

EQUILIBRIOS SIMPLES ÁCIDO BASE

Elaborado por:

Luis Manuel Gonzalez Rodriguez

Silvia Citlalli Gama González

Revisado por:

Mario Alfredo García Carrillo

PE201324 Apoyo a la titulación y formación terminal desde la investigación
formativa y docencia en química analítica

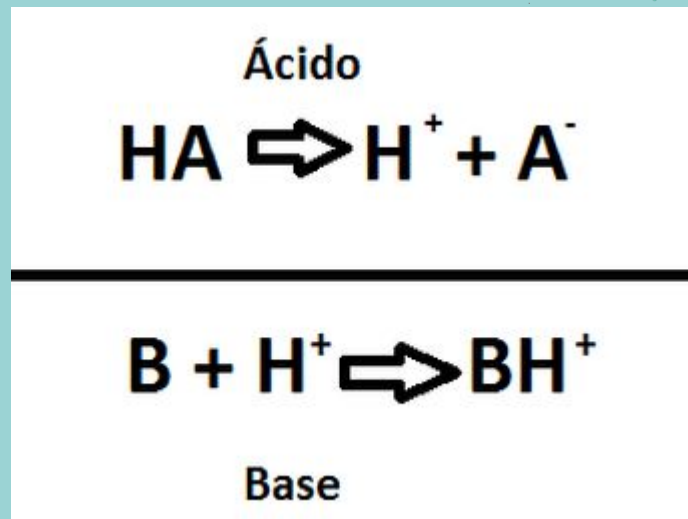


Modelo de Bronsted-Lowry

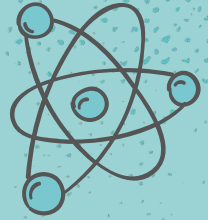
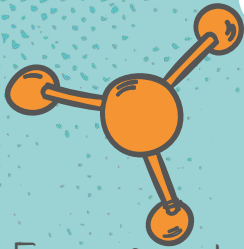
Un ácido de Brønsted-Lowry es cualquier especie capaz de donar un protón, H^+ .

Una base de Brønsted-Lowry es cualquier especie capaz de aceptar un protón, lo que requiere un par solitario de electrones para enlazarse a H^+ .

El agua es una sustancia anfótera, ya que puede actuar como un ácido de Brønsted-Lowry y como una base de Brønsted-Lowry.



Concepto de ácidos y bases en disolución acuosa.



En una solución acuosa, los ácidos y bases se comportan de la siguiente manera:

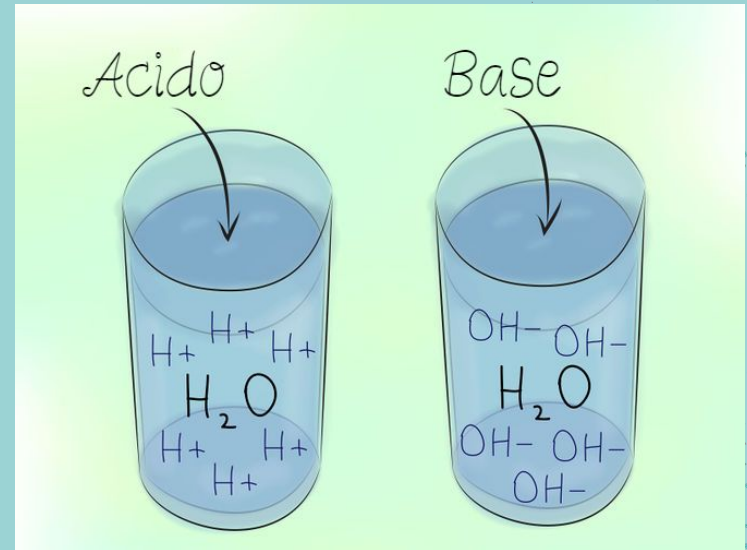
Ácidos

Liberan iones de hidrógeno (H^+) a la solución. Por ejemplo, el ácido acético (CH_3COOH).



Bases

Liberan iones hidroxilo (OH^-) a la solución. Por ejemplo, el acetato de sodio ($NaOH$).



Par ácido-base.



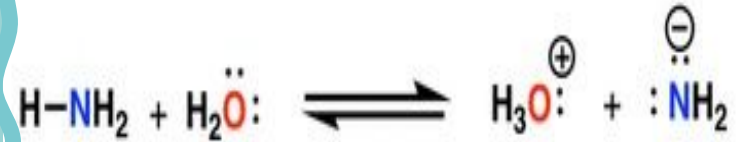
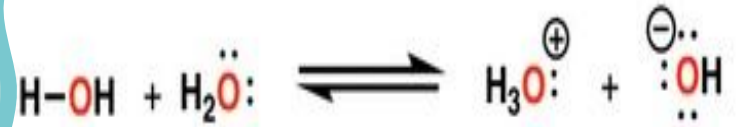
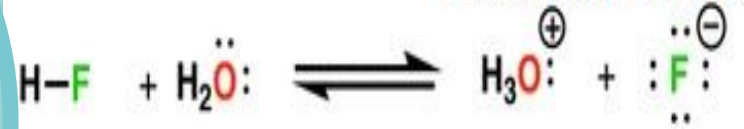
En la definición de ácidos y bases de Brønsted-Lowry, un par conjugado ácido-base consiste en dos sustancias que solo se diferencian por la presencia de un protón (H^+). Un ácido conjugado se forma cuando se agrega un protón a una base, y una base conjugada se forma cuando se quita un protón de un ácido.

PE201324 Apoyo a la titulación y formación terminal desde la investigación formativa y docencia en química analítica



Ácido
conjugado

Base
conjugada

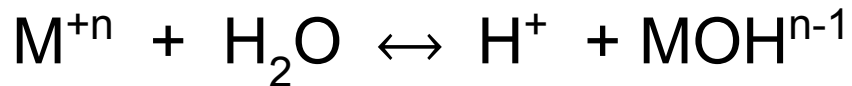


II Clasificación de ácidos: Con base en el tipo de interacción con el disolvente

SOLVOÁCIDOS: Proporcionan la partícula ácida del disolvente.

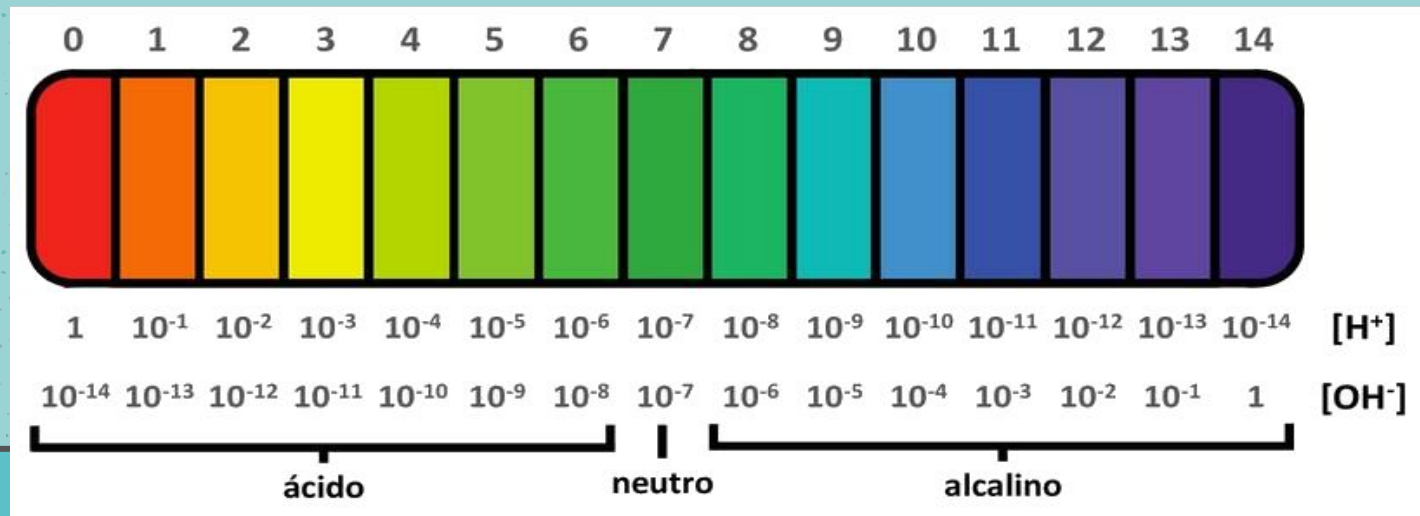


NO-SOLVOÁCIDOS: Generan la partícula ácida del disolvente.



Definición de pH de Sorensen.

El pH de Sørensen es una escala que mide la acidez o alcalinidad de una solución, y se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones de hidrógeno, $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$.

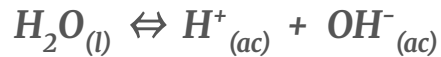


II Propiedades ácido-base del agua

El agua en estado puro se autoioniza (reacción en la que existe una transferencia de protones entre moléculas de la misma clase) en una pequeña cantidad, generando iones hidronio (H_3O^+) e iones hidroxilo (OH^-), según:



Siendo la ecuación simplificada:



De esta ecuación se puede establecer la constante de equilibrio para la ionización del agua:

$$K_{eq} = \frac{[H^+]_{eq} [OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}}$$

II Propiedades ácido-base del agua

La concentración del agua $[H_2O]$ se considera constante al comparar la concentración del agua pura sin disociar con la parte ionizada, quedando:

$$K_{eq}[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

A esta expresión se le llama producto iónico del agua (K_w). En ella, las concentraciones de los iones H^+ y OH^- se expresan en unidades de molaridad (mol/L). A 25 °C el valor de K_w es $1,0 \times 10^{-14}$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

En el agua pura, la concentración de H^+ y OH^- es la misma, siendo: $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} M$ y $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} M$.

$$K_w = [1,0 \times 10^{-7} M][1,0 \times 10^{-7} M] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Acidez, alcalinidad, neutralidad.

Una disolución ácida será aquella que tenga una mayor concentración de H^+ en comparación con OH^-



$$[H^+] > 1,0 \times 10^{-7} M$$

Una disolución básica será aquella que tenga una mayor concentración de OH^- en comparación con H^+

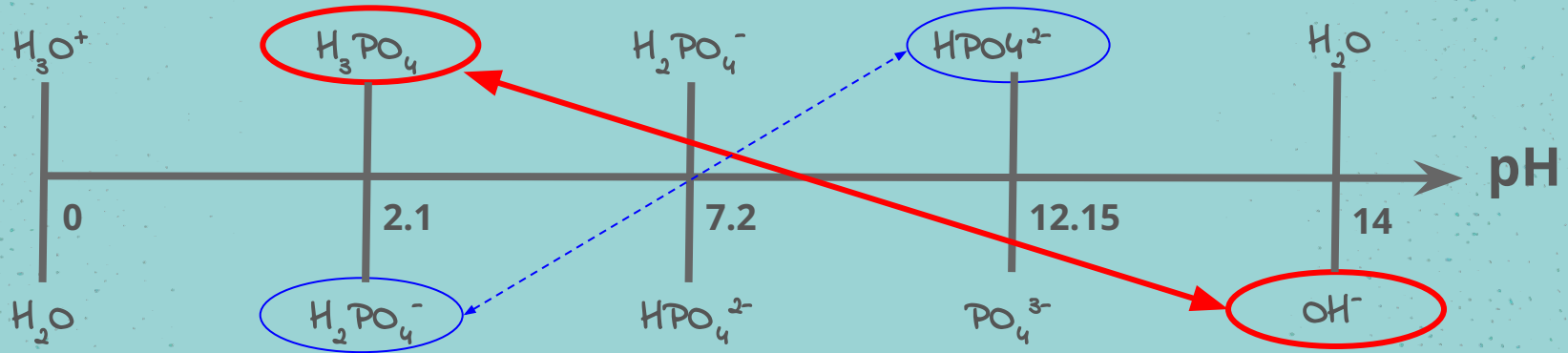


$$[H^+] < 1,0 \times 10^{-7} M$$

Una disolución neutra será aquella que tenga una concentración de H^+ idéntica de OH^- .

$$[H^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} M$$

Predicción cualitativa de reacciones de intercambio protónico y establecimiento de los correspondientes equilibrios.

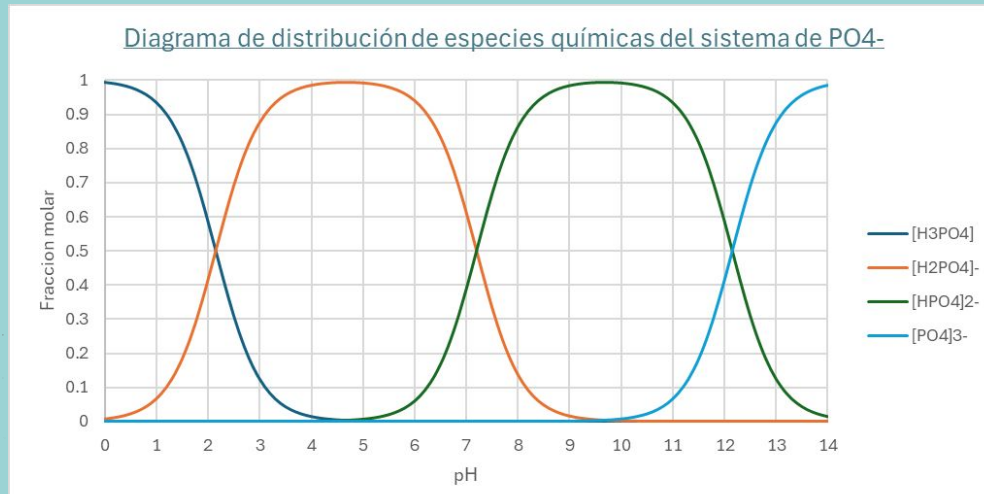


Reacción espontánea
 $\text{Keq} = 10^{(14-2.1)} = 10^{11.9}$

Reacción NO-espontánea
 $\text{Keq} = 10^{(2.1-12.15)} = 10^{-10.4}$

Distribución de especies en función del pH.

Los diagramas de distribución de especies químicas muestran las condiciones de pH y concentración donde una especie química tiene la mayor concentración en soluciones con múltiples equilibrios ácido-base. En estos diagramas, las intersecciones indican los valores de pH en dónde las especies adyacentes tienen la misma concentración.



PE201324 Apoyo a la titulación y formación terminal desde la investigación formativa y docencia en química analítica

Distribución de especies en función del pH.

Construcción del diagrama de zonas de predominio se explica de la siguiente manera:

Balance de materia, considerando que el ácido fosfórico puede desprotonarse hasta 3 veces puede existir en disolución de las siguientes formas: $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$ y $[PO_4^{3-}]$

Por lo tanto la concentración inicial de ácido fosfórico quedaría representado de la siguiente manera:



Distribución de especies en función del pH.

Y dividiendo la totalidad de la expresión entre la concentración analítica o total la ecuación quedaría expresada en fracciones de distribución, φ

$$1 = \varphi_{PO_4^{3-}} + \varphi_{HPO_4^{2-}} + \varphi_{H_2PO_4^-} + \varphi_{H_3PO_4}$$

Las ecuaciones de las fracciones de distribución se representarán de la siguiente manera

$$\varphi_{PO_4^{3-}} = \varphi_0 = \frac{[PO_4^{3-}]}{Co} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_1} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2} + \frac{[H^+]^3}{Ka_1Ka_2Ka_3}}$$

$$\varphi_{HPO_4^{2-}} = \varphi_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{Co} = \frac{[H^+]}{Ka_1 \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_1} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2} + \frac{[H^+]^3}{Ka_1Ka_2Ka_3} \right)} = \varphi_{PO_4^{3-}} \frac{[H^+]}{Ka_1}$$

$$\varphi_{H_2PO_4^-} = \varphi_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{Co} = \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2 \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_1} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2} + \frac{[H^+]^3}{Ka_1Ka_2Ka_3} \right)} = \varphi_{PO_4^{3-}} \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2}$$

$$\varphi_{H_3PO_4} = \varphi_3 = \frac{[H_3PO_4]}{Co} = \frac{[H^+]^3}{Ka_1Ka_2Ka_3 \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_1} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2} + \frac{[H^+]^3}{Ka_1Ka_2Ka_3} \right)} = \varphi_{PO_4^{3-}} \frac{[H^+]^3}{Ka_1Ka_2Ka_3}$$

Distribución de especies en función del pH.

Realizando el **diagrama** con los **datos de pKa** para cada una de las disociaciones del **ácido fosfórico** quedaría la siguiente gráfica:

Pd: El excel del mismo está disponible en el enlace

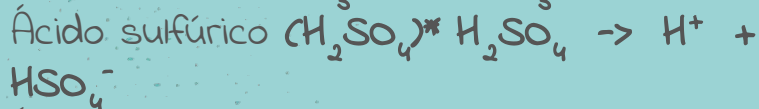


Cálculos de pH:

Ácidos nivelados bases niveladas

Los **ácidos nivelados** son aquellos que se disocian completamente en una solución acuosa (electrolito verdadero).

Algunos ejemplos son:



*Sólo la primera disociación

La fórmula para calcular el pH es:

$$\text{Si } \log C_0 > -6 \quad \text{Si } \log C_0 < -6$$
$$\text{pH} \approx -\log C_A \quad [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] - K_w = 0$$

Una **base nivelada** es aquella que se disocia completamente en una disolución acuosa (electrolito verdadero).

Algunos ejemplos son:



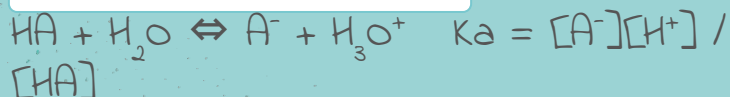
La fórmula para calcular el pH es:

$$\text{Si } \log C_0 > -6 \quad \text{Si } \log C_0 < -6$$
$$\text{pH} \approx 14 + \log C_B \quad [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] - K_w = 0$$

Cálculos de pH: fuerza ácidos, fuerza de bases

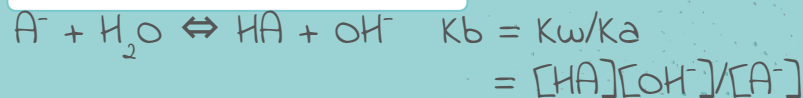
La mayoría de los ácidos y de las bases no se disocian totalmente (electrolitos potenciales), así que para simplificar la predicción del valor de pH de una disolución se hacen aproximaciones, definiendo una fuerza de ácidos y bases que depende del valor de la constante de disociación y la concentración inicial.

Para ácidos no nivelados



10	90	$\alpha\%$
Ácido débil	Ácido de fuerza media	
		$\log(K_a/Co)$
-2	0.91	

Para bases no niveladas



10	90	$\beta\%$
Base débil	Base de fuerza media	
		$\log(K_b/Co)$
-2	0.91	

Cálculos de pH:

ácidos fuertes bases fuertes

Los **ácidos fuertes** son aquellos que se disocian más del 90% de C_0 en disolución .

Algunos ejemplos son:

- Ácido dicloroacético (CHCl_2COOH)



$pK_{a,1} = 1.26$ y $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$

- Bisulfato de sodio (NaHSO_4)



$pK_{a,1} = 1.8$ y $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$

La fórmula para calcular el pH es:

$$\text{pH} \approx -\log C_A$$

Una **base fuerte** es una base que hidroliza más del 90% de C_0 del disolvente.

Algunos ejemplos son:

- Sulfuro de sodio (Na_2S)



$pK_{a,1} = 12.6$ y $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$

- Fosfato de sodio (Na_3PO_4)



$pK_{a,1} = 12.32$ y $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$

La fórmula para calcular el pH es:

$$\text{pH} \approx 14 + \log C_B$$

Cálculos de pH:

ácidos fuerza media

Los **ácidos de fuerza media** son aquellos que se disocian entre el 10% y el 90% de C_0 .

Algunos ejemplos son:

- Ácido dicloroacético (CHCl_2COOH)



$pK_{a,1} = 1.26$ y $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$

- Bisulfato de sodio (NaHSO_4)



$pK_{a,1} = 1.8$ y $C_0 = 0.01 \text{ mol/L}$

La fórmula para calcular el pH es:

$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_a C_0 = 0$$

bases fuerza media

Una **base de fuerza media** es una base que hidroliza entre el 10% y el 90% de C_0 .

Algunos ejemplos son:

- Sulfuro de sodio (Na_2S)



$pK_{a,1} = 12.6$ y $C_0 = 0.01 \text{ mol/L}$

- Fosfato de sodio (Na_3PO_4)



$pK_{a,1} = 12.32$ y $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$

La fórmula para calcular el pH es:

$$[\text{H}^+] = (K_a K_w - K_w) / C_0$$

Cálculos de pH:

ácidos débiles bases débiles

Un **ácido débil** es un ácido que se disocia menos del 10% de Co.

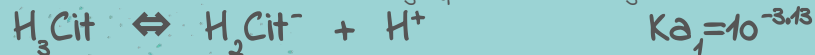
Algunos ejemplos son:

- Ácido Acético (CH_3COOH)



$$pK_{a_1} = 4.67 \text{ y } C_0 = 0.01 \text{ mol/L}$$

- Ácido cítrico, H_3Cit ($\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3$)



$$pK_{a_1} = 3.13 \text{ y } C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$$

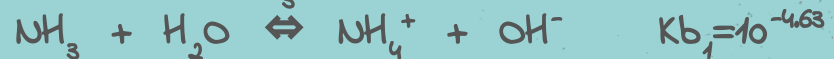
La fórmula para calcular el pH es:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a/2 - (\log C_0)/2$$

Una **base débil** es una base que hidroliza al disolvente menos del 10% de Co.

Algunos ejemplos son:

- Amoníaco (NH_3)



$$pK_{a_1} = 9.37 \text{ y } C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$$

- Glutamato de sodio, Na_2Glu ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2(\text{COONa})_2$)



$$pK_{a_1} = 9.2 \text{ y } C_0 = 0.01 \text{ mol/L}$$

La fórmula para calcular el pH es:

$$\text{pH} \approx 7 + \text{p}K_a/2 + (\log C_0)/2$$

Cálculos de pH:

Anfolitos

Los anfolitos son especies que se comportan como ácido y como base frente al agua. Por ejemplo, HCO_3^- y el HPO_4^{2-} son anfolitos.

La fórmula para calcular el pH es:

$$\text{pH} \approx 1/2 (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$$

El pH de un anfolito es independiente de su concentración.

Buffers

Un amortiguador químico, también conocido como tampón, buffer o regulador, es una solución que mantiene el pH de una mezcla constante, incluso cuando se le agregan pequeñas cantidades de ácido o base.

Tampones típicos son los pares conjugados amonio/amoniaco, ácido acético/acetato

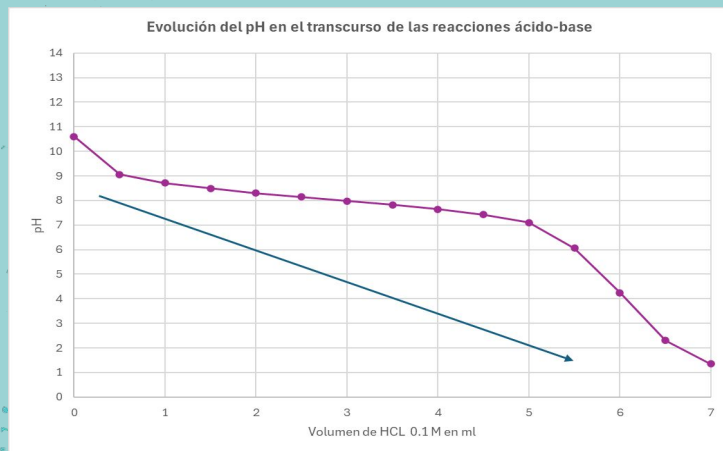
La fórmula para calcular el pH es:

$$\text{pH} \approx \text{pKa} + \log\left(\frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{ácido}}}\right)$$

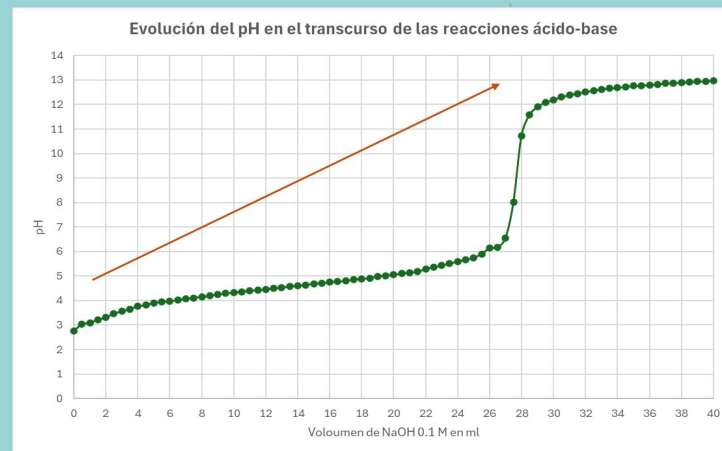
Ecuación de Henderson-Hasselbalch

Evolución del pH en el transcurso de las reacciones ácido-base

Las reacciones ácido-base son procesos de transferencia de protones entre dos pares conjugados. Los ácidos aumentan la concentración de iones de hidrógeno, mientras que las bases disminuyen la concentración de iones de hidrógeno.

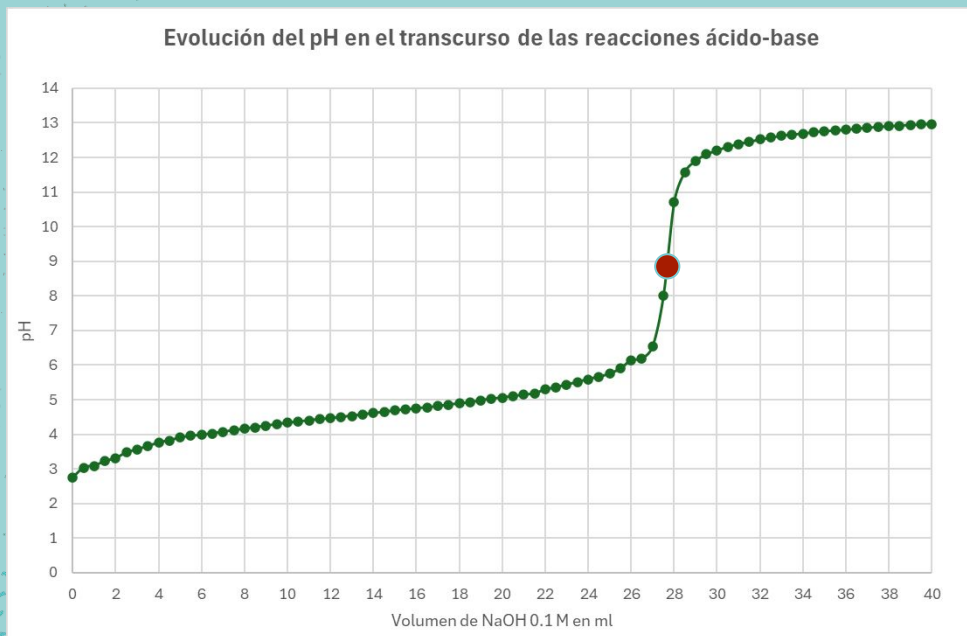


Cuando se utiliza de titulante el ácido, la gráfica tiende a irse a pH bajos



Cuando se utiliza de titulante la base, la gráfica tiende a irse a pH altos

Evolución del pH en el transcurso de las reacciones ácido-base



Punto de equivalencia: Punto en el que la cantidad de agente valorante y analito, coinciden estequiométricamente.



Referencias:

1. Harris, D. C. (2020). Análisis químico cuantitativo (9ª ed.). Pearson.
2. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). Fundamentos de química analítica (9ª ed.). Cengage Learning.
3. Chang, R., & Goldsby, K. (2016). Química (12ª ed.). McGraw-Hill.



Gracias por
su
atención :3