

3. Equilibrio Ácido - Base (K_a y pK_a algunos conceptos fundamentales....)

Una de las reacciones más comunes que enfrentarás son las reacciones ácido-base. El problema es que existen varias definiciones para este tipo de reacciones (Arrhenius, Brønsted, Lewis y otras)

La clasificación de sustancias como ácidas tiene que ver con aquellas que ocurren en la naturaleza: ácido cítrico, ascórbico, tartárico, tánico. Estas sustancias presentes en algunas frutos y plantas tienen ese sabor (ácido) y de ahí el nombre genérico de estas sustancias (No creo que a nadie en su sano juicio se le haya ocurrido probar ácido nítrico o sulfúrico y haya vivido para contarle así que no sabemos si saben igual ...)

Por otra parte la primera denominación para las sustancias que hoy conocemos como básicas fue el de álcalis. Esta palabra es una voz árabe que significa "ceniza". Claro está que las cenizas contienen principalmente óxidos metálicos que tienen propiedades básicas. Hoy en día usamos como sinónimo las palabras básico o alcalino.



Svante A. Arrhenius (1859-1927)

En términos de las definiciones ácido-base, la más empleada en el nivel medio superior (en el bachillerato) es la de Svante Arrhenius, (ganador de premio Nobel en 1903). Su campo de estudio era el de las disoluciones electrolíticas. Él se dedicó a estudiar el comportamiento de las sustancias en disolución y su capacidad de conducir la corriente eléctrica.

Arrhenius se dio cuenta que sustancias como el HCl, HNO_3 y H_2SO_4 cuando están en disolución son excelentes conductoras de la electricidad. Son electrolitos fuertes, y de ahí viene la denominación de ácidos fuertes. En cambio otras sustancias como el ácido acético conducen la electricidad en menor medida, por lo que se les denomina ácidos débiles.

Arrhenius definió un ácido como una sustancia capaz de producir iones H^+ como producto de su disociación iónica **en agua**. Entre más iones H^+ genere, mejor conduce la electricidad y más fuerte es el ácido.

Así, una disolución acuosa 1 M de HCl conduce más la electricidad pues este ácido está más disociado que una disolución 1 M de ácido acético el cual conducirá menos la electricidad pues se encuentra menos disociado.

Cabe mencionar que 50 mL de cada una de las disoluciones antes mencionadas requerirían la misma cantidad de NaOH para ser titulados, pues la disociación y la titulación son dos procesos distintos. (Abundaremos en esto más adelante).

Según la definición de Arrhenius las bases son aquellas especies que como producto de su disociación iónica generan iones OH^- en disolución. O sea que para Arrhenius las únicas especies básicas son sustancias como LiOH, NaOH o KOH.

Usando esta definición es que te enseñaron que un ácido neutraliza a una base y como producto de la reacción ácido-base siempre obtenemos una sal y agua:



Aunque ciertamente útil, esta definición ácido-base es limitada, pues además del OH^- hay muchas otras especies que reaccionan fácilmente con el ion H^+ .

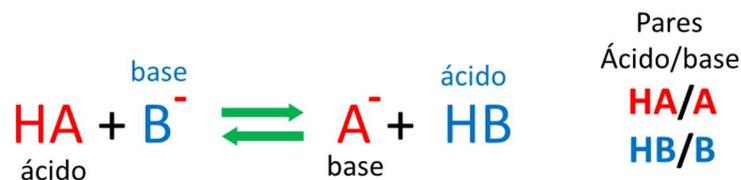
Hacia 1923 y de forma independiente dos químicos, uno danés (Johannes Brønsted) y otro inglés (Thomas Lowry) proponen una definición ligeramente distinta que nos abre paso para estudiar este tipo de reacciones a la luz de equilibrio químico:

De acuerdo a esta definición un ácido es una especie donadora de H^+ mientras que una base es una especie aceptora de H^+ . O sea que una reacción ácido-base (bajo la definición de Brønsted-Lowry) no es más que una transferencia de protones de una especie a otra:



Observa que al ganar un protón la especie B^- se transforma en un ácido (HB) pues ahora esta especie puede donar un protón a otra y el ácido (HA) al perder un protón se transforma en una base (A^-) pues puede recibir un protón.

O sea que en este modelo se habla de pares ácido-base conjugados:



La reacción anterior ahora la escribimos como un equilibrio químico (pues lo es y siempre lo fue, incluso las que te enseñaban en el bachillerato) en donde todas las especies involucradas coexisten. Sin embargo como en todo equilibrio químico la concentración de algunas de ellas será mayor que otras (predominarán reactivos o productos). ¿Qué determina cuáles especies predominan?

Fácil: aquella que forme el enlace más robusto con el ion H^+ .

A fin de cuentas las reacciones ácido-base no son más que una lucha encarnizada por el H^+ y que gane el más fuerte! (¡ la base más fuerte siempre gana pues forma el enlace más robusto!).

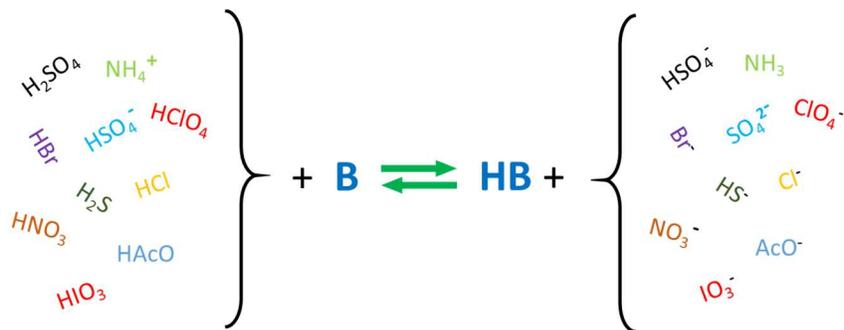
Por alguna extraña razón que desconozco, cuando se habla de ácidos y bases es una costumbre estudiar estas reacciones a partir del estudio de la fortaleza o debilidad de los ácidos, lo cual es un poco contradictorio pues quien define la reacción es la base más fuerte. A fin de no causarte mucha confusión abordaré el estudio de estas reacciones usando este enfoque.

Lo único que debemos tener en mente es que un ácido fuerte (el que se disocia mucho) en realidad lo hace pues tiene un enlace MUY débil con H^+ , y por eso lo pierde con facilidad (casi cualquier especie se lo "arrebata"). De ahí que todo esto pueda generar un poco de confusión.

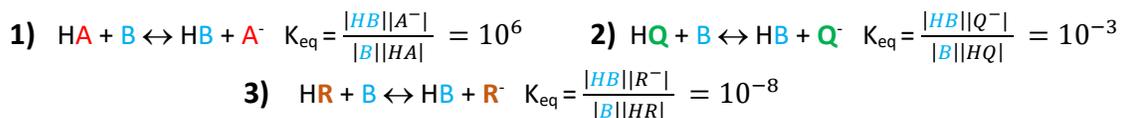
Lo primero que hay que saber es ¿Qué tan fuertes son los distintos ácidos?



¿Cómo saber la fuerza de los ácidos? ¿Se puede medir? La idea es muy sencilla. Si a todas las especies que tienen un protón (o varios) las ponemos a competir con la misma base (nuestra base de referencia) podemos usar el siguiente equilibrio para hacer la clasificación:



De tal forma que usando la constante de equilibrio para cada una de las reacciones podemos obtener una medida de la fuerza ácida de cada especie. Considera los siguientes equilibrios y sus constantes asociadas (nota que en todos ellos la base es la misma):



¿Qué podemos decir del balance productos/reactivos de estas reacciones? Podrás observar que en la reacción **(1)** tiene una constante de equilibrio muy grande (1.000.000) por lo que podemos afirmar que al equilibrio la concentración de productos es mucho mayor que la de reactivos. ¿Qué implicaciones tiene esto sobre la fuerza del enlace H-A comparado con H-B? (recuerda que el enlace más fuerte es el que prevalece en la reacción). Podemos afirmar entonces que el enlace H-A es más débil que el H-B pues al final casí todos los protones que estaban en HA han sido transferidos a B formando preferentemente HB que es la especie más abundante al equilibrio.

¿Qué podemos decir en relación a la reacción **(3)**? En este caso la constante de equilibrio es muy pequeña, mucho menor que 1 (0.000.000.01) por lo que en el balance productos/reactivos las especies predominantes al equilibrio son los reactivos. Esto significa que el enlace H-R es mucho más fuerte que el H-B por lo que casi todos los protones se mantienen unidos a R (HR predomina) y solo una muy pequeña fracción fue transferida a B (al equilibrio habrá una muy pequeña cantidad de HB).

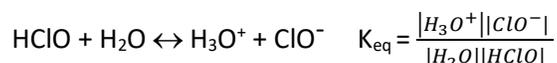
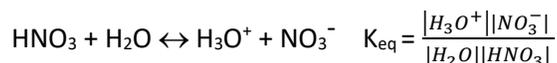
Claramente la reacción **(2)** es intermedia a estos dos casos y en el equilibrio habrá una proporción mayor de reactivos que en **(1)** (o una proporción menor de productos que en **(1)**) pero una proporción menor de reactivos que en **(3)** (o una proporción mayor de productos que en **(3)**).

Con base en lo discutido anteriormente ¿Cuál de las especies: A, B, Q o R forma el enlace más fuerte con H⁺? ¿Cuál de ellas forma el enlace más débil con H⁺? ¿Cuál de los siguientes ácidos sería el más “fuerte” (el más disociado en agua) HA, HB, HQ, HR?

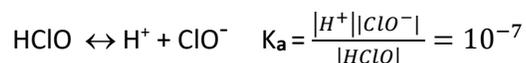
Espero que puedas concluir sin problemas que R es la especie que forma el enlace más fuerte con el protón y A forma el enlace más débil, consecuentemente HA será un ácido más fuerte.

En un experimento imaginario: si tienes en un vaso de precipitados a las siguientes sales digamos 0.1 mol de cada una: NaA, NaB, NaQ y NaR (las cuales al disolverse en agua además del ion Na⁺ generan a las especies A⁻, B⁻, Q⁻ y R⁻.) Si a este vaso de precipitados agregas 0.1 mol de H⁺, ¿Quién se lo queda? Claramente R⁻, formando el enlace más robusto de todos: H-R

Todo estaría muy bien si no fuera por un pequeño detalle: que la base que se emplea como referencia para el estudio de los ácidos es el agua. Es decir la fuerza ácida de las especies se efectúa a través de la siguiente reacción:



Quizá pienses ¿y cuál es el problema? El problema radica que en las constantes de equilibrio no se suele incluir al disolvente (aunque participe en la reacción química) pues su concentración es constante. Así que al eliminar al agua de los equilibrios anteriores la reacción resultante queda francamente “fea” (a criterio de tu profesor, y ahora me explico) las reacciones anteriores quedan así:



Lo “feo” de las reacciones anteriores es que lo que dicen es que los protones se “salen” y no es cierto alguien se los lleva y ese alguien es el agua que no escribimos. (¿Las carteras no se salen solas de la bolsa en el metro verdad?). En realidad la especie H⁺ no existe aislada, su atracción por los electrones de su entorno es gigantesca. En agua un protón en realidad está rodeado de varias moléculas de agua en una fuerte interacción. (Tendríamos que escribirlo al menos como H₃O₄⁺ que corresponde a un protón rodeado de 4 moléculas de agua, pero nadie acostumbra escribirlo así).

Lo importante es que a las reacciones anteriores las conocemos como constantes de acidez y dicen exactamente lo mismo que habíamos discutido anteriormente: En la primera reacción predominan importantemente los productos (el ácido se disocia importantemente en agua) por lo que el ácido nítrico es considerado un ácido fuerte, mientras que el ácido hipocloroso casi no se disocia y es considerado un ácido débil.

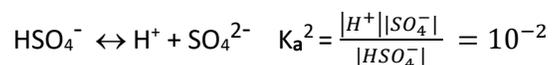
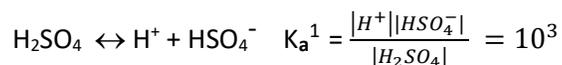
O sea que basándose simplemente en el valor de Ka (la constante de acidez) podemos comparar a un conjunto de ácidos y saber que ácido es más fuerte. Con base en los valores de Ka de los siguientes ácidos, ordénalos en orden creciente de su fuerza ácida:

HCl: Ka = 10 ⁶	HSO ₄ ⁻ : Ka= 10 ⁻²	H ₃ O ⁺ : Ka= 1	NH ₄ ⁺ : Ka: 10 ⁻⁹	HCN: Ka= 10 ^{-9.2}
HAcO: Ka = 10 ^{-4.7}	HCO ₃ ⁻ : Ka = 10 ^{-10.3}	HClO ₄ : Ka = 10 ¹⁰	HIO: Ka= 10 ⁻¹¹	HNO ₂ : Ka= 10 ^{-3.4}

Una de las especies anteriores es de suma importancia en el estudio del equilibrio ácido base sobre todo cuando éste se hace en disolución acuosa: la especie H₃O⁺. Nota que su valor de Ka=1, este valor proviene de la siguiente reacción:



Donde claramente el numerador y el denominador son idénticos. Adicionalmente, vale la pena mencionar a especies como HSO_4^- cuyo valor de $K_a = 10^{-2}$, que es muy distinto al de H_2SO_4 cuyo K_a es de 10^3 . Esto significa que los protones del ácido sulfúrico se pierden con distinta facilidad, el primer protón se pierde fácilmente pues está débilmente unido y al perder el primero el segundo se retiene con mayor fuerza por lo que la segunda desprotonación es más difícil:



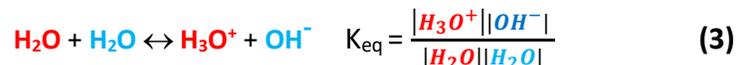
El ácido sulfúrico es uno de los muchos ejemplos de los ácidos polipróticos (es decir que tienen múltiples protones ácidos). Cabe mencionar que en esta clase de ácidos SIEMPRE sucede que cada uno de los protones ácidos tiene su propio K_a . La siguiente tabla muestra tan solo algunos ejemplos de esto:

H_2SO_4	$K_a^1 : 10^3$	$K_a^2 : 10^{-2}$	H_3PO_4	$K_a^1 : 10^{-2.1}$	$K_a^2 : 10^{-7.2}$	$K_a^3 : 10^{-12.3}$
H_2CO_3	$K_a^1 : 10^{-6.3}$	$K_a^2 : 10^{-10.3}$	H_2Se	$K_a^1 : 10^{-3.4}$	$K_a^2 : 10^{-11}$	
H_2S	$K_a^1 : 10^{-7}$	$K_a^2 : 10^{-12.9}$	H_3Cy (ácido cítrico):	$K_a^1 : 10^{-3.1}$	$K_a^2 : 10^{-4.7}$	$K_a^3 : 10^{-6.4}$

De hecho el ion HSO_4^- es un ejemplo de una clase interesante de sustancias. Considera las siguientes reacciones:



En cada una de estas el ion HSO_4^- juega un distinto papel, pues mientras que en la reacción (1) actúa como ácido, en la reacción (2) actúa como base. Es decir el HSO_4^- es una sustancia que puede actuar como ácido o base. A estas sustancias se les conoce como **anfólitos**. Entre los anfólitos más importantes está el agua. Hasta ahora hemos visto únicamente al agua como una base, (fue nuestra base de referencia para establecer la fuerza de los diferentes ácidos, pero el agua también participa en la siguiente reacción:



Y como no solemos incluir al disolvente en la constante, el equilibrio anterior se simplifica en:



Que corresponde a la constante de acidez del agua (hablaremos del proceso anterior que es muy importante un poco más adelante). Todo anfólitos participa en dos pares ácido/base, en uno de ellos

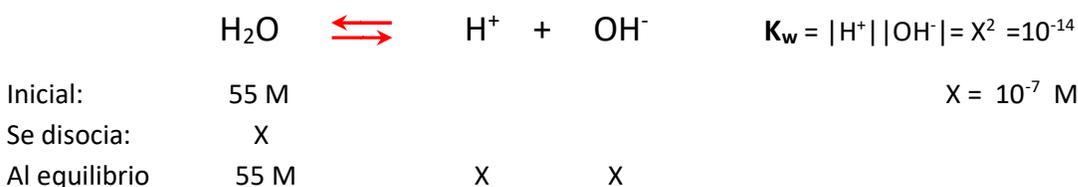
describe su comportamiento como ácido y en otro como base: algunos de los siguientes anfólitos ilustran lo anterior:

anfólito	como base		como ácido	
	par ácido/base	Ka	par ácido/base	Ka
HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻	10 ^{-6.3}	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	10 ^{-10.3}
HSO ₄ ⁻	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	10 ³	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	10 ⁻²
H ₂ O	H ₃ O ⁺ /H ₂ O	10 ⁰	H ₂ O/OH ⁻	10 ⁻¹⁴

El equilibrio de la reacción (4) corresponde a la auto-disociación del agua, y en realidad se le denomina K_w , es decir el agua reacciona consigo misma. Nota que la reacción (3) describe mucho mejor el proceso que la reacción (4). Sin embargo se acostumbra describirlo como en (4).

Por el valor de la constante (10^{-14}) podemos estar seguros que la mayor parte de las moléculas de agua no se encuentran disociadas, pero un muy pequeño porcentaje si lo está (recuerda que ES UN EQUILIBRIO por lo que todo el tiempo el agua se rompe y se vuelve a formar pero las concentración de H⁺ y OH⁻ es constante). Como dato curioso, a 25°C en un mililitro de agua pura hay tantos como 10^{13} iones H⁺.

Considera el siguiente balance de materia:



A 25°C, el $K_w=10^{-14}$, por lo que en agua pura $|\text{H}^+|= |\text{OH}^-|= 10^{-7} \text{ M}$, como el producto de ambas concentraciones es constante, si aumenta la concentración de una de ellas (por ejemplo si agregamos un ácido al agua) la otra necesariamente disminuirá. Esto lo precisaremos un poco más adelante.

pK_a: Debido a que la mayor parte de las sustancias que se estudian en agua tienen constantes de acidez pequeñas ($K_a < 1$) es una costumbre no usar el valor de K_a sino el valor logarítmico de esta constante, esto es su pK_a, donde: $\text{pK}_a = -\log(K_a)$. Esto por supuesto trae algunos dolores de cabeza para los estudiantes que tienen que darse una marometa mental para a partir de los valores de pK_a decidir que ácido es más fuerte. No es tan difícil: como $K_a = 10^{-\text{pK}_a}$, un valor negativo de pK_a hace que K_a sea mayor que 1 (o sea se trata de un ácido fuerte: si $\text{pK}_a = -2$ entonces $K_a = 10^{-(-2)} = 10^2 = 100$ (en la ecuación de disociación predominan los productos). Por otro lado si el pK_a es positivo se trata de un ácido débil, entre mayor sea el valor de pK_a, más débil el ácido: si $\text{pK}_a = 3$ entonces $K_a = 10^{-3}$, si $\text{pK}_a = 7$ entonces $K_a = 10^{-7}$. En ambas constantes de acidez predominan los reactivos, o sea el ácido sin disociarse y comparando ambos ácidos, el de $\text{pK}_a=7$ se disocia menos que el de $\text{pK}_a=3$.

En el caso de la disociación del agua su constante K_w se utiliza como $\text{pK}_w = 14$ (que además corresponde al pK_a del agua).

Sabemos $K_w = [H^+][OH^-]$ por lo que $\log(K_w) = \log([H^+][OH^-]) = \log([H^+]) + \log([OH^-])$

Por lo tanto $-\log(K_w) = pK_w = -\log([H^+]) - \log([OH^-]) = 14$

Definimos: $pH = -\log([H^+])$ y $pOH = -\log([OH^-])$

entonces $pK_w = pH + pOH = 14$

Como seguramente sabes, usamos el valor de pH para medir el grado de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa. Como presentamos anteriormente, en agua pura, de acuerdo con el balance de materia $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, por lo que $pH = pOH = 7$. Por lo que con ese valor de pH el agua a 25°C se considera neutra. Por otro lado si $[H^+] > [OH^-]$ la disolución es ácida y si $[H^+] < [OH^-]$ la disolución se considera básica.

Como la disociación del agua es un equilibrio, este puede alterarse con la adición de un ácido (incrementando entonces la concentración de H^+ o una base incrementando la concentración de OH^- . (Esto último todavía tenemos que explicarlo) . En cualquiera de estos casos, si conocemos el pH de una disolución podemos calcular el pOH y viceversa. Observa la siguiente tabla.

$[H^+]$	0.1 M	0.001M	10^{-5} M	10^{-6} M	10^{-7} M	10^{-8} M	10^{-9} M	10^{-11} M	10^{-13} M
$[OH^-]$	10^{-13} M	10^{-11} M	10^{-9} M	10^{-8} M	10^{-7} M	10^{-6} M	10^{-5} M	0.001 M	0.1M
pH	1	3	5	6	7	8	9	11	13
pOH	13	11	9	8	7	6	5	3	1

Por esto la escala de pH va de 0 a 14.

Unas preguntas interesantes: como todo equilibrio químico, la disociación del agua se modifica con la temperatura. A 0.1 °C $K_w = 1.1 \times 10^{-15}$, mientras que a 99°C $K_w = 5.1 \times 10^{-13}$. Con estos datos concluye:

¿La disociación del agua es un proceso endotérmico o exotérmico? ¿Cuál es el intervalo de pH a 0.1°C? ¿Cuál es el pH de una disolución neutra a 99°C?

De esta primera parte no hay ejercicios... esos vendrán con las aplicaciones que están contenidas en la siguiente lectura.