

UNIDAD Nº 9 - EQUILIBRIO ACIDO-BASE

9.1 INTRODUCCIÓN

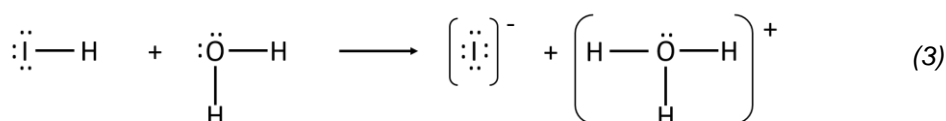
9.1.1 CONTENIDOS TEÓRICOS

Ácidos y Bases: Teorías de Arrhenius, Brønsted y Lowry y Lewis. Ácidos fuertes y débiles. Relación entre la fuerza de un ácido y su estructura molecular. pH de una solución. Hidrólisis de sales. Diagramas de especiación. Titulación ácido-base. Ácidos polipróticos. Soluciones reguladoras.

9.1.2 RESUMEN DE LOS CONTENIDOS

9.1.2.1 Reacciones ácido-base

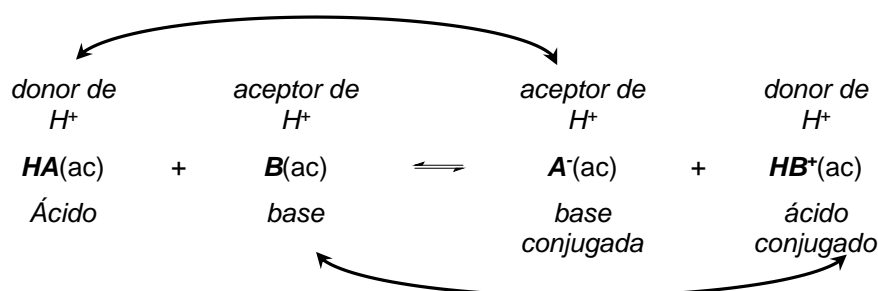
El carácter “ácido” o “básico” de ciertas sustancias fue reconocido desde la antigüedad: se identificaba a los ácidos (del latín *acidus*, agrio) por darle a sus soluciones un sabor agrio; a las bases o álcalis (del árabe *Al-Qaly*, ceniza) por ser jabonosos al tacto. La exploración de sus propiedades mostró que reaccionaban entre sí (reacción de neutralización) y que reaccionaban de distinto modo con el papel tornasol. La visión actual analiza el carácter ácido o básico de las *especies* químicas (más que de las sustancias), y lo hace en el contexto de sus reacciones con otras especies. Para presentar estas ideas, retomaremos la reacción descrita por la ecuación (2), escribiéndola en términos de las estructuras de Lewis de las especies involucradas:



¿Qué cambios tuvieron lugar en esta reacción? Si centramos la mirada en las asociaciones de átomos, hubo una transferencia de H^{+} desde I hasta O (el par electrónico compartido entre H e I queda asociado al átomo de iodo, en una **disociación heterolítica**, a diferencia de las **disociaciones homolíticas** estudiadas en el contexto de las energías de enlace); HI actuó como “donor de H^{+} ”, y H_2O como “aceptor de H^{+} ”. Si centramos la mirada en los enlaces el agua estaría actuando como “donor” de un par electrónico¹: el que permite formar el nuevo enlace con el H^{+} , especie que estaría actuando como “aceptor de par electrónico”.

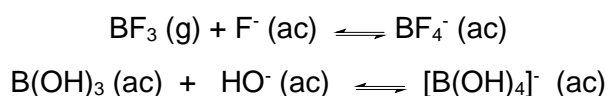
La primera de estas dos visiones es la que corresponde a las características de ácido y de base dadas por Brønsted (Dinamarca) y Lowry (Gran Bretaña) en forma independiente en 1923. De acuerdo a esta clasificación, *los ácidos son especies que pueden donar iones hidrógeno y las bases son especies que pueden aceptarlos*. Las reacciones ácido-base, entonces, son reacciones de transferencia de protones y por lo tanto se hace explícita la necesidad de que siempre exista un aceptor del protón que está siendo cedido por un ácido. La cesión de un protón convierte a un ácido HA en su base conjugada A^{-} (la reversibilidad de las reacciones hace que A^{-} puede aceptar un protón, comportándose como base, para formar HA), mientras que la aceptación de un protón por la base (B) la transforma en su ácido conjugado (BH^{+}). Es decir que una reacción ácido-base vincula dos pares de ácidos y bases conjugados.

¹ el término “donor de par electrónico” está ampliamente extendido, aunque sería más correcto utilizar la expresión “aportante” de un par electrónico, que no es “transferido” a otro átomo, sino que pasa a estar compartido entre ambos átomos.



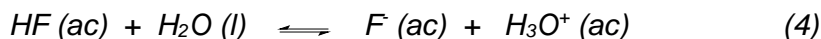
En las ecuaciones (2) y (3) el agua es la base que acepta el protón cedido por el ácido.

La segunda visión corresponde a la definición de ácidos y bases dada por Lewis, también en 1923: *una base es una especie química capaz de aportar un par electrónico para formar un enlace nuevo; un ácido es una especie química capaz de aceptar ese par electrónico* (incorporarlo a su capa electrónica externa) para formar ese enlace. La visión de Lewis incluye los casos cubiertos por la de Brønsted-Lowry, pero es más general. Por ejemplo, las siguientes reacciones de compuestos de boro son clasificables como ácido-base de acuerdo a la visión de Lewis, pero no según Brønsted-Lowry:



Además de las teorías ácido base mencionadas, existen otras como las de Usanovich, Pearson y Lux-Flood. La primera teoría que permitió un avance significativo en la comprensión de las reacciones ácido-base fue propuesta en 1894 por Svante Arrhenius (Suecia). Según Arrhenius, sustancias ácidas eran aquellas que aportaban protones al medio (ejemplos: ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄)); sustancias básicas eran aquellas que aportaban oxidrilos al medio (ejemplos: hidróxido de sodio (NaOH), de potasio (KOH) o de bario (Ba(OH)₂)). La teoría de Arrhenius explica bien la importante reacción de neutralización como la combinación de los iones hidrógeno con los iones oxidrilo para dar agua: $\text{H}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ pero presenta limitaciones (referirse a “sustancias” y no a especies, no incluir bases como el amoníaco, limitarse a soluciones acuosas) a las que resulta innecesario restringirse hoy en día. En esta materia nos centraremos en la teoría de Brønsted y Lowry, por lo que analizaremos en esta sección con más detalle algunos aspectos de la misma.

Por similitud con lo analizado para HI, podemos analizar la reacción de fluoruro de hidrógeno con agua. Una vez disuelto, HF puede reaccionar con agua según:



A diferencia de HI, en este caso la reacción no es completa; este equilibrio está caracterizado por una constante del orden de 10⁻². Ya conocemos la relación entre la constante equilibrio y ΔG°; tal como hemos analizado antes para disoluciones de sólidos iónicos, en estas reacciones también habrá una componente entrópica y una entálpica, esta última asociada a las interacciones HF/H₂O, H₂O/H₂O, F⁻/H₂O y H₃O⁺/H₂O, además de las entalpías de enlace H-F y H-O. Las diferencias en todas estas magnitudes entre los casos de HF y HI determinan que para HI la reacción sea completa y para HF no. Los aniones (F⁻, I⁻) estarán solvatados en forma idéntica a lo planteado en la Figura 1; en cuanto al ion H₃O⁺, denominado ion hidronio, cabe destacar que se trata de una entre numerosas formas posibles en que la especie “protón transferido a agua” puede presentarse en solución, del tipo [H(H₂O)_n]⁺, algunas de las cuales se muestran en la

Figura 2. Estas especies pueden verse como “hidronio hidratado”. Por simplicidad de notación, suele considerarse $n = 1$, denominando ion hidronio a la especie H_3O^+ .

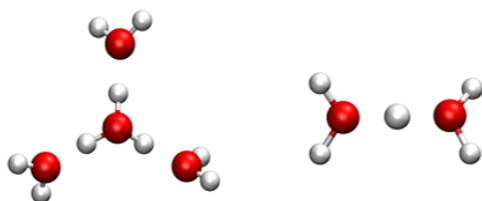
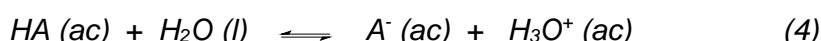


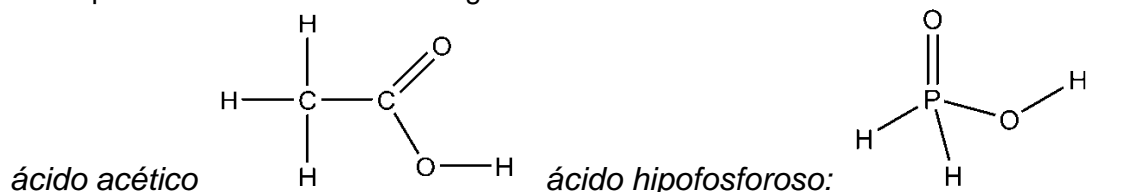
Figura 2. Dos representaciones de la solvatación del protón en agua. Izquierda: tetrámero ó H_9O_4^+ ; derecha: dímero ó H_5O_2^+

En forma general, entonces, podemos describir la reacción de ácidos HA con agua a través de la ecuación:

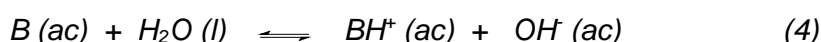


Es importante resaltar que, desde el punto de vista de la energética de los enlaces involucrados, estas reacciones implican la disociación (heterolítica) de un enlace A-H, y la formación de un enlace O-H de características comparables. Este tipo de disociaciones heterolíticas está favorecido por la existencia de una unión polar, en la que H está unido a un átomo muy electronegativo, como O, F, Cl, Br, I, N ó S lo que estabilizará al anión. Los átomos de H de una molécula que cumplen esta condición son llamados “**hidrógenos ácidos**”.

Ejercicio: identifique los hidrógenos ácidos en las siguientes moléculas y escriba sus correspondientes reacciones con agua.



La reacción de una base con agua puede describirse a través de la ecuación:



para la que valen las mismas consideraciones formuladas previamente.

Nótese que el agua, además de comportarse como una base (frente a un donador de protones) puede comportarse como un ácido, cediendo protones a una base. En realidad, muchas especies pueden actuar como ácidos o como bases, dependiendo de frente a qué otra especie lo hagan.

Cada uno de estos equilibrios estará caracterizado por una constante de equilibrio, que tomará la forma:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \quad K_b = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}}}{[\text{B}]_{\text{eq}}}$$

Donde $[\text{X}]_{\text{eq}}$ representa la concentración molar de la especie X en la situación de equilibrio. En la expresión de estas constantes **no se incluye** la concentración de agua, ya que al ser el solvente está en gran exceso (*¿cuánto?*) por lo que se la considera constante y su valor se incorpora a la constante de equilibrio.

Los ácidos para los que K_a presenta valores altos, se denominan “ácidos fuertes”, aquellos para los que K_a presenta valores “pequeños”, se denominan “débiles”. Un ácido de constante 10^{-8} es obviamente más débil que otro de constante 10^{-4} . En forma análoga, las bases pueden clasificarse en “fuertes” y “débiles”. Ejemplos de ácidos de Brønsted comunes son el clorhídrico (HCl, fuerte), el bromhídrico (HBr, fuerte), el iodhídrico (HI, fuerte), el fluorhídrico, (HF, débil), el sulfhídrico (H_2S , débil), el sulfúrico (H_2SO_4 , fuerte), el fosfórico (H_3PO_4 , débil) y el ion amonio (NH_4^+ , débil). Según la naturaleza de los átomos que los conforman, se subdividen en hidrácidos, ácidos que no contienen átomos oxígenos en su estructura y en oxoácidos, que si los tienen. Ejemplos de bases de Brønsted son el amoníaco (NH_3), el agua y las bases conjugadas de todos los ácidos de Brønsted.

Ejercicio:

Escriba el par de especies ácido/base conjugadas del agua en una reacción en la cual el agua se comporta como un aceptor de protones y en una en la que se comporte como un donador de protones.

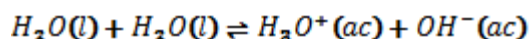
Escriba las reacciones para los casos particulares del ácido fluorhídrico HF, el amoníaco NH_3 y el fluoruro.

Como consecuencia de estas reacciones con agua, las soluciones acuosas de sustancias covalentes moleculares como algunos ácidos o bases generan iones en la solución, por lo que también actúan como electrolitos. En los casos de un ácido fuerte, como HI, una solución de n moles/L de ácido HI generará $2n$ moles/litro de iones. Si se tratara de un ácido débil como HF, o de una base débil como NH_3 , una solución de n moles/L de esa sustancia generará bastante menos de $2n$ moles/L de iones. A los primeros se los denomina **electrolitos fuertes**; a los segundos, **electrolitos débiles**.

9.1.2.2 Relación entre la constante de acidez y la constante de basicidad

Como se señaló, la constante de equilibrio para la reacción de un ácido o una base en agua se define como la constante de acidez (K_a) o de basicidad (K_b), y determina la fuerza del ácido o la base. Cuanto más fuerte es un ácido (o base) mayor es el valor de su constante, y se encuentra más disociado en solución. Los **ácidos fuertes** (por ejemplo HCl y HNO_3) se encuentran completamente disociados en agua, es decir la concentración de $HA_{(ac)}$ es más baja que lo que puede medirse. En este caso tampoco puede medirse la constante para esta reacción (en agua) y formalmente se indica que el valor de K_a es muy alto. En cambio, aquellos ácidos para los cuales $K_a \leq 10^{-2}$ se encuentran parcialmente disociados y se los considera **ácidos débiles**.

Los solventes que tienen la propiedad de ceder iones hidrógeno se denominan próticos y si son capaces de aceptar y ceder iones hidrógeno se denominan anfipróticos. Estos últimos tienen un equilibrio de **autoionización**. Para el agua, la ecuación que representa dicho equilibrio es la siguiente:



La constante de equilibrio de esta reacción se denota como K_w (producto iónico del agua) y tiene un valor de 10^{-14} a 25 °C. Por lo tanto, el agua pura está muy poco ionizada.

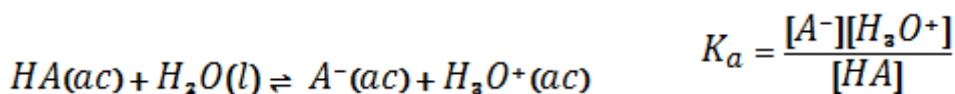
$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Además del agua, el amoníaco (NH₃), el ácido acético (CH₃COOH) y el etanol, (CH₃CH₂OH) son ejemplos de solventes próticos.

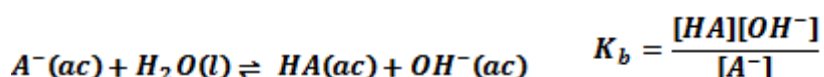
Ejercicio:

Plantear los equilibrios de autoionización para el ácido acético y para el etanol.

Existe una relación simple entre las constantes de equilibrio de un par ácido/base conjugados (K_a y K_b): Para encontrar una relación cuantitativa se deben escribir primero correctamente las reacciones involucradas:



Par ácido-base
conjugado



La relación entre la constante de acidez de un ácido HA, K_a y la constante de basicidad de su base conjugada A⁻, K_b puede encontrarse fácilmente reemplazando la expresión de K_w en alguna de las constantes de equilibrio, donde el superíndice (*conj*) en las constantes se agregó para resaltar que se trata de un par conjugado:

$$K_a^{conj} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{[A^-][H_3O^+][OH^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{[A^-]K_w}{[HA][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b^{conj}}$$

O bien, se pueden sumar ambas reacciones, obteniéndose la autoprotólisis del agua. Recordando que ΔG° (y no K_{eq}) es función de estado, tenemos:

$$\Delta G_a^{0,conj} + \Delta G_b^{0,conj} = \Delta G_w^0$$

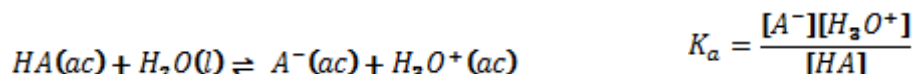
Y recordando la relación entre ΔG° y K_{eq} :

$$K_a^{conj} K_b^{conj} = K_w \Rightarrow K_a^{conj} = \frac{K_w}{K_b^{conj}}$$

Llegamos a la misma expresión. Esta expresión indica que la base conjugada de un ácido fuerte (K_a muy grande) será una base muy débil o en el límite no presentará comportamiento como base.

9.1.2.3 Relación entre la acidez y la estructura molecular

El valor de K_a está relacionado con la estructura molecular del ácido, de la base conjugada y con la solvatación de ambas especies. Es posible establecer tendencias entre “familias de ácidos” es decir ácidos cuyas estructuras son similares ¿Qué factores hay que tener en cuenta para analizar estas tendencias? Consideremos la reacción general:



Relación entre la fuerza de los ácidos y la estructura molecular

Comparar los valores de K_a equivale a comparar los valores de ΔG_a° , lo que a su vez requiere los ΔG° para productos y reactivos. Algunos factores a tener en cuenta serán: la energía de solvatación de HA (1), la energía de unión (EU) del enlace H-A (2), la energía de ionización (EI) del hidrógeno (3), la energía de unión electrónica (EUE) del grupo A (4), la energía libre de solvatación del anión A^- (5) y la energía libre de solvatación del ion hidrógeno (6). El siguiente ciclo resume la relación entre estos parámetros:

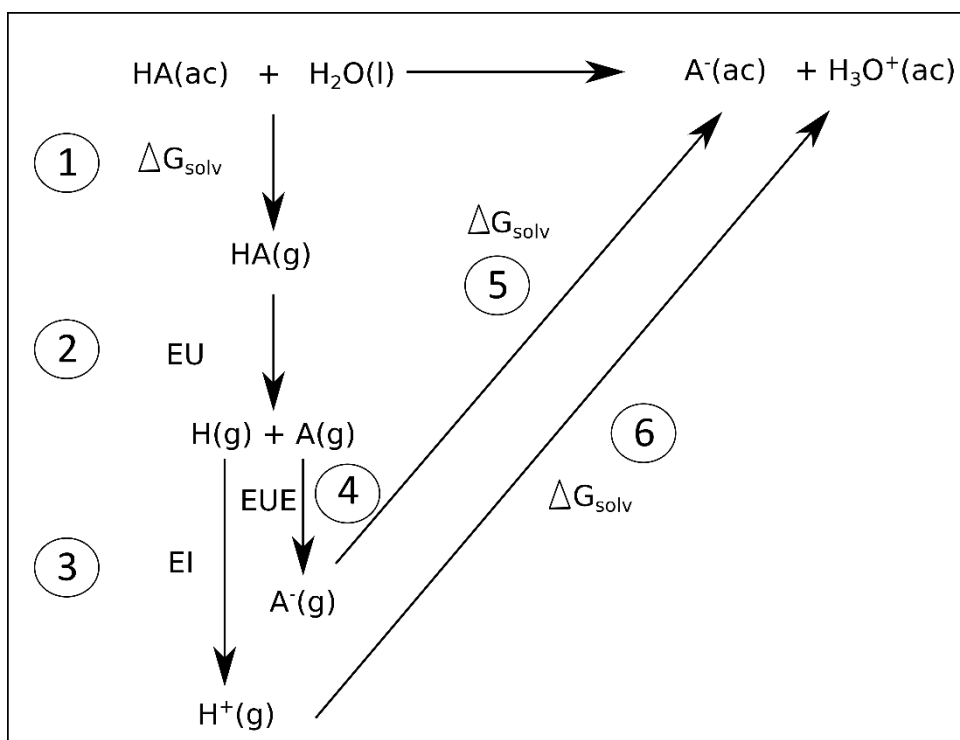


Figura 3. Ciclo termodinámico que vincula la reacción de disociación de un ácido con otros procesos.

De estos parámetros la energía de ionización del hidrógeno y su solvatación son constantes para todos los ácidos. Veamos cómo varían los otros factores para distintas familias de ácidos.

Ácidos Binarios

Los ácidos binarios tienen una fórmula general H_nX . Para los hidrácidos se observan dos tendencias. Para elementos de un mismo grupo, la fuerza del ácido aumenta a medida que descendemos en la Tabla Periódica. Esta observación correlaciona con la disminución de la EU para el enlace $H-X$, tal como se observa en la tabla 1, lo que indica que este es el factor que predomina para esta familia de ácidos.

Tabla 1. Fuerza de los hidrácidos y energía de unión de los elementos del grupo 17.

	HF	HCl	HBr	HI
EU H-X / kJ mol⁻¹	569	431	368	297
K_a	6,6 10 ⁻⁴	1,3 10 ⁶	10 ⁸	10 ⁹

Observación: para facilitar el manejo de estos números, resulta útil transformar K_a en un valor numéricamente más sencillo; para ello, se utiliza una escala logarítmica $pK_a = -\log K_a$.

Ejercicio: transforme los valores de K_a de la tabla anterior en valores de pK_a .

Oxoácidos

Los oxoácidos tienen la fórmula general $O_pX(OH)_q$, con X, el átomo central, unido por un doble enlace a oxígenos (grupos oxo, $p \geq 0$) y a grupos OH por el oxígeno ($q \geq 1$). Los hidróxidos metálicos y los oxoácidos tienen en común que presentan un grupo OH unido a un elemento central X (X-O-H). Sin embargo, los primeros son básicos y los segundos son ácidos. Esta diferencia se debe a que enlace O-X es muy débil cuando X es un átomo muy electropositivo, como cuando X es un metal alcalino o un alcalino-térreo (grupos 1 y 2 de la tabla periódica, por ejemplo Li, Na, Ca, Mg). En este caso se disocia el enlace X-O liberando aniones oxidrilo. En cambio, cuando X es más electronegativo (grupos 15, 16 y 17 como por ejemplo N, P, S, Cl, Br), el enlace O-X es más fuerte y el que se disocia es el O-H, liberando iones H^+ que se unen al agua. Los compuestos de los elementos de la serie de transición y de los grupos 13 y 14 como por ejemplo Al y Sn, presentan un comportamiento intermedio y en muchos casos son anfipróticos, es decir que pueden comportarse como ácidos o como bases frente a distintas sustancias.

Como ya mencionamos, en los oxácidos, el enlace que se disocia siempre es el O-H, por lo que en estos casos la EU es similar. En cambio, lo que varía es la estabilidad del anión. Si se comparan oxácidos de la misma fórmula con distintos átomos centrales, el ácido será más fuerte cuanto más electronegativo sea el átomo X, tal como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Fuerza de los oxácidos y electronegatividad para los elementos del grupo 17.

	HClO	HBrO	HIO
EN(X)	3,2	3,0	2,7
K_a	2,9 10 ⁻⁸	2,4 10 ⁻⁹	2,29 10 ⁻¹¹
pK_a	7,53	8,69	10,64

Otro factor a tener en cuenta es la cantidad de grupos oxo (oxígeno unido por un doble enlace) presentes en la estructura del oxoácido. Se puede pensar que la presencia de estos grupos estabiliza al anión por ser atractores de electrones, de modo que la fuerza del ácido aumenta con la presencia de una mayor cantidad de estos grupos. Por ejemplo, se observan las siguientes tendencias:

Tabla 3. Fuerza de los oxoácidos y cantidad de grupos oxo.

	HNO ₂	HNO ₃	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
K_a	7,2 x 10 ⁻⁴	25,1	2,9 x 10 ⁻⁸	1,0 x 10 ⁻²	fuerte	Fuerte
pK_a	3,14	-1,4	7,53	2,0		

Ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos tienen la estructura RCOOH , donde R es un radical orgánico. El carbono del grupo carboxilo ($\text{C}=\text{O}$) está unido a un grupo OH y a un grupo oxo. La presencia del grupo estabiliza por resonancia al anión carboxilato, lo que hace que los ácidos carboxílicos sean ácidos moderados. En cambio, en los alcoholes, de fórmula RCH_2OH , el carbono no está unido a un oxígeno con doble enlace y son ácidos muy débiles que no se disocian en agua.

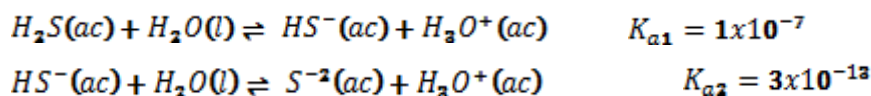
El largo de la cadena de carbonos del grupo R tiene poco impacto en estabilizar al anión carboxilato. El anión formiato y el anión acetato tienen una solvatación ligeramente más favorable, lo que los hace más ácidos, pero para cadenas más largas el $\text{p}K_a$ se mantiene prácticamente constante. En cambio, la sustitución de hidrógenos por elementos más electronegativos como el cloro o el fluor, estabiliza al carboxilato, lo que resulta en ácidos más fuertes.

Tabla 4. Fuerza de los ácidos carboxílicos $\text{R-CO}_2\text{H}$.

-R	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ Cl	-CHCl ₂	-CCl ₃	-CF ₃
$\text{p}K_a$	3,77	4,76	4,87	4,82	2,86	1,29	0,65	-0,5

Ácidos Polipróticos.

Los compuestos que poseen más de un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo que genera aniones estables (hidrógenos ácidos) se denominan **ácidos polipróticos**. La constante de ionización es diferente para cada paso de disociación: cada protón sucesivo se libera con mayor dificultad que el anterior, ya que queda más fuertemente atraído por el anión formado. Por ejemplo, para el ácido sulfhídrico (ácido diprótico) en agua:



Ejercicio: considere todas las especies de sulfuro (H_2S , HS^- y S^{2-}) y determine cual/es son ácidas, cuales básicas, y cuales se comportan como ambas (anfóteras o anfipróticas); identifique a todos los pares ácido-base conjugados.

Cationes metálicos

Como ya mencionamos, en solución acuosa los iones metálicos están hidratados, es decir, se hallan rodeados por un cierto número de moléculas de agua coordinadas al ion (acuocomplejos), formando aductos de Lewis del tipo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}(\text{ac})$ con estequiometría y geometría bien definidas. Estos acuocomplejos también pueden reaccionar con agua, según:



Si el ion metálico tiene un radio pequeño y carga alta, estabilizará al anión resultante de la disociación por lo que estos acuocomplejos se comportan como ácidos de Brønsted más fuertes. Por ejemplo, los acuocomplejos de $\text{Fe}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{III})$ tienen valores de K_a de 3×10^{-10} y 4×10^{-3} respectivamente.

9.1.2.4 pH de una solución

Para caracterizar la acidez de una solución se puede emplear la concentración de iones hidronio, pero como vimos esta puede alcanzar valores muy pequeños. Debido a esto resulta más conveniente utilizar una escala logarítmica, el pH, definido de la siguiente forma:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

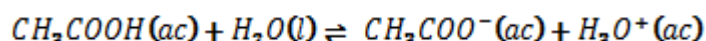
Teniendo en cuenta que la constante de autoprotólisis (o producto iónico) del agua K_w toma un valor de 10^{-14} a 25°C y que la condición de electroneutralidad

establece que $[H_3O^+] = [OH^-]$, el pH de una solución neutra a 25 °C es igual a 7, una solución ácida tendrá un pH < 7 y una solución alcalina pH > 7.

Una solución obtenida disolviendo un ácido en agua tendrá entonces un pH < 7. El valor exacto dependerá de la fuerza del ácido (K_a) y de su concentración analítica o inicial (C_0) que es el número total de moles de un soluto, sin importar su estado químico, en un litro de solución.

¿Cómo procedemos para calcular exactamente el valor de pH esperado?

Supongamos que debemos establecer cuál es el pH de una solución acuosa 0,01M de un ácido débil, por ejemplo ácido acético. Como se trata de un ácido que es débil, este no estará totalmente disociado, entonces en primer lugar, debemos considerar el equilibrio que se establece:



El sistema debe satisfacer simultáneamente las siguientes condiciones:

a) Conservación o balance de masa (condición de especiación):

$$BM) \quad C_0 = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \quad (1)$$

La primera condición establece que todo compuesto que presente una reacción de especiación, la suma de las concentraciones de todas las especies que se forman (a partir del ácido en este caso) debe ser igual a la concentración analítica (total o inicial) del compuesto (considerando la estequiometría, cuando corresponda).

b) Balance de carga (condición de electroneutralidad):

Otra condición que debe cumplirse es que la solución debe ser neutra, es decir que la suma de las cargas positivas debe ser igual a la suma de las cargas negativas.

Cuando el balance de carga se realiza en concentraciones, la concentración de cargas de una especie es la resultante del producto de la concentración por la cantidad de cargas de esa especie.

$$BC) \quad [H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] \quad (2)$$

Para un caso general que contenga las siguientes especies en solución: X^{m-} , Z^{n-} , Y^{k+} , el balance de carga se debe expresar como:

$$k[Y^{k+}] = m[Y^{m-}] + n[Z^{n-}]$$

ATENCIÓN: cuando el pH está definido a un valor fijo (como veremos más adelante) y no se tiene información al respecto no podrá realizarse un balance de carga, ya que no se conoce la totalidad de especies presentes en la solución.

Además, se deben cumplir con los siguientes equilibrios:

c) Constante de acidez del ácido K_a :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad (3)$$

d) Producto iónico del agua:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad (4)$$

Aunque en general no escribamos explícitamente la reacción de autoprotólisis del agua, la misma está siempre presente y, por lo tanto, su constante de equilibrio debe ser considerada.

Estas restricciones establecen un sistema de ecuaciones independientes que debe resolverse para calcular el pH de la solución y la concentración de todas las especies **en equilibrio**. Para este caso en particular: $[CH_3COOH]$, $[CH_3COO^-]$, $[H_3O^+]$, $[OH^-]$. En general, podemos simplificar considerablemente la resolución considerando las siguientes aproximaciones, que **deben** someterse a prueba una vez resuelto el problema.

1) La concentración iones hidronio, $[H_3O^+]$, queda exclusivamente establecida por la disociación del ácido acético (se desprecia la contribución del equilibrio de disociación del agua, teniendo en cuenta la elevada concentración C_0 del ácido). Por lo anterior, se cumple que $[OH^-] \ll [H_3O^+]$. Esto permite aproximar el balance de carga como:

$$BC) \quad [H_3O^+] = [CH_3COO^-] \quad (5)$$

reemplazando en K_a y reordenando se obtiene:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [CH_3COOH] = \frac{[H_3O^+]^2}{K_a} \quad (6)$$

Si se incluye la expresión (6) en el balance de masa se obtiene:

$$C_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{K_a} + [H_3O^+] \quad (7)$$

y reordenando:

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - C_0K_a = 0 \quad (8)$$

Por tratarse de una ecuación cuadrática habrá dos soluciones, pero sólo una de ellas será consistente con las condiciones del problema. Una vez calculada la concentración de iones hidronio, deberán verificarse todas las aproximaciones realizadas y, a partir de $[H_3O^+]$, calcular el pH de la solución.

Atención: los desprecios se realizarán únicamente en las sumas que aparezcan en los balances de masa o de carga y se considerará que un desprecio es correcto cuando la especie despreciada posea una concentración de al menos dos órdenes de magnitud menor que el resto de las especies involucradas en la ecuación donde se realizó el desprecio

2) Cuando el ácido es relativamente débil se puede realizar otra aproximación, $[H^+] \ll C_0$. Esto permite simplificar aún más la ecuación cuadrática que se debe resolver, entonces:

$$C_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{K_a} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = C_0K_a \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{C_0K_a} \quad (9)$$

El tratamiento es equivalente para el caso de bases débiles, teniendo en cuenta el respectivo equilibrio de disociación y las condiciones $[OH^-] \gg [H^+]$ y $[OH^-] \ll C_0$.

Importante: noten la nomenclatura diferente que se emplea para la concentración analítica de ácido acético (C_0) y la concentración real de dicha especie en cualquier situación; por ejemplo la de equilibrio ($[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}$).

En los casos de ácidos polipróticos, las concentraciones de las distintas especies presentes en solución, están determinadas por los equilibrios sucesivos correspondientes de dicho ácido. En la práctica, para resolver estos problemas, hacemos varias aproximaciones. De esta manera, no solo simplificamos los cálculos a realizar, sino que también podemos realizar un análisis semi-cuantitativo de los procesos químicos relevantes que ocurren en la solución, antes de resolver las ecuaciones correspondientes. En primer término se considera la concentración de los iones formados en la primera ionización. Este paso es siempre el más importante, ya que $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$. Dentro de este nivel de aproximación, se supone que los pasos restantes no producen cambios importantes sobre las concentraciones calculadas (es decir que el pH está determinado por el primer equilibrio de desprotonación). Ello permite usar los valores de estas últimas en las expresiones de las constantes de equilibrio sucesivas y así obtener las concentraciones de las especies restantes. Este nivel de aproximación es posible cuando las constantes de equilibrio de los pasos sucesivos difieren considerablemente ($\text{p}K_{a2} > \text{p}K_{a1} + 2$, etc). En todo caso, siempre se debe verificar que las aproximaciones usadas sean válidas.

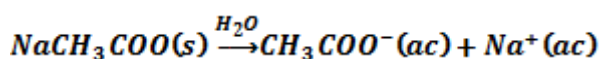
Al igual que para ácidos monopróticos, cuando el pH es modificado externamente (por agregado de otros ácidos o bases), es muy útil graficar la proporción de todas las especies ($\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$, α_{HS^-} , $\alpha_{\text{S}^{2-}}$) en función del pH (diagrama de especiación, ver sección 9.1.2.7), para establecer qué especies son importantes a medida que se modifica el pH.

Hidrólisis de sales

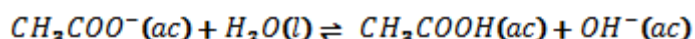
Como hemos analizado, las sales son compuestos iónicos que al disolverse en agua generan una solución de los iones que la componen. Estos iones pueden tener propiedades ácidas o básicas, generando cambios de pH. Por ejemplo, sales como NaCl, BaCl_2 o KNO_3 , resultan en soluciones neutras porque ninguno de los iones resultantes posee propiedades ácidas o básicas (son todas especies conjugadas de ácidos o bases fuertes). Pero si se disuelve acetato de sodio, NaCH_3COO , donde el anión posee propiedades básicas (por ser el par conjugado de un ácido débil), la solución resultante será alcalina. De manera similar, si se disuelve cloruro de amonio, NH_4Cl , donde el catión es un ácido débil (conjugado de una base débil, NH_3), la solución resultante será ácida. El pH de la solución resultante dependerá de la fuerza de la especie ácida o básica (K_a / K_b) y de la concentración de la sal.

En el caso del acetato de sodio los equilibrios involucrados son:

- a) Disolución de la sal y formación de iones hidratados:



- b) Hidrólisis del ion acetato (reacción ácido-base):

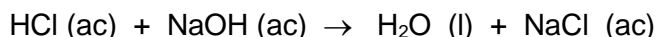


La constante para la reacción de hidrólisis, K_h , es la constante de basicidad, K_b , del acetato, la base conjugada del ácido acético, que como vimos se vincula a K_a (sección 8.1.2.3). El pH de la solución resultante es alcalino, y puede calcularse utilizando el procedimiento empleado para el cálculo del pH de una solución de una base (por ejemplo NH_3).

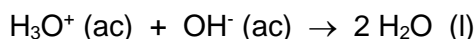
Reacciones de neutralización

Cuando se mezcla un ácido y una base (o una solución ácida y una básica) en proporción estequiométrica, se produce una **reacción de neutralización**:

Si se trata de la neutralización de una solución acuosa de un ácido fuerte (tomaremos como ejemplo HCl) con la de una base fuerte (tomaremos como ejemplo hidróxido de sodio, NaOH), la reacción global puede verse como:

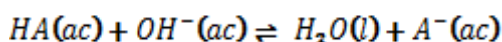


Esta forma de escribir la reacción hace referencia a las sustancias, y puede ser útil a los fines estequiométricos (masas de reactivos necesarias, cantidad de producto a recuperar luego de, por ejemplo, evaporación del solvente, etc.), pero no describe en forma clara los cambios que tienen lugar en el sistema. En efecto, la solución acuosa de ácido clorhídrico es en realidad una solución formada por Cl^- (ac) e H_3O^+ (ac); la solución acuosa de NaOH es una solución formada por Na^+ (ac) y OH^- (ac); NaCl (ac) es en realidad una solución acuosa de Cl^- (ac) y Na^+ (ac). Por lo tanto, la única transformación real que tuvo lugar fue la descrita por:



Esta es la ecuación iónica neta de neutralización de un ácido fuerte y una base fuerte. Esta reacción es prácticamente completa debido al elevado valor de la constante de equilibrio de la misma, dado por $(K_w)^{-1} = 10^{14}$ (notar que la reacción anterior es la inversa de la reacción de autoionización del agua). La solución obtenida no es ni ácida ni básica, sino que es una solución **neutra**. Esta es equivalente a la que se obtiene al disolver la sal, cuyos iones no tienen propiedades ácidas o básicas, en la concentración adecuada.

Si alguno de los dos reactivos es débil, por ejemplo el ácido, la ecuación de neutralización se reduce a:



Si bien la doble flecha remarca que se establece un equilibrio, y que las especies AH y A^- poseen concentraciones no nulas, estas reacciones también poseen una constante de equilibrio alta. Por ejemplo para el ácido acético, la constante de esta reacción es:

$$K_{eq} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{1}{K_b} \sim 10^9$$

Ejercicio: escriba la ecuación de neutralización de HCl con una base débil como el NH_3 .

9.1.2.5 Titulaciones Ácido – Base

La titulación es una técnica corriente para determinar la **concentración analítica** de una especie Y en solución cuya concentración es desconocida. A un volumen conocido de dicha solución, se le agrega en forma gradual una solución de una especie X de concentración conocida (patrón o estándar) hasta que se han agregado cantidades estequiométricas. La especie X debe reaccionar con Y de manera **completa** (equilibrio

muy desplazado hacia productos, así la reacción se considera finalizada en el punto de equivalencia) y rápida (para que se alcance la condición de equilibrio tan pronto se agrega el la solución titulante). Existen distintos tipos de titulaciones dependiendo del tipo de reacción química que ocurre (ácido-base, redox, precipitación, etc.). En una titulación ácido base, X e Y son un ácido y una base o viceversa, y la reacción involucrada es una **neutralización**. (Ver detalles experimentales en la sección 8.3.2)

Veamos un ejemplo. Se desea conocer la concentración analítica (C_{HCl}) de una solución de HCl. Para esto, se toma un volumen conocido (V_{HCl}) de dicha solución y se le agrega lentamente (por ejemplo, con una bureta) una solución de NaOH de la cual se conoce la concentración (C_{NaOH}), hasta que se alcanza el punto en el que la base ha reaccionado, neutralizando completamente al ácido. Este punto, en el que se agregó una cantidad V_{NaOH}^{eq} , se conoce como **punto de equivalencia**, y se cumple que los moles de HCl son iguales a los de NaOH:

$$V_{HCl}C_{HCl} = V_{NaOH}^{eq}C_{NaOH} \quad (10)$$

En la ecuación anterior, la única incógnita es C_{HCl} , y por lo tanto puede ser calculada. De la misma forma se puede titular un ácido débil. Asimismo, una base (fuerte o débil) se puede titular con un ácido fuerte.

El pH en el punto de equivalencia está determinado por la sal que se forma en la neutralización. Si los iones tienen propiedades ácidas o básicas el pH será < 7 o > 7 respectivamente. Por ejemplo, si se titula HCl con NaOH, en el punto de equivalencia el pH es 7 (se obtiene una solución de NaCl). Pero si se titula CH_3COOH con NaOH, se obtiene una solución de $NaCH_3COO$ que es básica, debido a la hidrólisis del acetato.

Se puede graficar el pH vs. V_{tit} , el volumen de solución de patrón o “titulante” agregado. Este gráfico es conocido como **curva de titulación**. En la zona cercana al punto de equivalencia el pH cambia abruptamente en un intervalo pequeño de volumen del titulante agregado lo que permite su fácil determinación.

Experimentalmente, se detecta que se ha alcanzado el punto de equivalencia en una titulación efectuando una medida de pH. Una forma simple consiste en utilizar un indicador ácido-base, que se agrega a la solución a titular. Estos indicadores son compuestos orgánicos que tienen colores diferentes según el pH del medio. Por ejemplo, la fenolftaleína, un indicador muy utilizado, es incolora en medio ácido pero es rosa intenso en soluciones básicas. El punto en el cual el indicador cambia de color se le denomina **punto final** de la titulación. El intervalo de pH donde ocurre el viraje del indicador debe ser cercano al punto de equivalencia. La diferencia entre el punto final y el punto de equivalencia corresponde al error de la titulación.

9.1.2.6 Diagrama de especiación

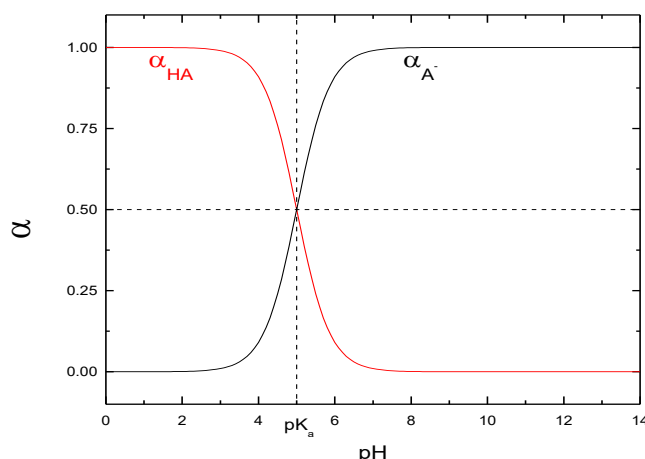
Una de las consecuencias de la disociación de un ácido (o una base), es que se produce una especiación del mismo. Es decir que coexisten en solución más de una especie derivada del ácido en cuestión. Por ejemplo, una solución de un ácido débil monoprótico de concentración analítica C_0 tiene las especies HA y A^- . El pH de la solución resultante, como se vio en la ecuación 9, depende de C_0 y de K_a . Sin embargo, existe la posibilidad de variar el pH de la solución externamente, por agregado de otras especies. A cada valor de pH ($[H_3O^+]$), la magnitud de K_a determina un único valor para la relación entre la concentración de esas dos especies (independiente de C_0):

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a}$$

En general, se suele graficar la fracción de composición α de cada especie en función del pH.

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_0} \quad \alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_0} \quad (11)$$

Este gráfico se lo conoce como diagrama de especiación y tiene la siguiente forma para un ácido de $pK_a = 5$:

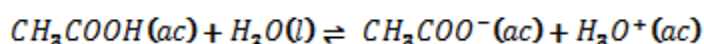


El diagrama es válido siempre, independientemente de que el pH sea fijado externamente o no (naturalmente no se puede obtener una solución básica agregando solamente ácido HA en agua pura, en ninguna proporción). Esto permite visualizar rápida y fácilmente en qué intervalos de pH predomina cada especie, qué especies coexisten en cantidades significativas y cuales son despreciables. Por lo tanto facilita la elección de especies a despreciar cuando se desea realizar un cálculo para conocer la concentración de todas las especies en una solución.

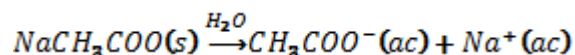
9.1.2.7 Soluciones reguladoras (amortiguadoras o buffer)

Las soluciones reguladoras son soluciones que tienen la capacidad de mantener el pH en un valor determinado, soportando agregados externos de bases o ácidos (ya sean intencionales o accidentales, o porque se producen como subproductos de una reacción dada). Estas soluciones son extremadamente útiles y se encuentran presentes muy a menudo en la naturaleza, por lo que resulta esencial considerarlas para analizar estos sistemas.

Las soluciones que contienen un ácido o base débil y su correspondiente base o ácido conjugado en concentraciones similares (y relativamente altas) tienen capacidad de regular el pH y son efectivos en valores de pH cercanos a su pK_a . El valor exacto dependerá de la relación relativa entre ambas especies. Por ejemplo, en una solución que se obtiene mezclando ácido acético (en concentración analítica C_a) y acetato de sodio (en concentración analítica C_b), el ácido se disocia parcialmente según:



La disolución de la sal puede escribirse como:



Esta segunda reacción produce aniones acetato (CH_3COO^-) por lo que desplaza la reacción anterior hacia reactivos. Si las concentraciones de ácido y sal son altas, puede considerarse que el ácido acético se disocia muy poco y entonces:

$$[CH_3COOH] \approx C_a$$

$$[CH_3COO^-] \approx C_b$$

Ahora, reemplazando en la constante de equilibrio:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C_b[H_3O^+]}{C_a}$$

y, en forma logarítmica:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{C_b}{C_a}\right) \quad (12)$$

Esta última es conocida como ecuación de **Henderson-Hasselbach** y permite calcular el pH resultante en función de las concentraciones analíticas de sal y de ácido. Su validez es mayor a medida que estas últimas se hacen más grandes y dentro de un intervalo de pH en que ambas concentraciones analíticas son mucho mayores que las concentraciones de protones y oxidrilos (demostrar estas afirmaciones). El rango de pH en el cual una solución reguladora es capaz de ejercer eficazmente su función es aproximadamente $pK_a \pm 1$ ($0,1 \leq C_a / C_b \leq 10$).

Ejercicio: ¿de qué otras formas se puede preparar un *buffer*?

Las soluciones reguladoras se utilizan para mantener el pH dentro de estrechos márgenes frente al agregado externo de cantidades **limitadas** de ácidos o bases fuertes, mucho menores que las concentraciones analíticas del ácido y la base conjugada. La capacidad reguladora es mayor cuanto más cercano es el *pH* al que se quiere regular, al valor de pK_a , y cuanto mayor es la concentración del buffer ($C_a + C_b$).

Los ácidos polipróticos tienen la característica de poder formar más de un *buffer*, uno para cada par de especies conjugadas. Estos regulan en intervalos de *pH* cercanos al valor de pK_{an} , la constante de equilibrio que vincula el par conjugado que produce la regulación.

9.1.2.8 Temas de discusión: Control del pH en los fluidos corporales

En el cuerpo humano el plasma sanguíneo tiene un pH normal de 7,4. Si el pH cayera por debajo de 7,0 o se elevara por encima de 7,8 los resultados serían mortales.

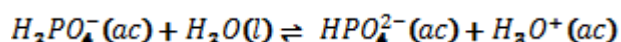
Los sistemas amortiguadores existentes en la sangre son muy eficaces para proteger al organismo contra grandes cambios de pH. El principal amortiguador en la sangre es el sistema ácido carbónico / bicarbonato. Al agregar un ácido fuerte al medio se forma ácido carbónico y este se descompone para formar dióxido de carbono, el cual se elimina de la sangre y se exhala por los pulmones.

Son diversos los factores que pueden causar un aumento anormal en los niveles de ácido existentes en la sangre. Estos factores son a) la hipoventilación causada por enfisema, por insuficiencia cardíaca congestiva o bronconeumonía; b) el aumento en la producción de ácidos metabólicos, como sucede con la diabetes mellitus o como resultado de algunas dietas de bajo contenido de carbohidratos y alto contenido de grasas; c) la ingestión excesiva de ácidos; d) la pérdida muy alta de bicarbonato en casos graves de diarrea; y e) la eliminación disminuida de protones debido a problemas de insuficiencia renal. Cada uno de estos padecimientos aumenta la concentración de protones en sangre y disminuye la concentración de bicarbonato (conocido como la reserva alcalina).

Si el pH de la sangre baja hasta 7,1 ó 7,2 se produce un malestar conocido como acidosis. No obstante el cuerpo tiene medios como para devolver el pH de la sangre a su nivel normal. En primer lugar, puede expulsar el exceso de dióxido de carbono mediante un aumento en la frecuencia respiratoria. En segundo lugar, puede aumentar la eliminación de protones y la retención de HCO_3^- por medio de los riñones, lo cual da por resultado que la orina sea ácida (pH alrededor de 4).

El sistema amortiguador de ácido carbónico / bicarbonato protege asimismo contra la adición de una base fuerte al sistema. Si el pH de la sangre aumenta hasta un nivel de 7,5 se produce un padecimiento conocido como alcalosis. La alcalosis no es tan común como la acidosis. El aumento del pH en sangre se puede producir por a) una hiperventilación durante fiebres o histeria excesivas, b) por ingestión excesiva de sustancias básicas como antiácidos y c) en casos de vómitos violentos. El organismo responde para devolver el pH a su nivel normal de la siguiente manera: disminuye la eliminación de dióxido de carbono por los pulmones y aumenta la excreción de HCO_3^- por los riñones, lo que hace que la orina se vuelva alcalina ($\text{pH} > 7$).

Otro sistema amortiguador, principalmente activo dentro de las células, es el sistema de fosfatos, que tiene una acción amortiguadora máxima a un pH de 7,2:



La adición de un ácido desplaza esta reacción hacia la izquierda, aumentando la concentración de H_2PO_4^- , que es sólo débilmente ácido, provocando acidosis. El agregado de una base provocará el efecto inverso de alcalosis con altas concentraciones de HPO_4^{2-} . En condiciones normales de la función renal, el exceso de ambos iones es eliminado en la orina.

Las reacciones metabólicas normales en el cuerpo resultan en una producción continua de ácidos. En una dieta normal el organismo produce un promedio de 20 moles de ácido carbónico al día, lo que equivale a 20 moles de protones (dado que la especie estable es el HCO_3^-). Este ácido debe ser extraído de las células y llevado a los órganos de excreción, sin alterar el pH de la sangre. Mediante la acción de los sistemas amortiguadores en las células y en el fluido extracelular los organismos son protegidos de los cambios en el pH.

Niveles normales de pH en algunos fluidos corporales:

<u>Fluido</u>	<u>pH</u>
Jugo gástrico	1,0 – 3,0
Orina	5,5 – 7,0
Saliva	6,5 – 7,5
Sangre	7,35 – 7,45
Bilis	7,8 – 8,8
Jugo pancreático	8,0

9.1.4 BIBLIOGRAFÍA

- Libros habituales de Química General

Para profundizar:

- Análisis Químico cuantitativo, D. Harris. Grupo Editorial Iberoamericano (1992)
- Cálculos de pH y solubilidad, J. Butler. Matemática J.n (1968)
- Química Analítica Cuantitativa, R. Day Jr., A. Underwood. Prentice Hall (1995)

9.2 SERIE DE PROBLEMAS

9.2.1 Cálculos de pH

Problema 1 (Para resolver en forma autónoma)

Para las sustancias que figuran a continuación:

- | | |
|---|--|
| i) HCl ($K_a > 10^6$) | iv) NH_3 ($K_b 5,62 \times 10^{-10}$) |
| ii) NaOH | v) HF ($K_a 6,80 \times 10^{-4}$) |
| iii) CH_3COOH ($K_a 1,75 \times 10^{-5}$) | |

- Escriba su nombre e indique si se comportarán como ácidos o bases frente al agua.
- Indique si son fuertes o débiles y escriba las ecuaciones que describen su comportamiento en solución acuosa. Identifique los pares conjugados ácido-base.
- En el caso de los ácidos y bases débiles, escriba la expresión de la constante de equilibrio de la reacción.

Problema 2 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Calcule el pH de una solución de HNO_3 0,1 M y de una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,01 M.

Problema 3 (Para resolver en forma autónoma)

Calcule el pH de una solución de HCl 0,01 M y de otra 1×10^{-8} M. Para ello, plantee los balances de carga y de masa correspondientes, y evalúe qué desprecios puede/n realizarse en cada caso. (Verifique siempre el/los desprecios realizado/s).

Problema 4 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

- Utilizando el enfoque que aprendió en la unidad 7 (Equilibrio Químico), calcule el pH de una solución de ácido acético (CH_3COOH , $K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$) 0,1 M y de una 0,001 M.
- Calcule el pH de las mismas soluciones planteando los balances de carga y de masa correspondientes. ¿Qué desprecio puede realizar?
- Calcule el pH de las soluciones anteriores agregando la suposición de que la fracción de ácido disociado es pequeña.
- Comparando las expresiones finales obtenidas para hallar $[\text{H}_3\text{O}^+]$, ¿qué relación encuentra entre el método utilizado en a) y los utilizados en b) y c)?

<https://youtu.be/vEcXRTQE2rU?t=7>

Problema 5 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Utilizando las aproximaciones que crea pertinentes, calcule el pH de las soluciones que figuran a continuación. Recuerde verificar dichas aproximaciones.

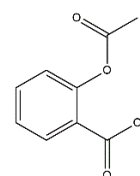
- | | |
|---------------------------------------|-----------------|
| i) NH_3 0,001 M | $(pK_b = 4,75)$ |
| ii) Piridina 0,01 M | $(pK_b = 8,75)$ |
| iii) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,005 M | |
| iv) NaHSO_4 0,02 M | $(pK_a = 1,70)$ |
| v) NH_4Cl 0,01 M | |



Piridina

Problema 6 (Para resolver en forma autónoma)

La figura de la derecha presenta la estructura molecular del ácido acetilsalicílico (aspirina), que abreviaremos HAS.



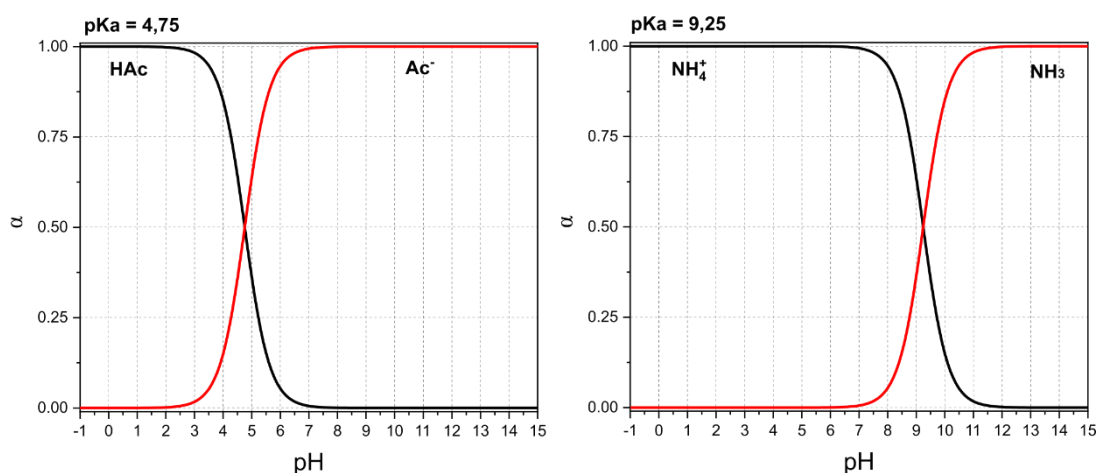
- a) Indique cuál/es de los átomos de H de esa molécula "son ácidos" (es decir: podrían ser transferidos al agua, por ejemplo) y explique el por qué de su elección.
- b) i) Calcule el pH de una solución obtenida disolviendo 250 mg de ácido acetilsalicílico ($M_r = 180,16$, $pK_a = 3,49$) en 1 L de agua.
 ii) Calcule el grado de disociación (α) del ácido acetilsalicílico, es decir, qué fracción de HAS se encuentra como AS^- en el equilibrio, en dicha solución.

$$\alpha_{\text{AS}^-} = \frac{[\text{AS}^-]}{[\text{HAS}] + [\text{AS}^-]} = \frac{[\text{AS}^-]}{Ca}$$

- c) i) Calcule el pH de una solución de HCl 0,01 M. ¿Cambiará apreciablemente la concentración de H^+ si a 2 L de esta solución se le agregan 500 mg de HAS?
 ii) Calcule el grado de disociación (α) del ácido acetilsalicílico en dicha solución. ¿A qué se debe la diferencia en α en ambas soluciones?

9.2.2 Diagramas de especiación**Problema 7 (Para resolver en forma autónoma)**

A continuación, se muestran dos gráficos de grado de disociación (α) vs pH. A la izquierda, el del ácido acético y a la derecha el del amoníaco. Estos gráficos son conocidos habitualmente como diagramas de especiación.

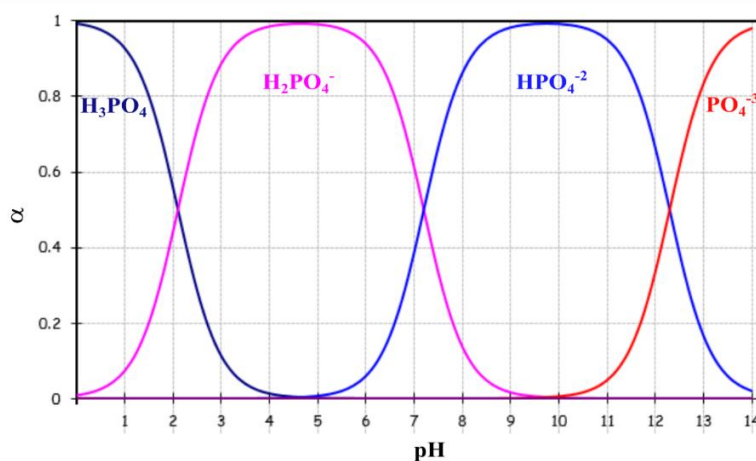


- Observando el diagrama, indique en cada caso cuál será la especie mayoritaria a pH 2, 7, 12.
- Utilice las constantes de equilibrio para calcular los cocientes de concentraciones entre los pares conjugados a los pH dados en a). A partir de dichos valores calcule el grado de disociación (α) para cada una de las especies. Verifique que sus respuestas coinciden con las dadas en el ítem a).
- Calcule la relación de concentraciones entre los pares conjugados para los pH: $pK_a - 2$, $pK_a - 1$, pK_a , $pK_a + 1$, $pK_a + 2$ y ubique dichos puntos en los gráficos. A partir de estos resultados, ¿puede proponer la realización de alguna aproximación cuando el pH se aleja del pK_a ?

9.2.3 Ácidos polipróticos

Problema 8 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Dado el diagrama de especiación del ácido fosfórico:



- a) ¿Cuáles son las especies predominantes a pH 2,14; 5,0; 7,21 y 14,0?
- b) Calcule la relación entre las concentraciones de las diversas especies de fosfato en una solución cuyo pH se ha fijado en 5.
- c) Calcule la concentración de todas las especies de fosfato en una solución 1 M cuyo pH se ha fijado en 8. Para ello plantee el balance de masa y, en función de lo observado en el gráfico realice los desprecios correspondientes.

Datos: $pK_{a1} = 2,14$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,32$.

<https://youtu.be/HDOzPnvGNqY?t=3>

Problema 9 (Para resolver en forma autónoma)

- a) Construya, en forma semicuantitativa, el diagrama de especiación del ácido sulfhídrico (H_2S).
- b) ¿Cuáles son las especies predominantes a pH 3,0; 6,5; 9,0 y 14,0?

Datos: $K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 3 \times 10^{-13}$.

9.2.4. Soluciones reguladoras (buffer)

Problema 10 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

- a) Calcular el pH de una solución 0,169 M en NH_3 y 0,183 M en NH_4Cl .
- b) Calcular el pH resultante de agregar 10 mL de HCl 0,1 M a 80 mL de la solución del punto anterior.

Dato: $K_b(NH_3) = 1,8 \times 10^{-5}$.

Problema 11 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

- a) ¿Cuáles de las siguientes soluciones emplearía para preparar dos buffers, uno de pH 9 y otro de pH 4?
 - i) NH_4Cl 1,5 M $pK_a NH_4^+ = 9,25$
 - ii) $NaCH_3COO$ 1,0 M
 - iii) CH_3COOH 1,0 M $pK_a CH_3COOH = 4,75$
 - iv) HCl 1,0 M
 - v) $NaOH$ 1,0 M
- b) A partir de esas soluciones indique cómo prepararía 200 mL de un buffer de pH 4.

<https://youtu.be/plE0b-4hs5k?t=2>

Problema 12 (Desafío Adicional)

Se desea preparar un buffer de pH = 7,20. Para ello dispone sólo de los siguientes reactivos:

- solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) 1,0 M
- NaOH (sólido)

Indique cómo procedería para preparar 1 L de solución reguladora con una concentración total de 1 M.

Datos: K_a 's H_3PO_4 : $7,1 \cdot 10^{-3}$; $6,3 \cdot 10^{-8}$; $4,4 \cdot 10^{-13}$

Problema 13 (Para resolver en forma autónoma)

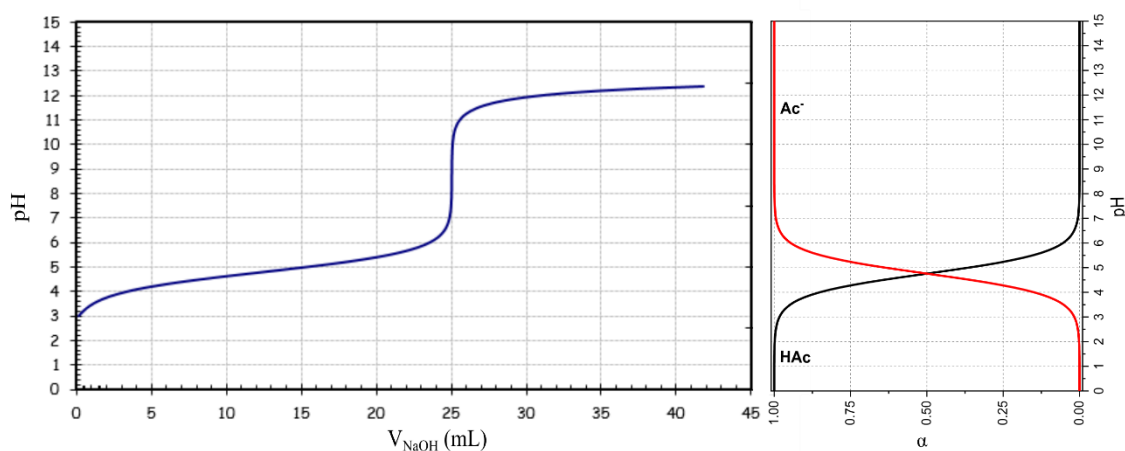
En un laboratorio de análisis ambientales se utiliza un buffer $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ para regular en un valor de 9,25 el pH del medio en una titulación complejométrica. La concentración total del buffer es 1M y se desea saber hasta qué punto puede llegar a diluirse manteniendo una cierta capacidad reguladora. Para eso, estime el pH final de la solución al agregarle 1 mL de HCl 1M a 1 L de diferentes diluciones ya preparadas. Teniendo en cuenta que el pH no debe ser menor a 9,00 para que la titulación se realice con un error aceptable, identifique cuál es la solución más diluida que puede utilizarse.

(Considere despreciable el cambio de volumen producido por el agregado de la solución de HCl.)

[Buffer] ₀ (M)	[HCl] ₀ (M)	pH _{final}
0		
1		
0,1		
0,01		
0,001		

Problema 14 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

A continuación, se muestra un gráfico de pH vs volumen agregado de NaOH, para una titulación de 25ml de ácido acético 0,1M con una solución de NaOH 0,1M. Este tipo de gráficos son denominados curvas de titulación ácido-base.



- Haciendo uso del diagrama de especiación del ácido acético, el cual se presenta de forma tal que las escalas de pH de ambos gráficos coincidan. ¿Cuáles son las especies predominantes del ácido acético en la curva de titulación para un $V_{\text{NaOH}} = 12,5\text{mL}$? ¿Por qué la curva de titulación no presenta cambios significativos de pH en torno a dicho volumen?
- Calcule el volumen de NaOH necesario para alcanzar el punto de equivalencia de la titulación. ¿En qué zona de la curva de titulación se ubica dicho valor?
- Calcule el pH en el punto de equivalencia.

<https://youtu.be/qt6ZpAh1bhM?t=77>

9.3 TRABAJO PRÁCTICO: EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE

9.3.1 OBJETIVOS

De aprendizaje:

- Aplicar los conceptos adquiridos en el trabajo práctico de equilibrio químico al caso particular del equilibrio ácido-base. Incorporar los conceptos de “punto final” y “punto de equivalencia” de una titulación.
- Familiarizarse con el concepto de soluciones reguladoras y su utilidad.

Operativos:

- Realizar una curva de titulación potenciométrica.
- Analizar la dependencia de la capacidad reguladora con la concentración.

9.3.2 INTRODUCCIÓN

¿En qué consiste una titulación ácido-base?

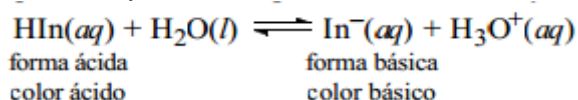
La titulación es una de las técnicas más comunes en la química analítica para la determinación de la concentración de sustancias en solución. El conocimiento de esta técnica es esencial en el laboratorio químico; de hecho, ya la hemos aplicada en la Unidad 8 para la determinación de la concentración de dos muestras comerciales de diferente tipo: vinagre (titulación ácido-base c/inidcador) y agua oxigenada (titulación redox autoindicada).

Como hemos visto, en el procedimiento de titulación un volumen medido de una solución de concentración exactamente conocida, llamada solución estándar, se agrega en forma gradual a un volumen medido de otra solución cuya concentración se desea determinar, hasta que la reacción química entre las dos soluciones se complete. Por ejemplo dada una solución ácida, puede determinarse su concentración midiendo el volumen requerido de una solución básica de concentración conocida (solución titulante) para neutralizarla (titulación ácido-base). La concentración de la solución titulante a su vez se determina utilizando un patrón de alto grado de pureza (valoración). Para reconocer el punto final de la titulación se puede utilizar un indicador ácido-base que cambie de color cuando se ha llegado al final de la titulación o bien se puede utilizar un pH-metro, con el cuál se obtiene el pH a lo largo de la titulación por medición del potencial que se desarrolla a través de una delgada membrana de vidrio que separa dos soluciones con distinta concentración de protones (H^+).

Para estimar el pH de una solución, se observa el color que toman distintos indicadores agregados a la muestra (Ver Recuadro 1). Conociendo el intervalo en que vira cada indicador (rango de viraje) es posible acotar el pH de la solución entre dos valores próximos. Un ejemplo es la fenolftaleína, que pasa de incolora en medio ácido a rosa en medio básico. Los indicadores se utilizan en las titulaciones para marcar el “punto final” de la misma, y su correcta elección es clave para la determinar la concentración de una muestra.

Recuadro 1 ¿Qué es un indicador ácido-base?

Los indicadores ácido-base son ácidos orgánicos débiles (indicadores ácidos) o bases orgánicas débiles (indicadores básicos) cuya forma ácida tiene color diferente al de su forma básica conjugada, es decir que tienen la particularidad de variar su color dependiendo de la concentración de protones o pH de la solución. Si designamos a la forma ácida HIn y a la forma conjugada como In⁻, el equilibrio entre ambas formas está dado por:



La proporción entre la concentración de ambas formas dependerá del pH, según la ecuación:

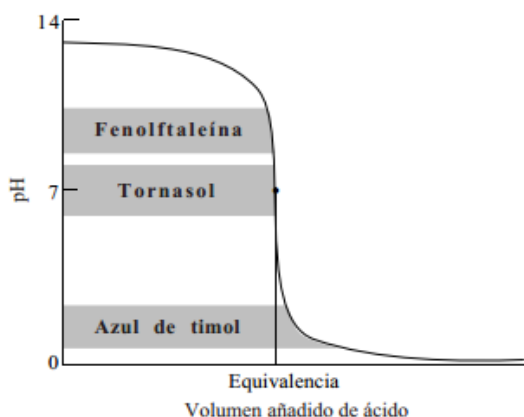
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{in}} - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

color ácido cuando $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 10$, es decir $\text{pH} < \text{p}K_{\text{in}} - 1$
color básico cuando $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} < \frac{1}{10}$, es decir $\text{pH} > \text{p}K_{\text{in}} + 1$

Llamamos “intervalo de viraje de un indicador” al ámbito de pH en el cual el color cambia en forma apreciable, debido a que la forma (HIn o In⁻) que predominaba a cierto pH, con una concentración al menos 10 veces superior a la otra, pasa a estar en una concentración al menos 10 veces menor a la otra. El rango de viraje definido de esta manera corresponde, entonces, a $\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$.

La apreciación del color que toma un indicador agregado a una porción de una solución permite acotar el rango de pH de la misma; repitiendo el experimento con distintos indicadores (o usando “indicadores mezcla”) puede estimarse visualmente el pH de una solución.

Por otro lado, los indicadores permiten la detección del “punto final” de una titulación (el punto en el cual uno decide que se ha alcanzado la relación estequiométrica). Para que el indicador sea efectivo para la titulación que estamos llevando a cabo, el “rango de viraje” tiene que estar dentro del salto de pH que se produce alrededor del “punto de equivalencia”, aquel en el cual el número de moles de ácido monoprótico y de base monohidroxílica que han reaccionado es el mismo. No siempre puede determinarse el punto de equivalencia pero sí el “punto final” de la titulación mediante cambio de color del indicador.



Idealmente un indicador debería cambiar de color justo en el punto de equivalencia de la titulación. Sin embargo para el caso de ácido fuerte-base fuerte por ejemplo, el cambio de pH es tan brusco en el punto de equivalencia que se puede utilizar más de un indicador por ejemplo en este caso Fenolftaleína y Tornasol (Figura 2), no así Azul de timol con el cual se obtendría un resultado erróneo.

Figura 1. Ejemplo de curva de titulación base fuerte-ácido fuerte

¿Cómo se mide el pH mediante el empleo de un pH-metro?

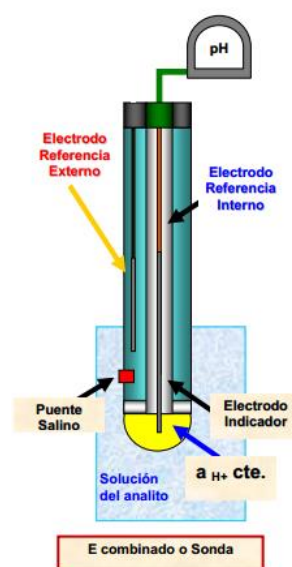
Los pH-metros son instrumentos ampliamente utilizados en laboratorios de química que permiten censar la concentración de protones de una solución (estrictamente mide la actividad de H^+ , a_{H^+} , que es igual a la concentración únicamente en soluciones muy diluidas). Las técnicas que emplean pH-metros para la medición de pH se denominan potenciométricas.

En la Figura 2.A se muestra una fotografía de un arreglo experimental de una potenciometría, mientras que en la Figura 2.B se presenta un pH-metro con sus componentes detallados. La Figura 3 representa una versión ampliada del bulbo que se encuentra en el extremo inferior del pH-metro. Dicho bulbo consiste en una membrana de vidrio que está en contacto con la solución cuyo pH se quiere medir y con una solución interna de pH constante (estrictamente, una solución de a_{H^+} constante).

Los bordes internos y externos de la membrana tienen la capacidad de intercambiar H^+ con las soluciones con las que están en contacto. Dependiendo del pH de cada una de ellas se produce una distribución de cargas en cada borde dando lugar a una diferencia de potencial. El concepto de potencial y otros que son relevantes para comprender el funcionamiento de un pH-metro serán vistos en profundidad en la Unidad N° 9 (reacciones redox). En este punto solamente interesa que la diferencia de potencial (o voltaje) producido depende del pH de la solución incógnita y puede ser medido gracias a los restantes componentes del pH-metro que se muestran en la Figura 3.B) (electrodos de referencia internos y externos, electrodo indicador y puente salino).



(A)



(B)

Figura 2. (A) Fotografía de un arreglo experimental empleado en una potenciometría. (B) Esquema detallado de un pH-metro monobastón.

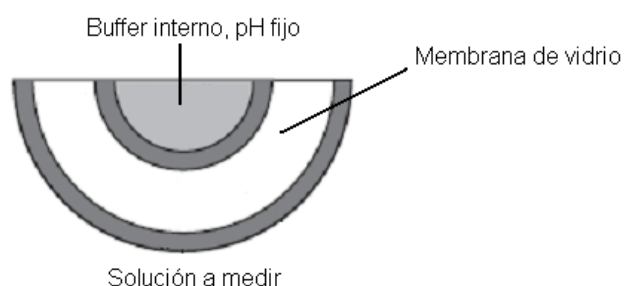


Figura 3. (Esquema del bulbo donde se puede ver la membrana de vidrio y su contacto con la solución a medir y el buffer interno.

El fenómeno de determinación de iones mediante el empleo de membranas selectivas se ha estudiado ampliamente y se conoce su sensibilidad. Además de las membranas de vidrio sensibles y selectivas a H^+ se han desarrollado electrodos de membrana que permiten cuantificar la concentración de iones tales como K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} y F^- , entre otros.

Por último, es importante remarcar que la determinación potenciométrica del pH es indirecta, ya que lo que se mide es un potencial y no un pH. Por este motivo, es necesario realizar una calibración del instrumento que permita relacionar la escala de pH con la de voltaje. Para ello los pH-metros tienen un protocolo de calibración, en los que se mide el voltaje producido al introducir el pH-metro en distintos buffers (generalmente de pH 4, 7 y 10).

9.3.3 PARTE EXPERIMENTAL

9.3.3.A: Curva de titulación potenciométrica

Metodología

Se obtendrá una curva de titulación potenciométrica por agregado de NaOH 0,5 M a una solución de ácido acético 0,5 M, registrando el pH con un pH-metro a lo largo de la experiencia. *Esta parte del TP se llevará a cabo en forma demostrativa.*

Procedimiento experimental

i) *Calibración del pH-metro (en caso de duda, consulte al plantel docente respecto del manejo del equipo).*

1. Encienda el equipo y déjelo estabilizar (el tiempo requerido para esto depende de cada equipo).
2. Lave el electrodo combinado con cuidado para evitar roturas y déjelo sumergido en agua destilada.
3. Seque suavemente el electrodo con papel absorbente.

4. Sumérjalo en el patrón de pH 7 y ajuste el equipo hasta leer el pH correspondiente en la escala. Espere unos segundos para ver si la lectura se mantiene constante.
5. Lave y seque el electrodo nuevamente.
6. Repita el paso 4 con el otro patrón (por ejemplo, pH 4).
7. Repita el paso 5.
8. Verifique que la lectura para los patrones no se ha modificado. De ser así, ajuste nuevamente y repita la medición. Esto puede ocurrir por falta de estabilización del equipo o maltrato del electrodo.

Luego de que realice estos pasos, el pH-metro se encuentra listo para ser usado.

Nota: tenga en cuenta que el método de calibración puede variar de un pH-metro a otro. Consulte el manual del pH-metro que utilizará. Al finalizar cada medición que realice, lave cuidadosamente el electrodo y déjelo sumergido en una solución de KCl. No dejar el electrodo seco durante períodos prolongados.

ii) Cálculos previos

Teniendo en cuenta el factor del titulante y las concentraciones de la solución a titular y del titulante, calcule el volumen de equivalencia. Es importante realizar este paso antes de comenzar la titulación.

iii) Titulación

1. Mida 10,00 mL de ácido acético 0,5 M con una pipeta aforada y colóquelo en un matraz de 50,00 mL.
2. Lleve a volumen con agua destilada.
3. Trasvase esta solución a un vaso de 100 mL y agregue tres gotas de solución de fenolftaleína.
4. Comience a agregar, desde una bureta, solución de hidróxido de sodio 0,5 M en pequeñas cantidades (entre 0,5 mL y 1,0 mL al comienzo y luego la menor cantidad que pueda). Anote el volumen agregado y el pH medido. Procure registrar el pH en el volumen de equivalencia previamente calculado y cuando haya agregado la mitad de dicho volumen.
5. Construya una tabla en la que figuren el pH medido en función del volumen de titulante agregado y el pH calculado. Seleccione volúmenes de titulante agregado en las distintas regiones de la curva de titulación y calcule el pH. (Sugerencia: calcule el pH antes del agregado de titulante, cuando se agregó la mitad del volumen necesario al punto de equivalencia, en el punto de equivalencia y cuando agregó titulante en exceso). Grafique ambos resultados.

Recomendación: Usted ya conoce cómo es una curva de titulación y sabe que en la zona cercana al punto de equivalencia un pequeño agregado de solución titulante produce una gran variación en el pH de la solución. Por este motivo, en las cercanías del punto de equivalencia (cuyo volumen calculó antes de iniciar la titulación) agregue el titulante de a gotas o fracciones de gota para poder tener puntos en la región del salto de pH.

9.3.3.B Comprobación de la capacidad reguladora de soluciones

Metodología

Se prepararán soluciones reguladores utilizando fosfato diácido de sodio (NaH_2PO_4) y fosfato monoácido de sodio (Na_2HPO_4) de distintas concentraciones y se comprobarán sus capacidades reguladoras agregando cantidades fijas de ácido o base.

Procedimiento experimental

1. Recibirá tres soluciones provistas por les docentes. La primera (solución A), ha sido preparada disolviendo 0,4 moles de fosfato diácido de sodio (NaH_2PO_4) y 0,4 moles de fosfato monoácido de sodio (Na_2HPO_4) en agua hasta alcanzar 1 L de solución: La segunda (Solución B) corresponde a una dilución 1:10 de la primera. La solución C corresponde a una dilución 1:100 de la primera.
2. Empleando una pipeta aforada, coloque 25,00 mL de la Solución A en un vaso de precipitados pequeño.
3. Mida el pH con el pH-metro y tome nota del mismo.
4. Agregue 1,00 mL de solución de ácido clorhídrico (HCl) 0,5 M con pipeta aforada, agite y mida el pH nuevamente.
5. Proceda de la misma forma con las otras dos soluciones.
6. Repita los pasos 3 a 6, pero empleando esta vez solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,5 M en lugar de ácido clorhídrico.
7. Construya una tabla con los valores obtenidos. ¿Qué relación encuentra entre la concentración de la solución y su capacidad reguladora?
8. Repita la experiencia usando 25,00 mL de solución de cloruro de sodio (NaCl) 1 M en lugar de la solución de NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 . ¿Qué conclusión puede sacar acerca de la capacidad reguladora del NaCl?

9.3.4 PREGUNTAS PARA AFIANZAR CONCEPTOS (se sugiere discutir las en grupo)

- 1) ¿Qué aproximación realiza al considerar que se trabaja durante todo el trabajo práctico con concentraciones?
- 2) ¿Qué error se introduciría en una titulación si una burbuja de aire quedara atrapada en el pico de la bureta y desapareciera durante la titulación?

3) Para el siguiente equilibrio, en el que HIn es la forma ácida de un indicador:



- Si el pH es 6, ¿cuánto vale la relación de concentraciones $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$?
- Idem para pH 8.
- ¿Qué pH se requiere para que la relación de concentraciones: $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$
 - sea mayor que 10?
 - sea menor que 0,1?

4) Indicar cuándo puede usar fenolftaleína como indicador.

5) Para la titulación de cada una de las siguientes soluciones:

- HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M
- NH_3 (amoníaco) 0,1 M con HCl 0,1 M ($\text{pK}_b = 4,75$)
- HAc (ácido acético) 0,1 M con NaOH 0,1 M ($\text{pK}_a = 4,75$)

¿Qué indicador de los siguientes elegiría para cometer menos error? Justificar.

Indicador A: $\text{pK}_{aA} = 4,9$

Indicador B: $\text{pK}_{aB} = 8,6$

Indicador C: $\text{pK}_{aC} = 6,8$

Indicador D: $\text{pK}_{aD} = 3,2$

6) Se titulan 20,00 mL de NaOH 0,1 M con HCl 0,2 M utilizando fenolftaleína como indicador:

- ¿cuál es el pH en el punto de equivalencia?
- completar el siguiente cuadro:

Volumen de HCl agregado	pH	color de la solución
0		
5		
10		
20		

Repetir el problema para la titulación de 20,00 mL de HA ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) con NaOH 0,1 M.

- ¿Cuál es el pH de una solución 0,10 M en ácido perclórico (HClO_4) y 0,10 M en perclorato de potasio (KClO_4)? ¿Se trata de una solución reguladora? Tenga en cuenta que el HClO_4 es un ácido fuerte.
- De acuerdo a los ensayos realizados en el laboratorio, ¿en qué condiciones diría que es válida la ecuación de Henderson-Hasselbach?

9.4 MODELO DE INFORME

Turno:

Comisión:

Integrantes:

Objetivos:

.....

.....

.....

.....

.....

9.4.1 Curva de titulación potenciométrica de ácido acético con hidróxido de sodio.

Soluciones empleadas:

Concentración de la solución de ác. Acético / M	
Volumen de muestra / mL	
Concentración de NaOH (titulante) / M	
Factor NaOH	
Indicador utilizado	

Calcular el pH para los puntos indicados y completar la siguiente tabla:

Condición	Vol. NaOH agregado /mL	Color de la solución.	pH medido	pH calculado
Antes de agredo de titulante				
$V = V_{eq} / 2$				
$V_{PF} = V_{Eq}$				
$V \gg V_{Eq}$ ($V = 3/2 V_{Eq}$)				

Adjuntar la curva de titulación potenciométrica (pH vs V_{NaOH} / mL) experimental, que incluya además los puntos calculados.

Discusión y Conclusiones:

.....

.....

.....

.....

.....

9.4.2. Comprobación de la capacidad reguladora de soluciones

CNaH_2PO_4 / M	CNa_2HPO_4 / M	Conc. Total / M	pH inicial	pH final	$V_{\text{HCl}} 0,5 \text{ M}$ agreg./mL

Sc. NaCl				
----------	--	--	--	--

CNaH_2PO_4 / M	CNa_2HPO_4 / M	Conc. Total / M	pH inicial	pH final	$V_{\text{NaOH}} 0,5 \text{ M}$ agreg./mL

Sc. NaCl				
----------	--	--	--	--

Discusión y Conclusiones:

.....

.....

.....

.....

.....