k_a}$$

$$\frac{C_1 \cdot V_1}{V} + \frac{C_2 \cdot V_2}{V} + \frac{k_a \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + k_a} + \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{k_b \cdot \frac{C_3 V_3}{V}}{\frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + k_b}$$

- Despejamos $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y calculamos el pH de la solución.

Esto se utiliza en el proceso de titulación o valoración, el cual nos puede entregar el pH de una solución dadas las concentraciones iniciales y finales del ácido.

El proceso consiste en una bureta llenada a cierto Volumen con un ácido. Bajo ésta se coloca un vaso de precipitado con una base (volumen y concentración conocidas) y una solución indicadora de pH (azul de bromotimol, rosado de

fenolftaleína, anaranjado de metilo, etc). Se abre la llave de la bureta y comienza a gotear el líquido. La llave se corta cuando en el vaso de precipitado no se observa color alguno $\text{pH} = 7$. Se anota el volumen final, y con esto se calculan las concentraciones y el pH inicial de la solución.

Propiedades ácido – base de sales

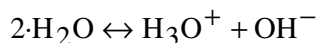
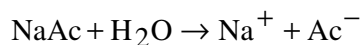
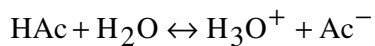
Tabla resumen

Tipo de Sal	Ejemplos	pH
Catión de base fuerte, anión de ácido Fuerte.	KCl, NaCl, KNO_3 , NaCl	Neutro
Catión de base fuerte, anión de ácido débil.	NaCH_3COO , KCN	Básico
Catión de base débil, anión de ácido fuerte.	NH_4Cl , NH_4NO_3	Ácido
Catión de base débil, anión de ácido débil.	NH_4CN , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	Ácido si $K_a > K_b$, básico si $K_b > K_a$
Catión metálico, anión de ácido fuerte.	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3	Ácido

Soluciones Buffer o Tampones

Una solución buffer es aquella que no cambia su pH, dado que se agreguen tanto iones hidronios o hidroxilos en la disolución. Esto se logra sólo en ácidos débiles con concentraciones altas, adicionando su sal conjugada ($\text{NaF} + \text{HF}$, $\text{HAc} + \text{NaAc}$). Un ejemplo claro de una solución buffer es la sangre.

Supongamos un vaso de precipitado con ácido acético (HAc) de una concentración C_{HAc} (Molar) y a ésta disolución se le agrega una sal de Acetato Concentración C_{NaAc} (NaAc: acetato de sodio).



Recuerden que en la clase auxiliar de sólidos, vimos que las sales se disolvían completamente en agua. En el caso que tuviéramos mayor cantidad de NaCl disuelta, cosa de tener una solución supersaturada, existiría una constante de producto de solubilidad llamada K_{ps} .

Los balances de masa de especies son:

$$C_{\text{HAc}} + C_{\text{NaAc}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

$$C_{\text{NaAc}} = [\text{Na}^+]$$

Acá consideramos en el balance de masas de acetatos, la concentración inicial de Ácido acético y la de sal de acetato, recuerden que es un balance de masas por especies.

- Balance de cargas

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-]$$

- Despeje de ecuaciones

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + C_{\text{NaAc}} = \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{(C_{\text{HAc}} + C_{\text{NaAc}})k_a}{k_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Ahora. ¿Qué pasa si agregamos ácido clorhídrico a una cierta concentración C ?
El pH de la solución no debería cambiar mucho.

$$\text{Balance de masas de Cloro: } C_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-]$$

$$\text{El nuevo balance de cargas será: } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Por lo que la ecuación final...

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + (C_{\text{NaAc}} - C_{\text{HCl}}) = \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{(C_{\text{HAc}} + C_{\text{NaAc}})k_a}{k_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Al resolver con maple, suponiendo una concentración de HAc de 0.01 M, y de NaAc de 0.01 M ($K_a = 1.77 \times 10^{-5}$). Se tiene que para el primer caso (sin HCl) el pH es de 4.75, mientras que al agregar una solución al .001 M de HCl el nuevo pH es de 4.67. Es decir,

no varía mucho... Por supuesto a mayores concentraciones de las especies que forman el buffer, mayor resistencia tendrá el tampón... Pero a soluciones muy concentradas (sobre 1 M), entran en juego otros conceptos que los verán en cursos posteriores. (Coeficientes de actividad).

Otra forma de ver soluciones buffers

$$\text{Sea } K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]}, \text{ despejando } [H_3O^+], \text{ se tiene } [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot [HAc]}{[Ac^-]},$$

aplicando logaritmo a ambos lados de la ecuación se tiene:

$$-\log([H_3O^+]) = \text{pH} = -\log(K_a) - \log\left(\frac{[HAc]}{[Ac^-]}\right)$$