



UCSF
Universidad Católica
de Santa Fe

Farmacia



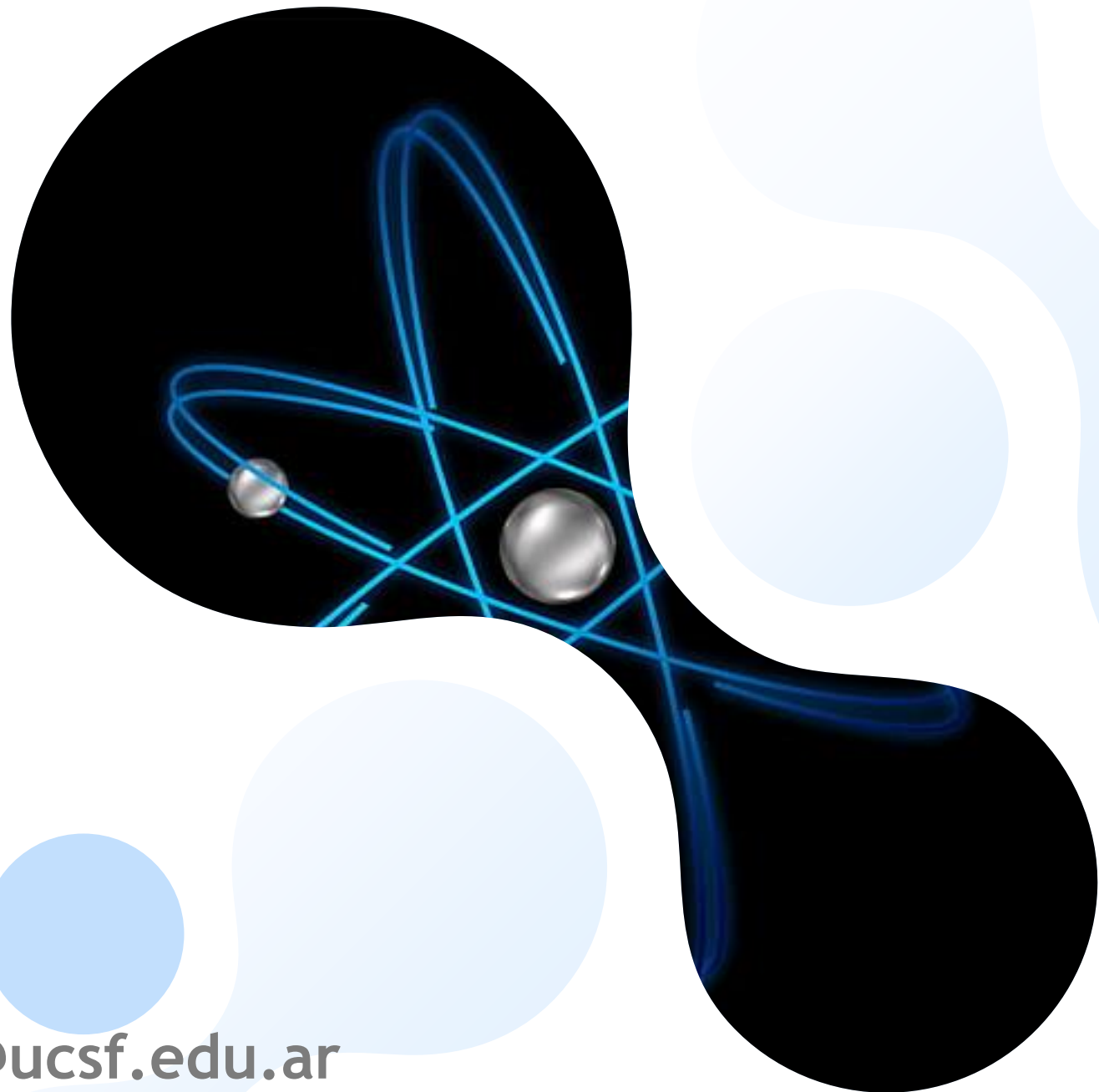
Facultad de Ciencias de la Salud

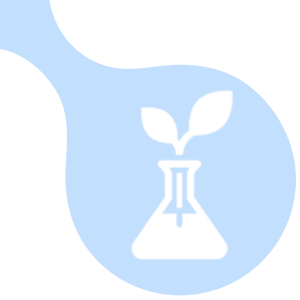
Química General

**Cristhian Andrés
Fonseca B.**



cristhian.fonsecabenitez@ucsf.edu.ar





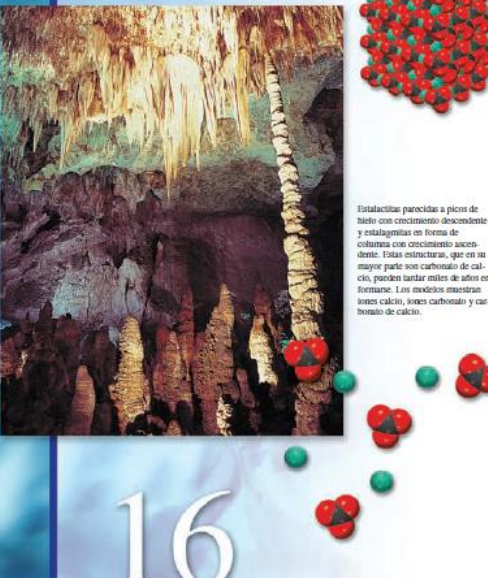
Ácidos y Bases II





Bibliografía de apoyo

Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad



Estalactitas parecidas a picos de hielo con crecimiento descendente y estalagmitas en forma de columnas con crecimiento ascendente. Estas estructuras, que en su mayor parte son carbonato de calcio, pueden tardar miles de años en formarse. Los modelos muestran iones calcio, iones carbonato y carbonato de calcio.

16

Chang, Capítulo 16



LA GRAN BARRERA DE CORAL se extiende por la costa oriental de Australia a lo largo de 2500 km. Los arrecifes de coral están entre los ecosistemas más diversos del planeta.

17

ASPECTOS
ADICIONALES
DEL EQUILIBRIO
ACUOSO

Brown, Capítulo 17

Equilibrios iónicos II: amortiguadores y curvas de titulación

19



Las antocianinas son un tipo general de pigmentos solubles en agua que se encuentran en casi todas las plantas. Cada color salvo el verde se ha registrado, siendo los más comunes el rojo, azul y púrpura. Las antocianinas son indicadores naturales, ya que su color varía con el pH. Ciertas plantas pueden tener flores de colores distintos dependiendo de la acidez del suelo donde crecen. Por ejemplo, los geranios contienen la antocianina pelargonina, la cual cambia de naranja rojizo (ácido) a azul (básico).

CONTENIDO

- 19.1 Efecto del ion común y soluciones amortiguadoras
- 19.2 Acción amortiguadora
- 19.3 Preparación de soluciones amortiguadoras
- 19.4 Indicadores ácido-base
- Curvas de titulación
- 19.5 Curvas de titulación ácido fuerte/base fuerte
- 19.6 Curvas de titulación ácido débil/base fuerte
- 19.7 Curvas de titulación ácido débil/base débil
- 19.8 Resumen de cálculos ácido-base

Whitten, Capítulo 19



Fuerza de los ácidos y las bases

Electrolitos

Sustancias que se pueden disociar en iones cuando están en solución acuosa

Fuertes

Disociación = 100%

$$K_{eq} \gg 1$$

Débiles

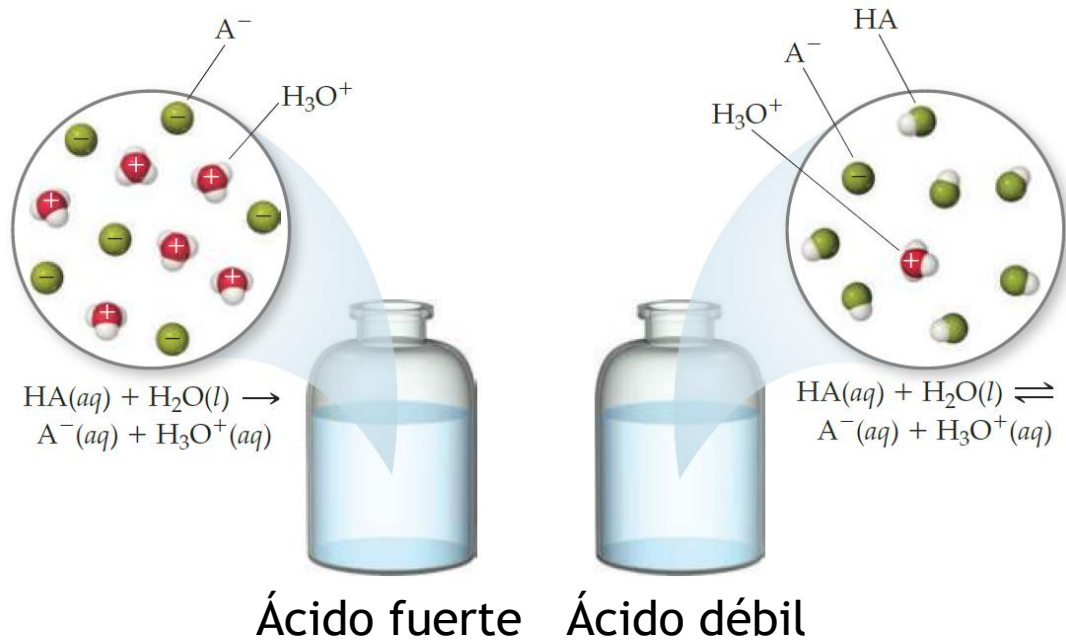
Disociación < 100%

$$K_{eq} < 1$$

Los valores de K_a y K_b están tabulados a 25 °C

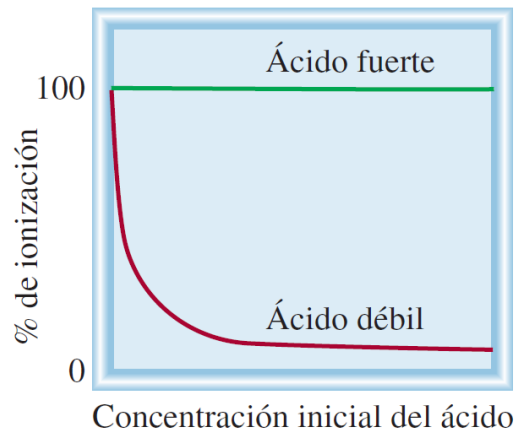


Porcentaje de ionización

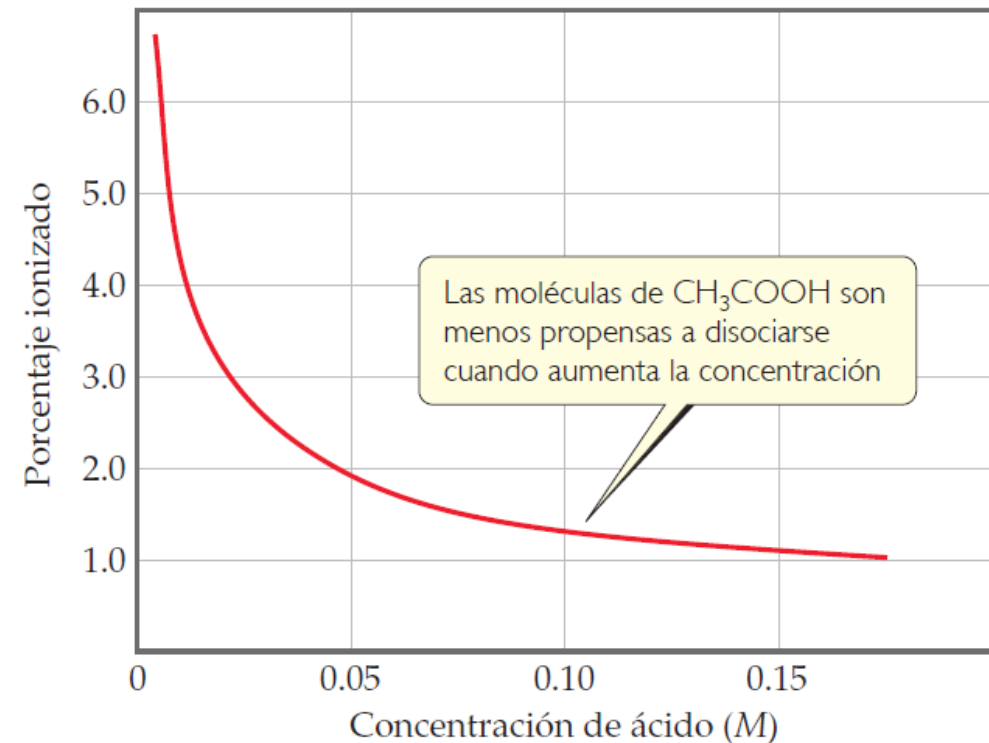


$$\% \text{ ionización} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} \times 100\%$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0}$$



Cuanto más fuerte es un ácido, mayor será su porcentaje de ionización. Cuanto más diluido esté un ácido débil, mayor será su porcentaje de ionización.

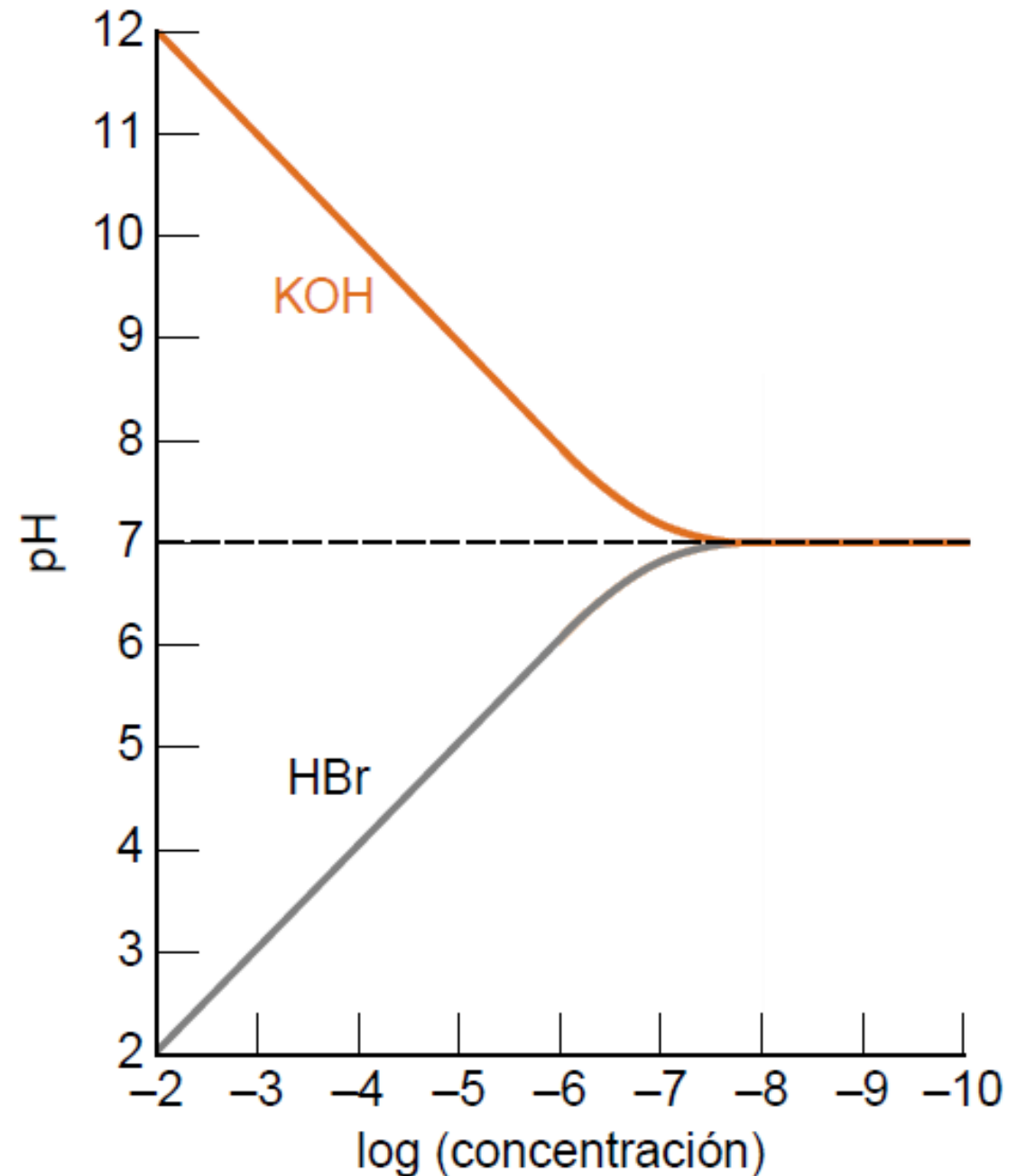




pH vs Concentración

Tanto para ácidos como para bases fuertes, la variación del pH en función del logaritmo de la concentración muestra una relación directamente proporcional debido a la alta disociación de los electrolitos fuertes.

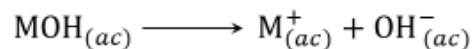
Cuando los electrolitos fuertes están muy diluidos, el pH se acerca más a la neutralidad indicando que el equilibrio iónico del agua está más involucrado en el equilibrio de disociación ácido o básico y ya no puede ser despreciado.





Métodos para calcular pH

Ecuaciones Útiles (Opcionales)

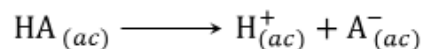


1. Base Fuerte concentrada				
1.0-10 ⁻⁶ M	$K_b > 1$	$\alpha=1$	$[\text{M}^+] \gg [\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-] = [\text{M}^+] = C_b$
2. Base Fuerte diluida				
10 ⁻⁶ -10 ⁻⁸ M	$K_b > 1$	$\alpha=1$	$[\text{OH}^-] = [\text{M}^+] + [\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]^2 - C_b[\text{OH}^-] - K_w = 0$
3. Base Fuerte muy diluida				
<10 ⁻⁸ M	$K_b > 1$	$\alpha=1$	$[\text{M}^+] \approx [\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = \sqrt{K_w}$

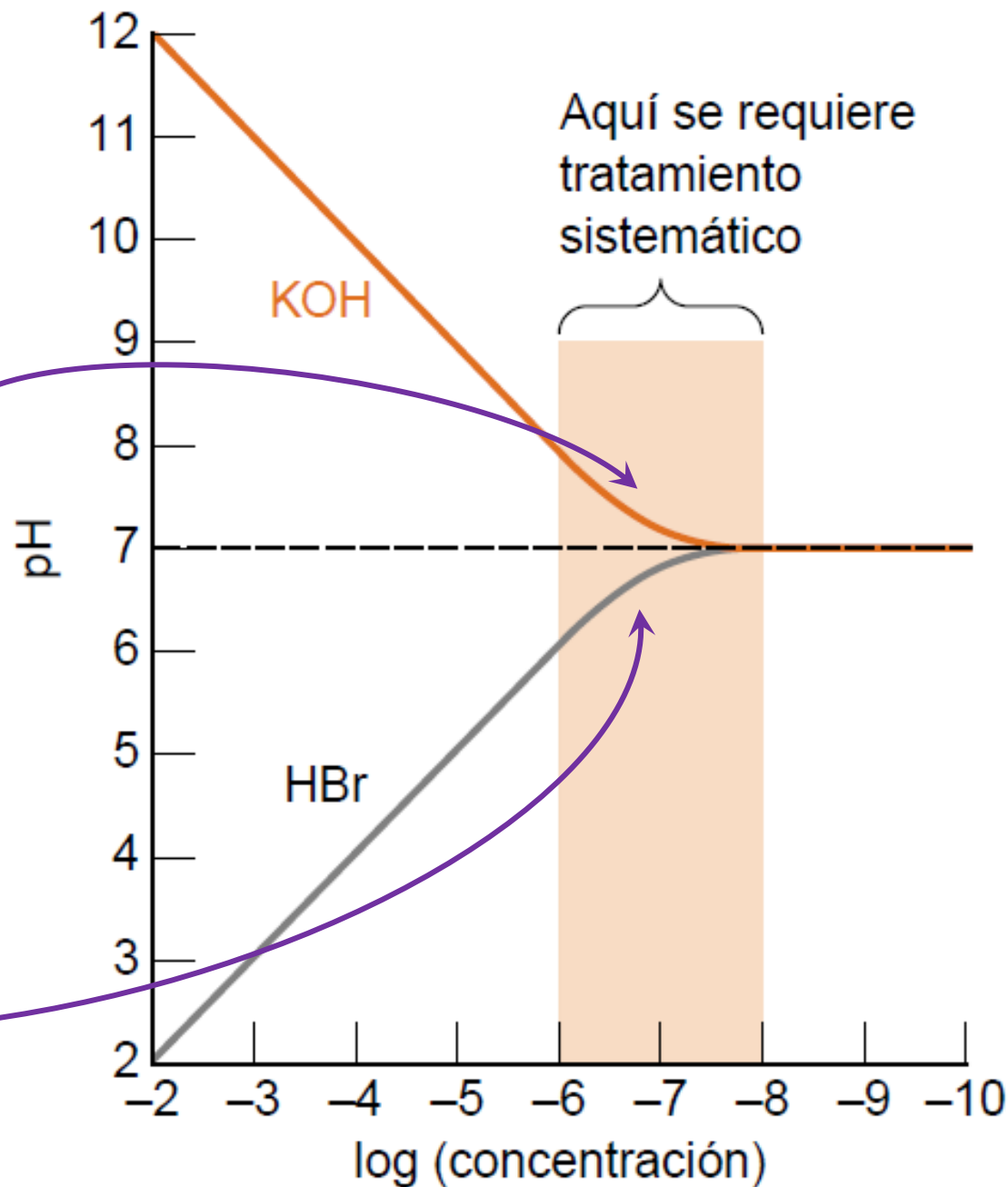


Métodos para calcular pH

Ecuaciones Útiles (Opcionales)

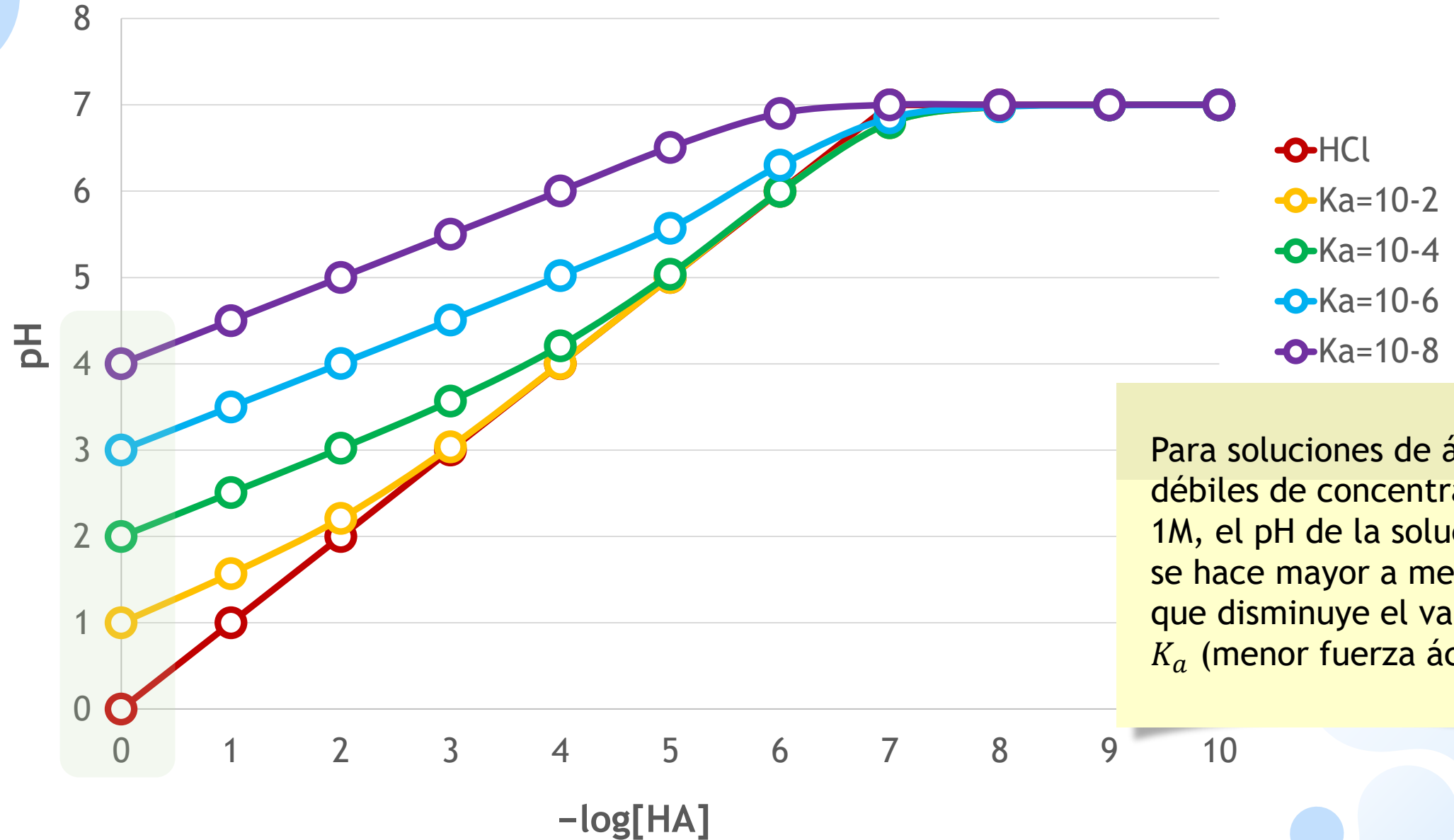


1. Ácido Fuerte concentrado				
1.0-10 ⁻⁶ M	$K_a > 1$	$\alpha=1$	$[\text{A}^-] \gg [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = C_a$
2. Ácido Fuerte diluido				
10 ⁻⁶ -10 ⁻⁸ M	$K_a > 1$	$\alpha=1$	$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+]^2 - C_a[\text{H}^+] - K_w = 0$
3. Ácido Fuerte muy diluido				
<10 ⁻⁸ M	$K_a > 1$	$\alpha=1$	$[\text{A}^-] \approx [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$



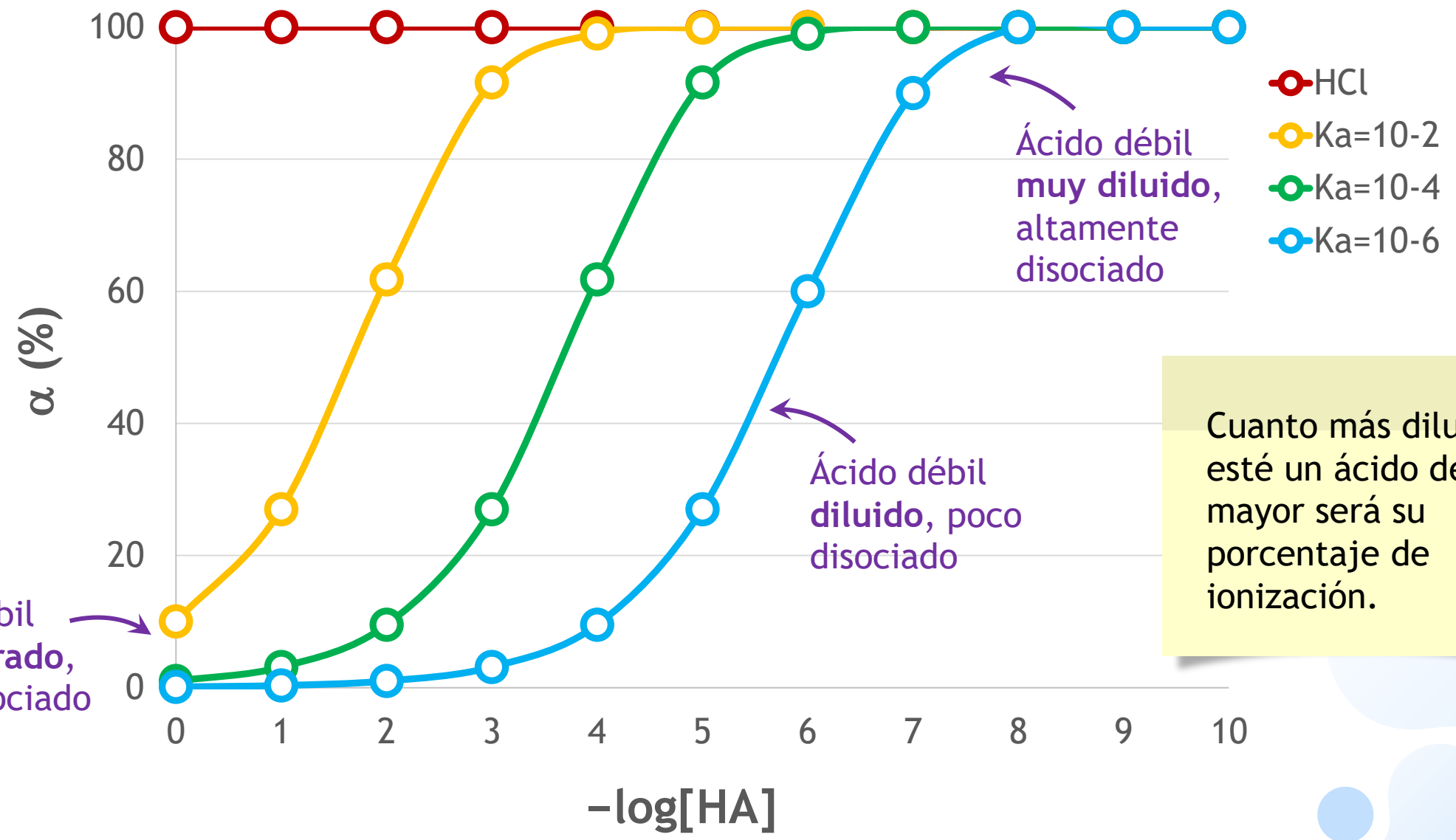


Influencia de K_a en la fuerza ácida





Grado de disociación α vs. $-\log[HA]$

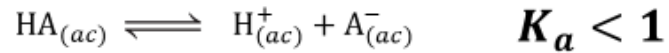


Cuanto más diluido esté un ácido débil, mayor será su porcentaje de ionización.



Métodos para calcular pH

Ecuaciones Útiles (Opcionales)



1. Ácido débil concentrado, poco disociado

$1 \cdot 10^{-2}$	$\alpha < 1$ Poca disociación	$[\text{A}^-] \gg [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_a}$
-------------------	----------------------------------	----------------------------------	---------------------------------

2. Ácido débil diluido, poco disociado

$10^{-3} - 10^{-6} \text{ M}$	$\alpha < 1$ Poca disociación	$[\text{A}^-] > [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] - C_a K_a = 0$
-------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	---

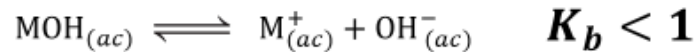
3. Ácido débil muy diluido, altamente disociado

$< 10^{-6} \text{ M}$	$\alpha \approx 1$ Alta disociación	$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+]^2 - C_a [\text{H}^+] - K_w = 0$
-----------------------	--	---	---



Métodos para calcular pH

Ecuaciones Útiles (Opcionales)



1. Base débil concentrada, poco disociada

$1 \cdot 10^{-2}$	$\alpha < 1$ Poca disociación	$[\text{B}^+] \gg [\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$
-------------------	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------

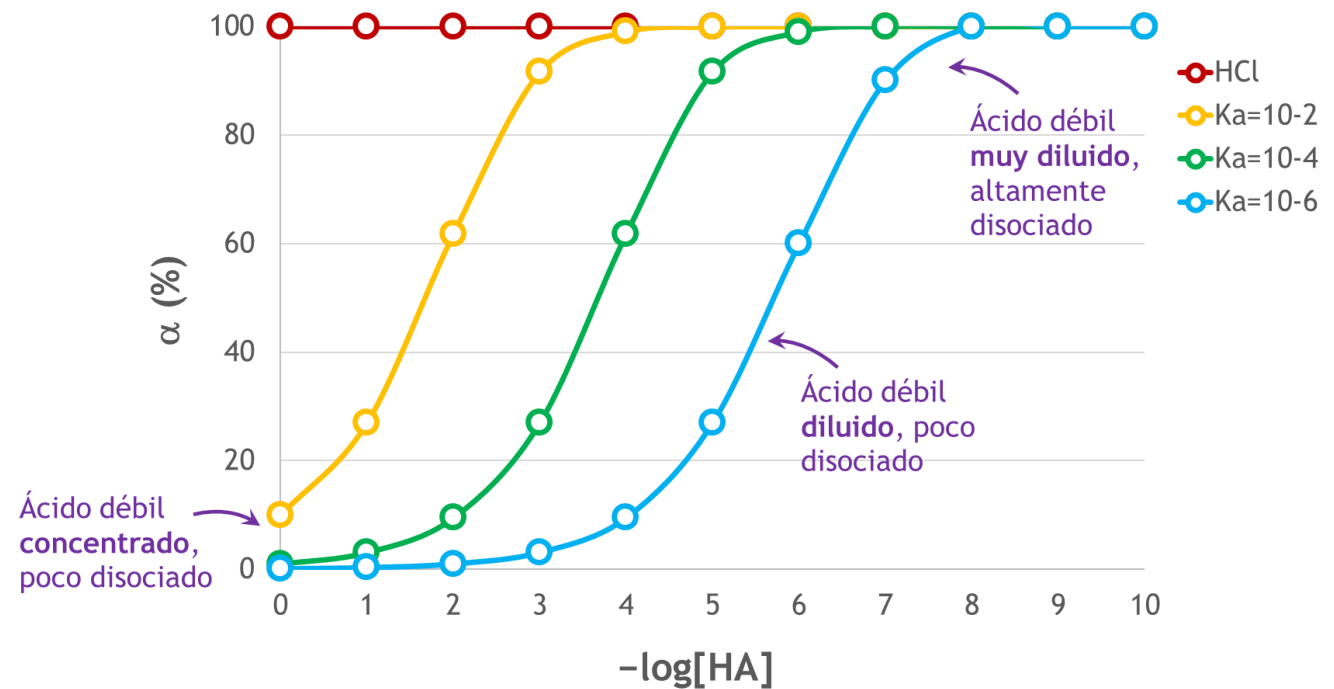
2. Base débil diluida, poco disociada

$10^{-3} - 10^{-6} \text{ M}$	$\alpha < 1$ Poca disociación	$[\text{B}^+] > [\text{OH}^-]$	$[\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - C_b K_b = 0$
-------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	---

3. Base débil muy diluida, altamente disociada

$< 10^{-6} \text{ M}$	$\alpha \approx 1$ Alta disociación	$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$	$[\text{OH}^-]^2 - C_b [\text{OH}^-] - K_w = 0$
-----------------------	--	---	---

Grado de disociación α vs. $-\log[\text{HA}]$

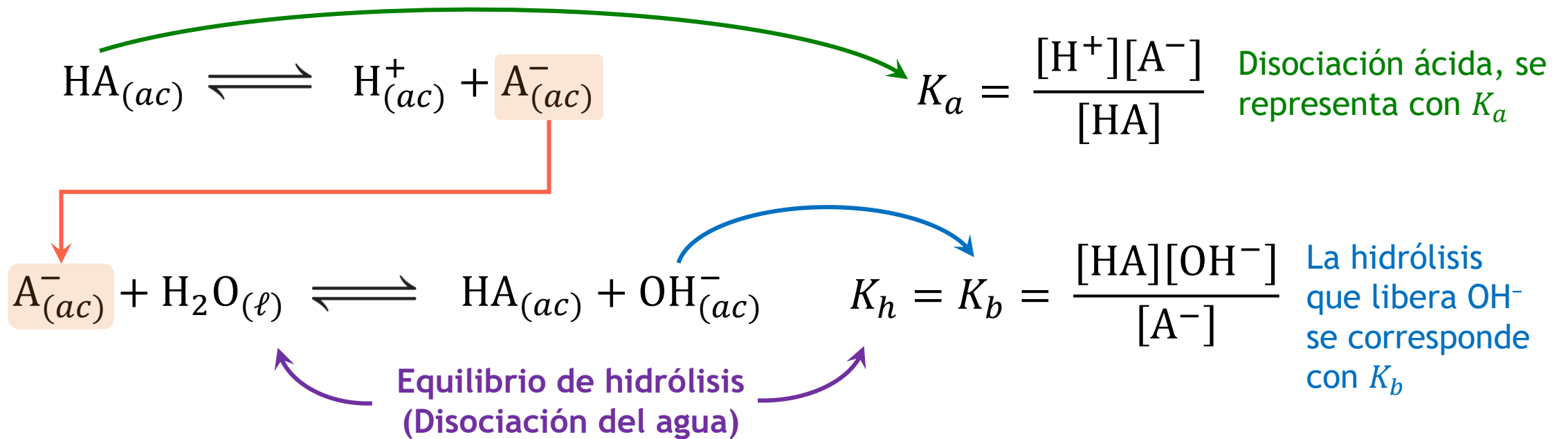


Cuanto más diluido esté un ácido débil, mayor será su porcentaje de ionización.



Relación entre K_a y K_b

La **solvólisis** es la reacción de una sustancia con el solvente en el que está disuelta. A las reacciones de solvólisis que tienen lugar en solución acuosa, se les da el nombre de reacciones de **hidrólisis** (gr. *hydro*: agua y *lisis*: rompimiento, disociación del agua). Un tipo común de hidrólisis es la reacción del anión de un ácido débil (la base conjugada) con el agua para dar moléculas de ácido no ionizadas y iones OH^- ; esto rompe el balance $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ del agua y produce soluciones básicas.





Relación entre K_a y K_b

Las constantes de disociación ácida K_a y básica K_b , pueden ser de mayor utilidad si se emplean como valores de la operación p :

La operación p se lee como “el logaritmo negativo de”

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

$$K_a K_b = K_w$$

Ácido fuerte (HCl) \longrightarrow muy débil (Cl^-)
débil (HCN) \longrightarrow más fuerte, pero aún débil (CN^-)

Base fuerte (OH^-) \longrightarrow muy débil H_2O
débil (NH_3) \longrightarrow más fuerte, pero aún débil (NH_4^+)

Base conjugada

K_a pequeña
 pK_a grande

Ácido conjugado
más fuerte

K_a grande
 pK_a pequeña

K_b grande
 pK_b pequeña

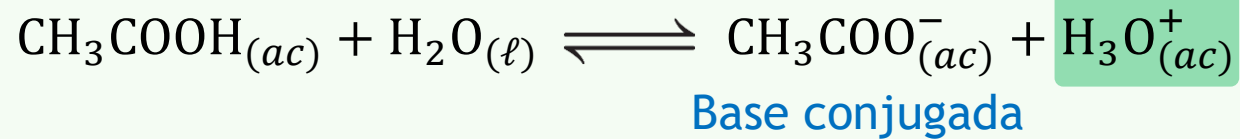
Base conjugada
más fuerte

K_b pequeña
 pK_b grande



Propiedades Ácido-Base de las sales

Equilibrio de disociación ácida



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Equilibrio de hidrólisis



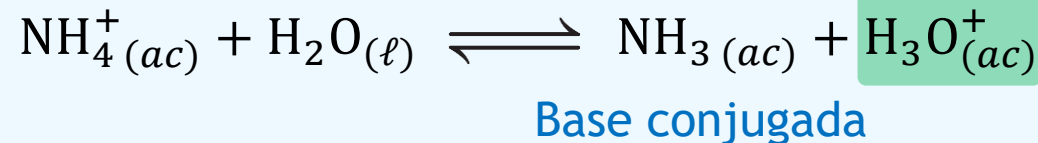
$$K_h = K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Equilibrio de disociación básica



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Equilibrio de hidrólisis



$$K_h = K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$



Propiedades Ácido-Base de las sales

Sales en las que se hidroliza el catión y el anión

Ácido Débil + Base Débil (sistemas de mayor complejidad)

$$K_b > K_a$$

Solución Básica

El anión se hidroliza más que el catión
 $[OH^-] > [H^+]$ en el equilibrio

$$K_b < K_a$$

Solución Ácida

El catión se hidroliza más que el anión
 $[OH^-] < [H^+]$ en el equilibrio

$$K_b \approx K_a$$

Solución Neutra (aprox.)

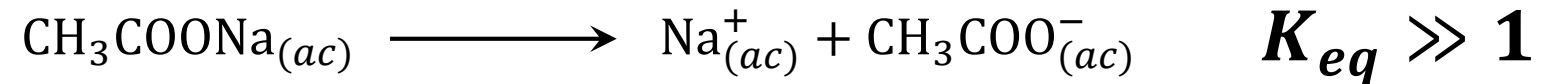


Efecto del ion común

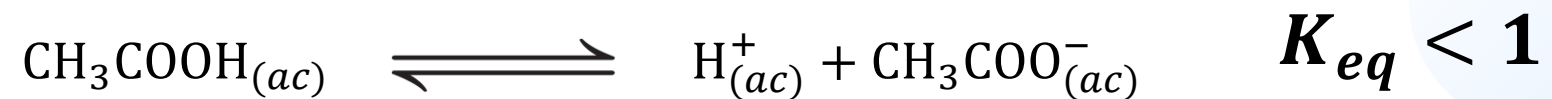
Las soluciones de un ácido débil o una base débil liberan iones que son susceptibles de hidrolizar de alguna de las maneras anteriores.

¿Qué sucede cuando se mezcla, por ejemplo, un ácido débil como el acético (CH_3COOH) y una sal soluble de ese ácido, como el acetato de sodio (CH_3COONa)? Ambas soluciones comparten un **ion común**: CH_3COO^- .

El acetato de sodio es un compuesto iónico soluble; por lo tanto, es un **electrolito fuerte**:

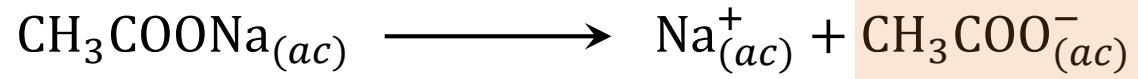


El ácido acético es un **electrolito débil** que se ioniza solo parcialmente:





Efecto del ion común



Cuando una solución de un electrolito débil se altera por adición de uno de sus iones provenientes de otra fuente, la ionización del electrolito débil se inhibe.

Cuando se tiene acetato de sodio (CH_3COONa) y ácido acético (CH_3COOH) en la misma solución, el ion CH_3COO^- ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la izquierda consumiendo iones H^+ (principio de Le Châtelier):



La adición de iones CH_3COO^- desplaza el equilibrio y reduce $[\text{H}^+]$



Efecto del ion común

Cálculo de pH cuando se involucra un ion común

¿Cuál es el pH de una disolución preparada agregando 0.30 mol de ácido acético y 0.30 mol de acetato de sodio a suficiente agua para hacer 1.0 L de disolución? (ver ejercicio resuelto 17.1, Brown página 752)

Estrategia:

1. Considere cuáles solutos son electrolitos fuertes y cuáles son electrolitos débiles, e identifique las especies principales en la solución.
2. Identifique el equilibrio importante que es la fuente de H^+ y que, por lo tanto, determina el pH.
3. Tabule las concentraciones de los iones implicados en el equilibrio (método ICE).
4. Utilice la expresión de la constante de equilibrio para calcular $[H^+]$ y luego el pH.



Efecto del ion común

Otro método útil para calcular el pH de una solución en la que se tiene una mezcla de un electrolito débil (ácido o base) y una sal soluble de ese electrolito, se puede realizar a través de la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{base conj. (sal)}}}{C_{\text{ácido}}}$$

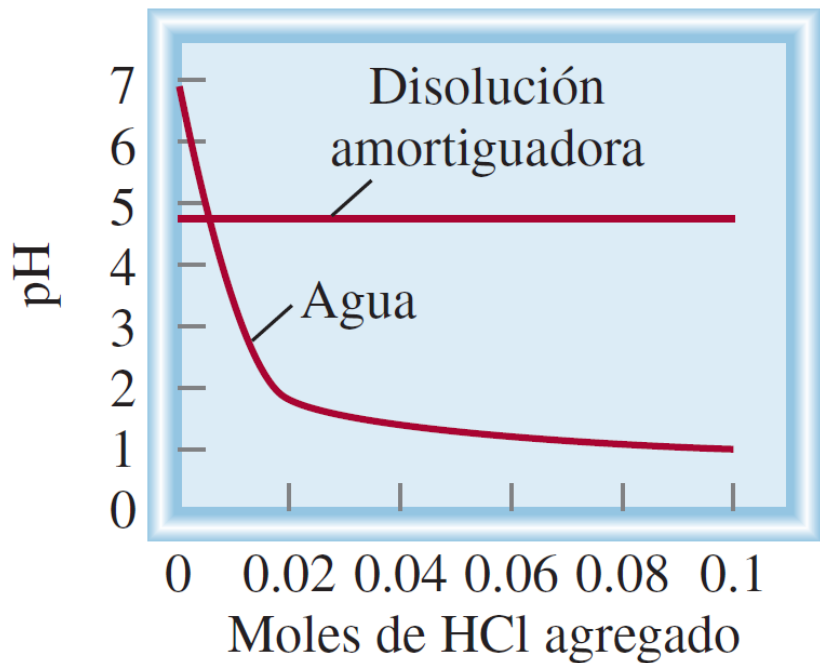
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{ácido}}}{C_{\text{base conj. (sal)}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{C_{\text{ácido}}}{C_{\text{base conj. (sal)}}$$



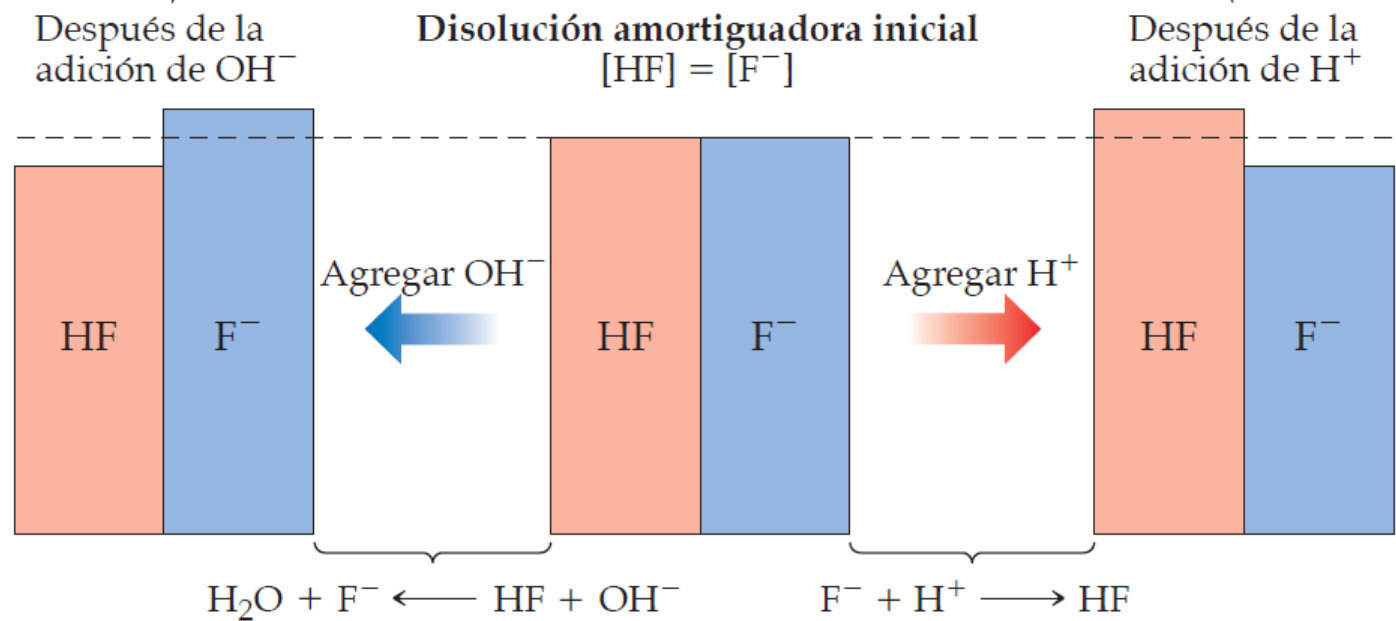
Soluciones amortiguadoras

Las soluciones amortiguadoras, reguladoras o *buffer* son soluciones que cuando se diluyen o se les adicionan pequeñas cantidades de ácidos o bases no modifican en forma apreciable su valor de pH.



La presencia de HF contrarresta la adición de la base; es pequeño el incremento en el pH

La presencia de F⁻ contrarresta la adición del ácido; es pequeña la disminución del pH

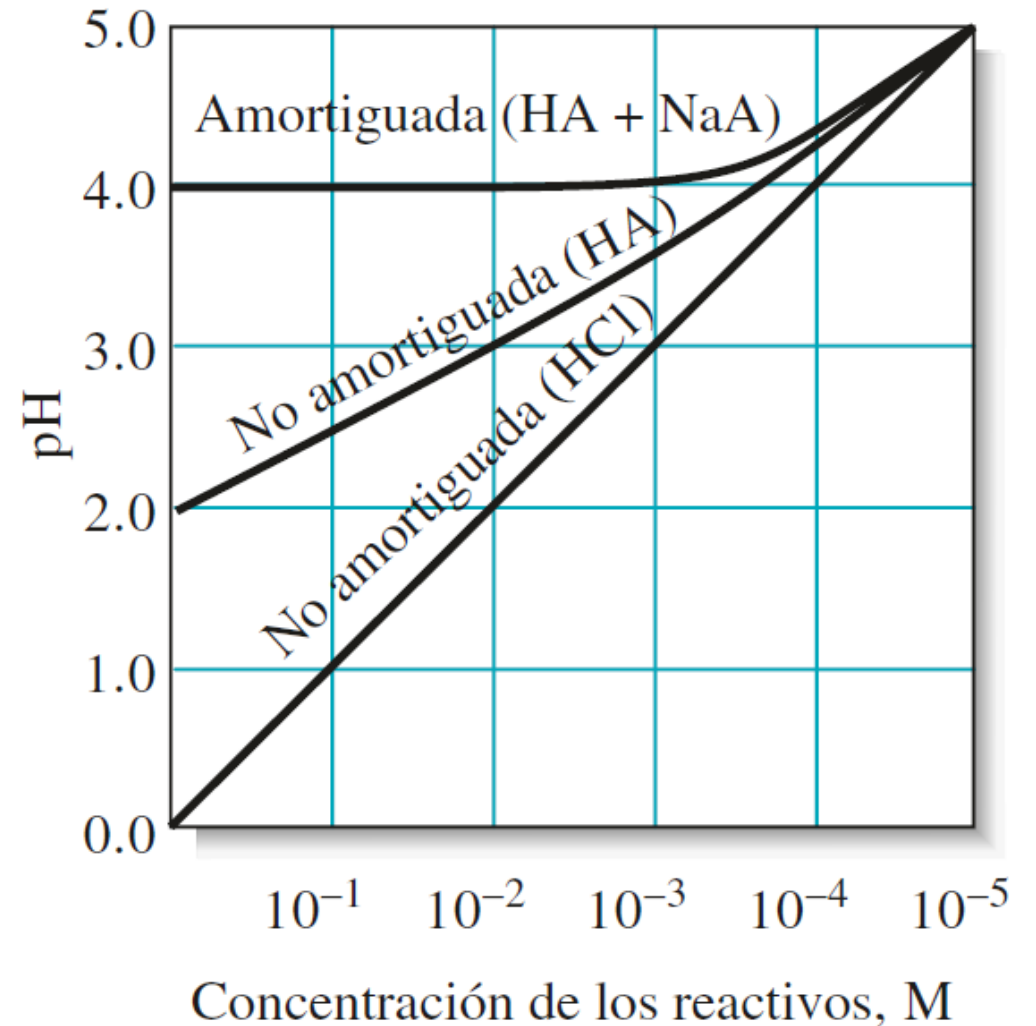




Soluciones amortiguadoras

Efecto de la dilución en el pH de soluciones amortiguadas y no amortiguadas. La constante de disociación para el HA es 1.00×10^{-4} . Las concentraciones iniciales de soluto son de 1.00 M.

Para las soluciones amortiguadoras, la dilución afecta relativamente poco la capacidad reguladora del pH. Los sistemas con soluciones reguladoras pueden mantenerse muy estables a lo largo del tiempo y muchos de ellos hacen parte de los sistemas biológicos.





Soluciones amortiguadoras

Las formas de obtener una solución amortiguadora son, generalmente:

Buffer
HA/A⁻



Ácido débil + sal soluble del ácido débil



Ácido débil + base fuerte



Ácido fuerte + sal soluble del ácido débil

Ácido + Base → Sal + Agua



Cálculo de pH

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

$K_a > 1$
 $\alpha = 1$

Ácidos Fuertes

- Concentrados
- Diluidos
- Muy diluidos

$0 < K_a < 1$
 $\alpha < 1$

Ácidos débiles

- Concentrados
- Diluidos
- Muy diluidos

Buffer

HA/A^-

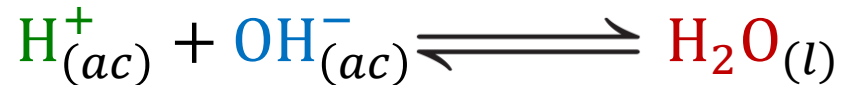
- HA + NaA
- HA + NaOH
- HCl + NaA



Valoraciones ácido-base

Reacciones de neutralización

Las reacciones de **neutralización** son aquellas en las que se obtiene **agua** al hacer reaccionar un ácido (H^+) y un hidróxido (OH^-). Como otro producto se obtiene una sal:



Ecuación
Iónica Neta

Ácido + Base \rightarrow Sal + Agua

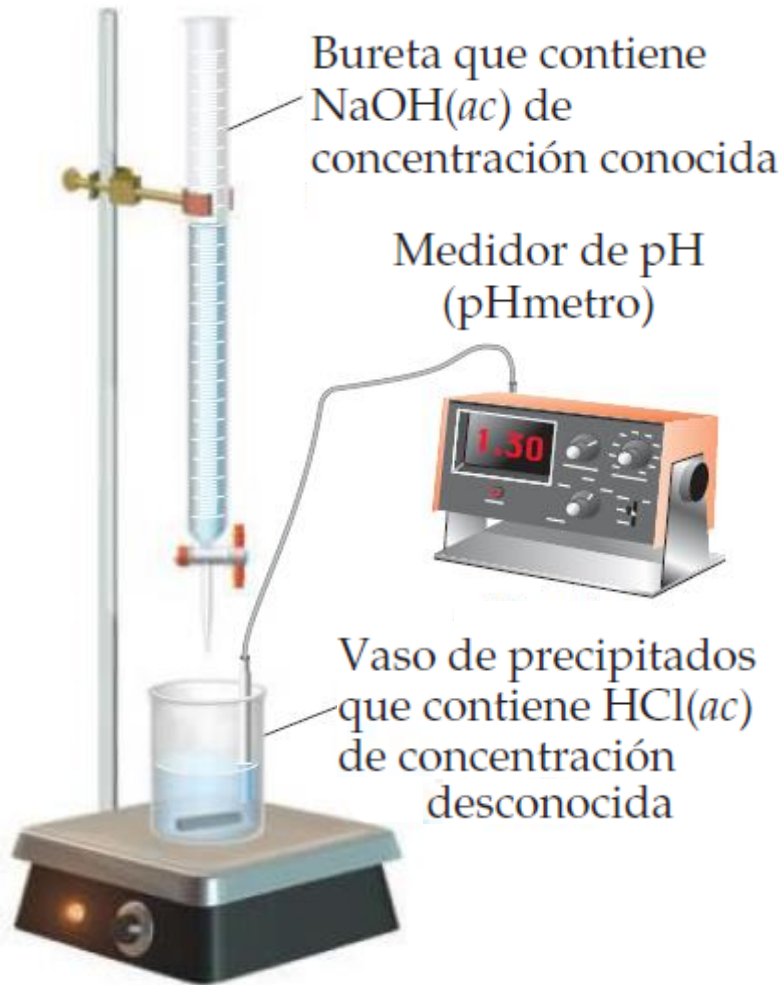
Una **sal** es un compuesto iónico formado por un catión distinto del H^+ y un anión distinto del OH^- u O^{2-}

$$K_a K_b = K_w$$

Las reacciones de neutralización se pueden aprovechar como métodos de análisis químico para determinación de la acidez o basicidad de una muestra incógnita. A estos procesos se les denomina **valoraciones o titulaciones ácido-base**.

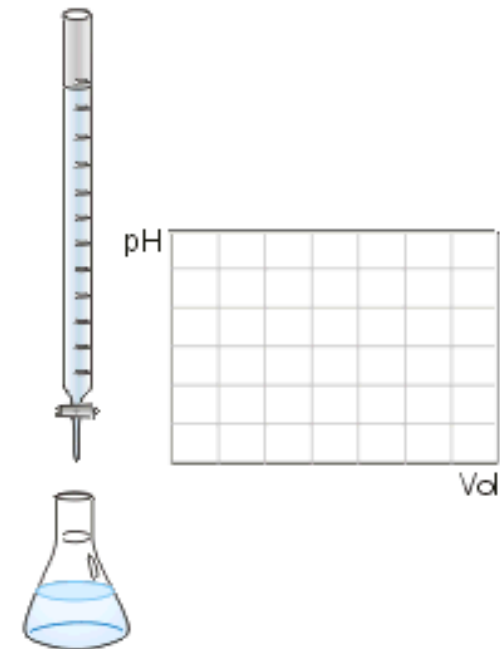


Valoraciones ácido-base



El procedimiento consiste en agregar un volumen conocido de una solución de concentración desconocida (*titulando*) en un matraz Erlenmeyer o vaso de precipitado. Desde una bureta se agrega gota a gota una solución de carácter contrario a la sustancia desconocida (*titulante*) para fomentar la reacción de neutralización.

Cuando ambas soluciones alcanzan el equilibrio iónico (*punto de equivalencia*), éste se detecta por medio de indicadores ácido-base o con un pH-metro.





Valoraciones ácido-base

Curva de titulación ácido-base

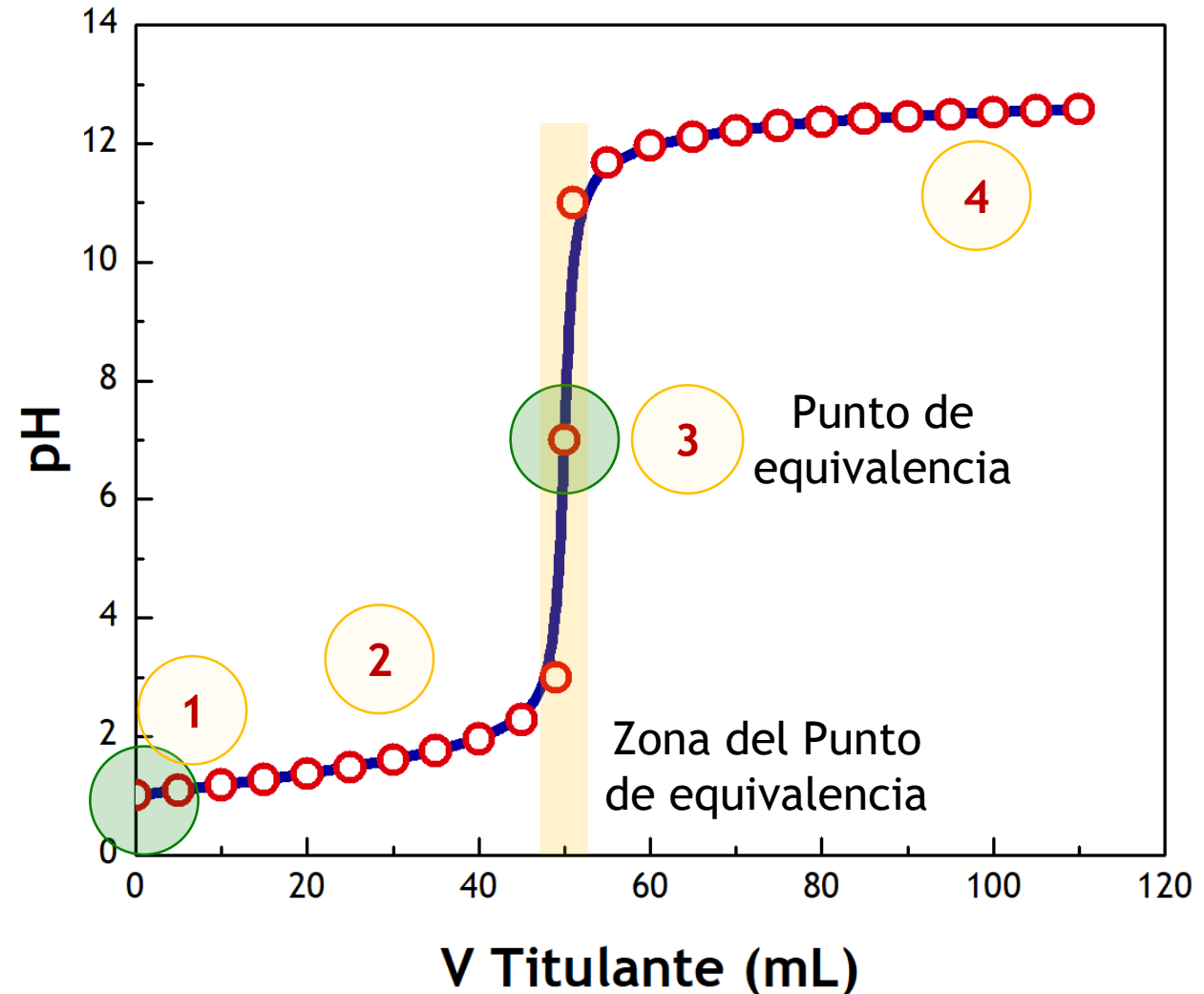
Una **curva de titulación** describe el cambio de pH que ocurre al agregar una base fuerte a un ácido fuerte y tiene una forma *sigmoidea* como se muestra en la figura.

Se identifican cuatro zonas fundamentales:

1. El pH inicial
2. Entre el pH inicial y el punto de equivalencia
3. En el punto de equivalencia
4. Después del punto de equivalencia

Punto de equivalencia

$$C_a V_a = C_b V_b$$





Valoraciones ácido-base

Se pueden considerar cuatro tipos de reacciones de neutralización para valoraciones o titulaciones ácido-base de acuerdo con la naturaleza de los reactivos:

- Valoración ácido fuerte-base fuerte
- Valoración ácido débil-base fuerte
- Valoración ácido fuerte-base débil
- Valoración ácido débil-base débil*

*Las valoraciones ácido débil-base débil son sistemas muy complejos debido a que tanto el catión como el anión de la sal formada pueden hidrolizar, razón por la cual no serán vistos en esta asignatura. De cualquier manera, las valoraciones ácido débil-base débil no tienen mucha relevancia en el análisis químico.



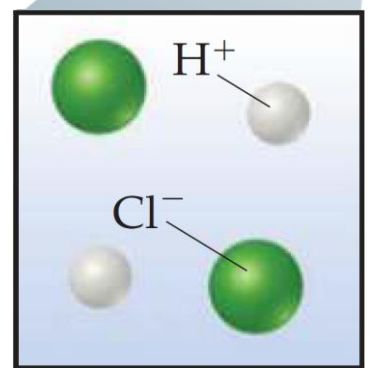
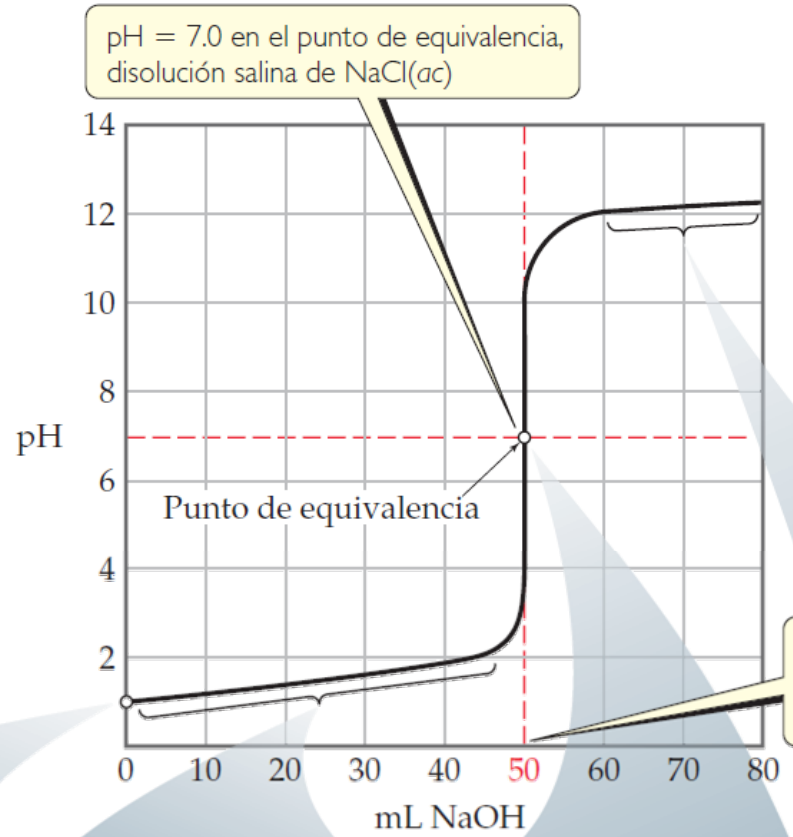
Valoraciones

Valoraciones ácido fuerte-base fuerte

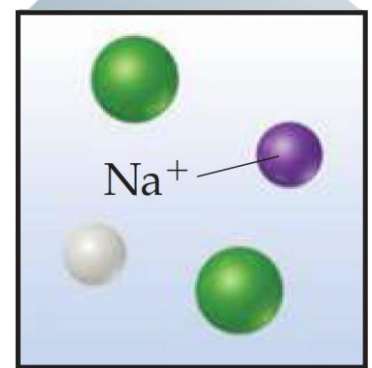
La figura muestra una curva de titulación de pH de 50.0 mL de una solución de $\text{HCl}_{(ac)}$ 0.10 M con una solución de $\text{NaOH}_{(ac)}$ 0.10 M.

La adición de una base fuerte a un ácido fuerte presenta una forma *sigmoidea* regular que indica que por cada mol de base agregada se neutraliza un mol de iones H^+ en la solución.

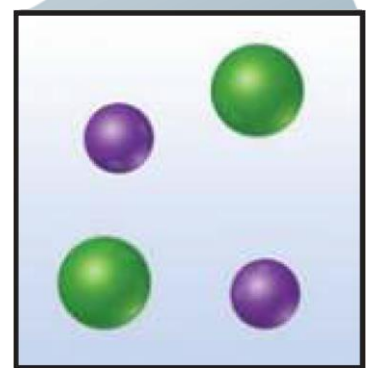
El equilibrio de neutralización se alcanza a $\text{pH} = 7.0$



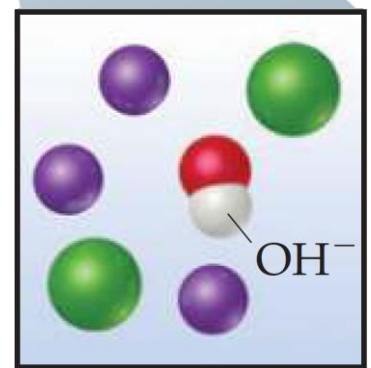
Solo existe $\text{HCl}_{(ac)}$ presente antes de la titulación



H^+ consumido conforme se agrega OH^- formando H_2O ($\text{pH} < 7.0$)



H^+ completamente neutralizado por el OH^- ($\text{pH} = 7.0$)



No queda H^+ para reaccionar con OH^- en exceso ($\text{pH} > 7.0$)



Valoraciones

Valoraciones ácido fuerte-base fuerte

Para calcular el pH en cada región de la curva de titulación, se puede emplear el método del factor unitario o las siguientes relaciones matemáticas:

En una solución, al multiplicar un volumen por una unidad de concentración, el resultado es la unidad de cantidad de sustancia de la solución (g, mol, mg, eq, etc.)

1. Antes de agregar agente titulante ($V = 0$ mL)

$$[\text{H}^+] = C_a \text{ (inicial)}$$

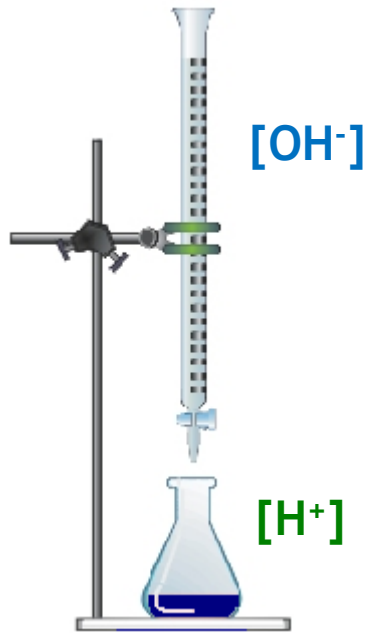
Si $C_a < 1.0 \times 10^{-5}\text{M}$, se aplica la ecuación cuadrática.

2. Antes del punto de equivalencia

$$[\text{H}^+] = C_a \text{ (sin reaccionar)}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{\overbrace{(V_a \times C_a)}^{\text{Inicial}} - \overbrace{(V_b \times C_b)}^{\text{Transformado}}}{V_a + V_b}$$

Si $C_a < 1.0 \times 10^{-5}\text{M}$, se aplica la ecuación cuadrática.

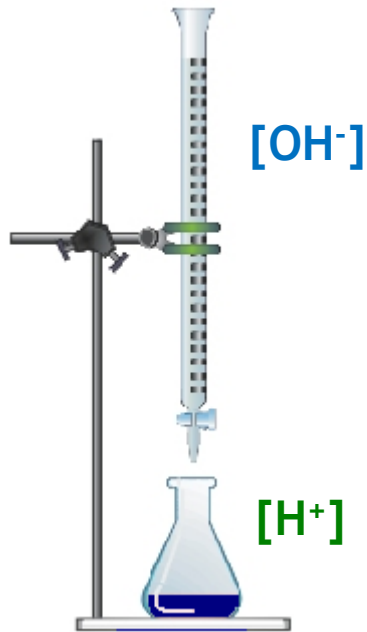




Valoraciones

Valoraciones ácido fuerte–base fuerte

Para calcular el pH en cada región de la curva de titulación, se puede emplear el método del factor unitario o las siguientes relaciones matemáticas:



En una solución, al multiplicar un volumen por una unidad de concentración, el resultado es la unidad de cantidad de sustancia de la solución (g, mol, mg, eq, etc.)

3. En el punto de equivalencia

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

Sal neutra

4. Después del punto de equivalencia

$$C_{b \text{ (exceso)}} = \frac{(V_b - V_a) \times C_b}{V_a + V_b}$$

Si $C_{b \text{ (exceso)}} < 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, se aplica la ecuación cuadrática.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{C_{b \text{ (exceso)}}$$



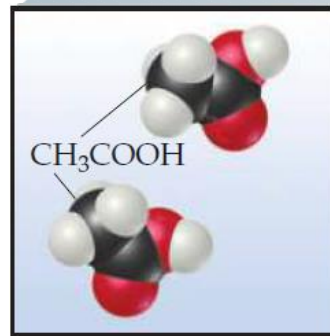
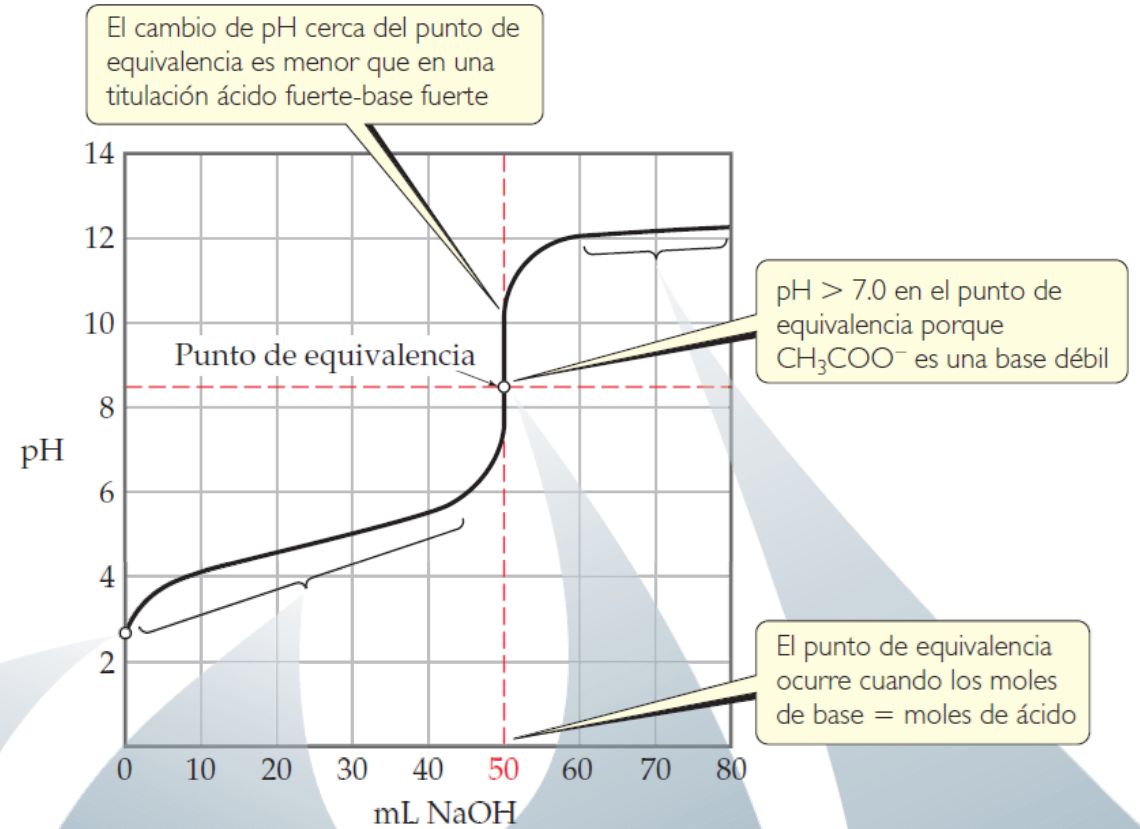
Valoraciones

Valoraciones ácido débil-base fuerte

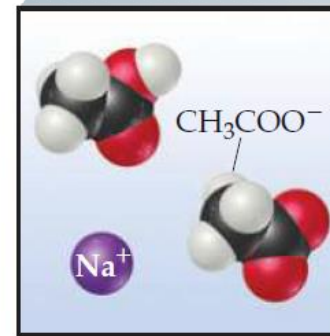
La figura muestra una curva de titulación de pH de 50.0 mL de una solución de ácido acético 0.10 M con una solución de $\text{NaOH}_{(ac)}$ 0.10 M.

La adición de una base fuerte a un ácido débil ocasiona el fenómeno de hidrólisis de la base conjugada del ácido débil, formando una solución *buffer*.

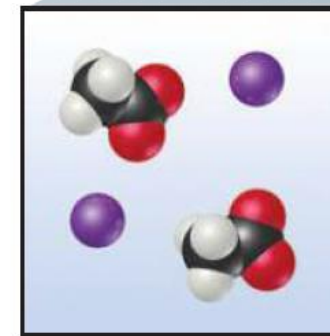
En estos casos, el equilibrio se alcanza a $\text{pH} \neq 7.0$



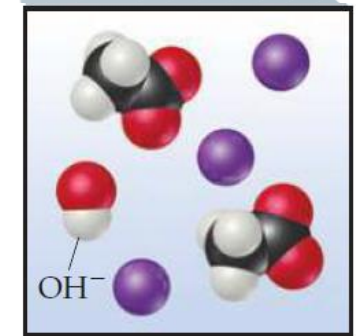
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(ac)}$
Disolución antes de la titulación



El OH^- agregado convierte parte del $\text{CH}_3\text{COOH}_{(ac)}$ en $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(ac)}$, formando una disolución amortiguadora de pH



El ácido completamente neutralizado por la base agregada, resulta en una disolución de la sal $\text{CH}_3\text{COONa}_{(ac)}$



No existe ácido para reaccionar con el OH^- en exceso

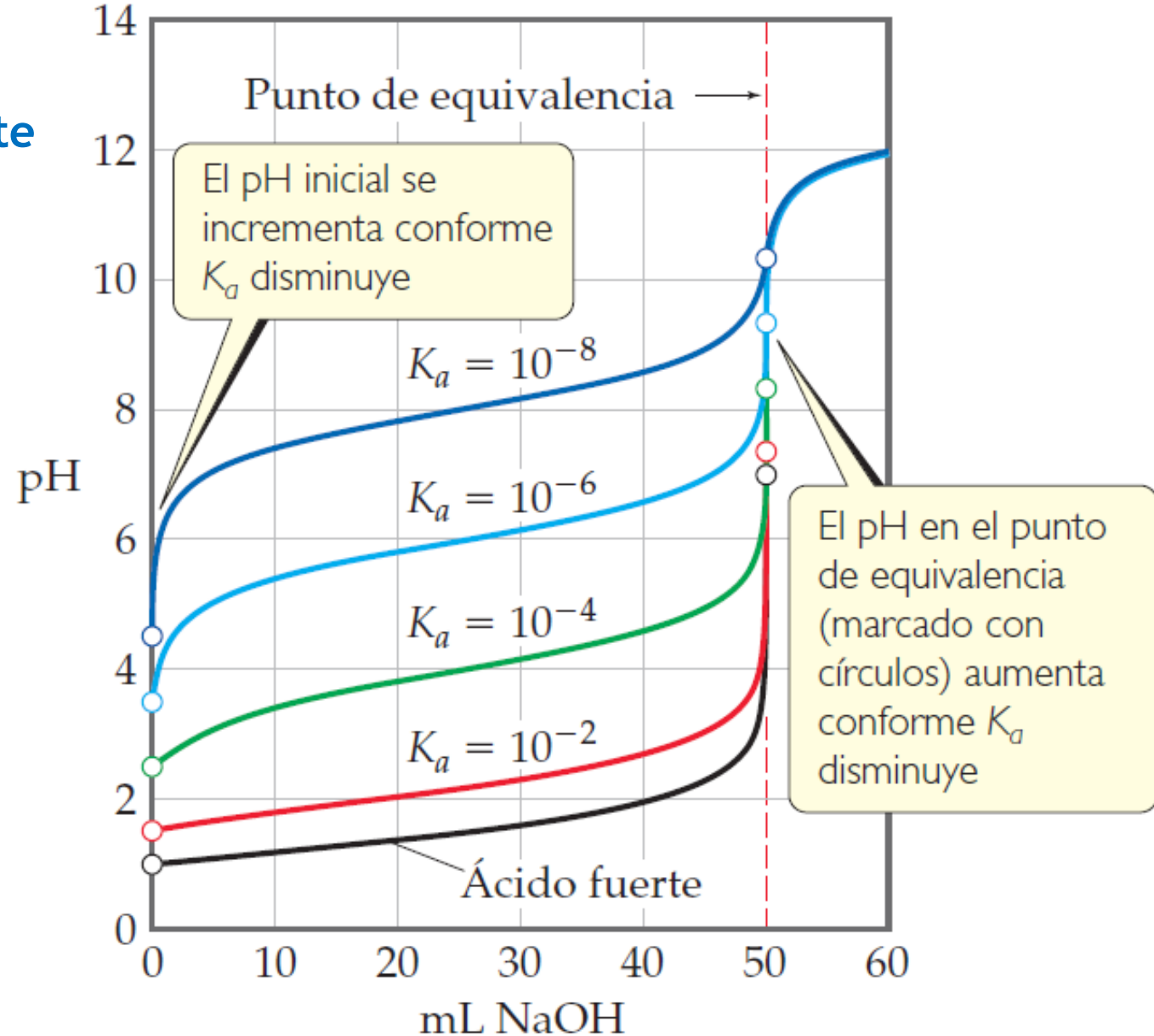


Valoraciones

Valoraciones ácido débil-base fuerte

De acuerdo con las curvas de titulación y la constante de disociación (K_a) de los ácidos débiles, se puede concluir que:

1. La disolución del ácido débil tiene un pH inicial mayor que una disolución de un ácido fuerte de la misma concentración.
2. El cambio de pH en la parte de rápida elevación de la curva cerca del punto de equivalencia es menor para el ácido débil que para el ácido fuerte.
3. Para la titulación ácido débil, el pH en el punto de equivalencia está por arriba de 7.0 (para la titulación de bases débiles con ácido fuerte el P_{eq} está por debajo de 7.0)





Valoraciones

Valoraciones ácido débil-base fuerte

Para calcular el pH en cada región de la curva de titulación, se puede emplear el método del factor unitario o las siguientes relaciones matemáticas:

En una solución, al multiplicar un volumen por una unidad de concentración, el resultado es la unidad de cantidad de sustancia de la solución (g, mol, mg, eq, etc.)

1. Antes de agregar agente titulante ($V = 0$ mL)

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a \text{ (inicial)}}$$

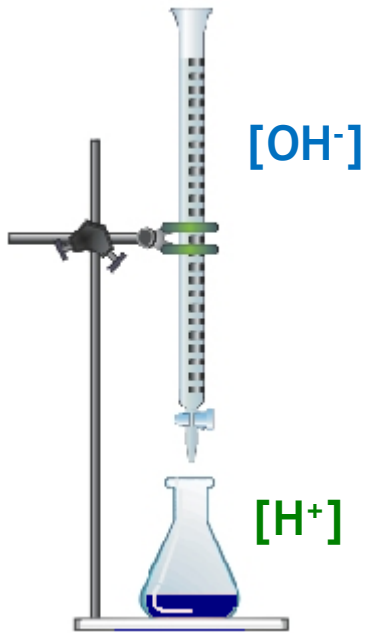
Si $C_a \leq 1.0 \times 10^{-3} M$, se aplica la ecuación cuadrática.

2. Antes del punto de equivalencia

$$[H^+] = C_a \text{ (sin reaccionar)}$$

Si $C_a \leq 1.0 \times 10^{-3} M$, se aplica la ecuación cuadrática.

$$[H^+] = K_a \frac{(V_a \times C_a) - (V_b \times C_b)}{V_b \times C_b} = K_a \frac{C_a}{C_{sal}} \leftarrow \text{Ec. Henderson}$$

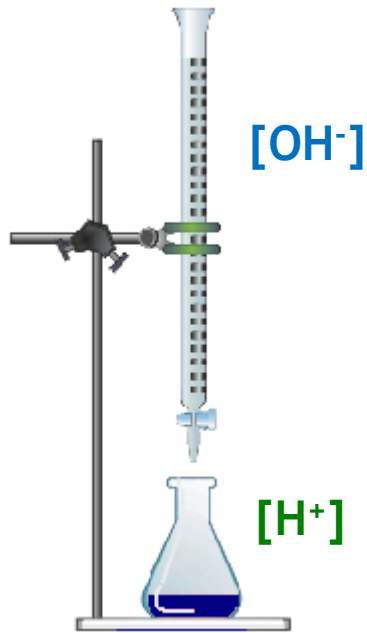




Valoraciones

Valoraciones ácido débil–base fuerte

Para calcular el pH en cada región de la curva de titulación, se puede emplear el método del factor unitario o las siguientes relaciones matemáticas:



En una solución, al multiplicar un volumen por una unidad de concentración, el resultado es la unidad de cantidad de sustancia de la solución (g, mol, mg, eq, etc.)

3. En el punto de equivalencia

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_{(\text{sal})}}$$

Sal básica

4. Después del punto de equivalencia

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{C_{b(\text{exceso})}}$$

$$C_{b(\text{exceso})} = \frac{(V_b - V_a) \times C_b}{V_a + V_b}$$

Si $C_{b(\text{exceso})} < 1.0 \times 10^{-5} \text{M}$, se aplica la ecuación cuadrática.



Valoraciones

Valoraciones ácido fuerte–base débil

Para calcular el pH en cada región de la curva de titulación, se puede emplear el método del factor unitario o las siguientes relaciones matemáticas:

En una solución, al multiplicar un volumen por una unidad de concentración, el resultado es la unidad de cantidad de sustancia de la solución (g, mol, mg, eq, etc.)

1. Antes de agregar agente titulante ($V = 0$ mL)

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b \text{ (inicial)}}$$

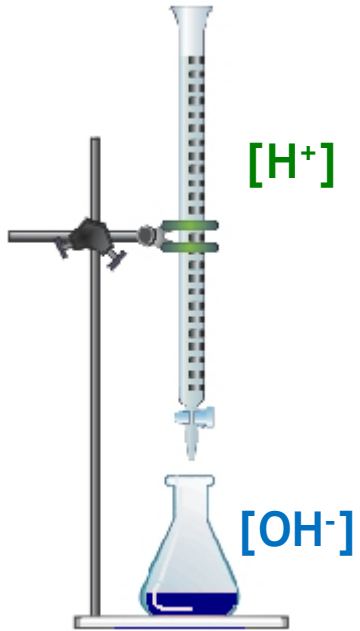
Si $C_b \leq 1.0 \times 10^{-3}\text{M}$, se aplica la ecuación cuadrática.

2. Antes del punto de equivalencia

$$[\text{OH}^-] = C_b \text{ (sin reaccionar)}$$

Si $C_b \leq 1.0 \times 10^{-3}\text{M}$, se aplica la ecuación cuadrática.

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{(V_b \times C_b) - (V_a \times C_a)}{V_a \times C_a} = K_b \frac{C_b}{C_{sal}} \leftarrow \text{Ec. Henderson}$$

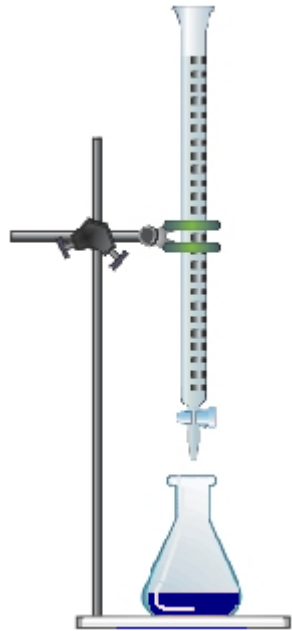




Valoraciones

Valoraciones ácido fuerte–base débil

Para calcular el pH en cada región de la curva de titulación, se puede emplear el método del factor unitario o las siguientes relaciones matemáticas:



En una solución, al multiplicar un volumen por una unidad de concentración, el resultado es la unidad de cantidad de sustancia de la solución (g, mol, mg, eq, etc.)

3. En el punto de equivalencia

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C_{(\text{sal})}}$$

Sal ácida

4. Después del punto de equivalencia

$$[\text{H}^+] = C_{a(\text{exceso})}$$

$$C_{a(\text{exceso})} = \frac{(V_a - V_b) \times C_a}{V_a + V_b}$$

Si $C_{a(\text{exceso})} < 1.0 \times 10^{-5}\text{M}$, se aplica la ecuación cuadrática.



Valoraciones

Ácidos polipróticos

Los **ácidos polipróticos** son ácidos débiles que se ionizan por etapas, es decir, que pierden un protón en cada vez. Como consecuencia deben utilizarse más expresiones de la constante de disociación para cada etapa de ionización. Por ejemplo:



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.3 \times 10^{-7}$$



$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.8 \times 10^{-11}$$

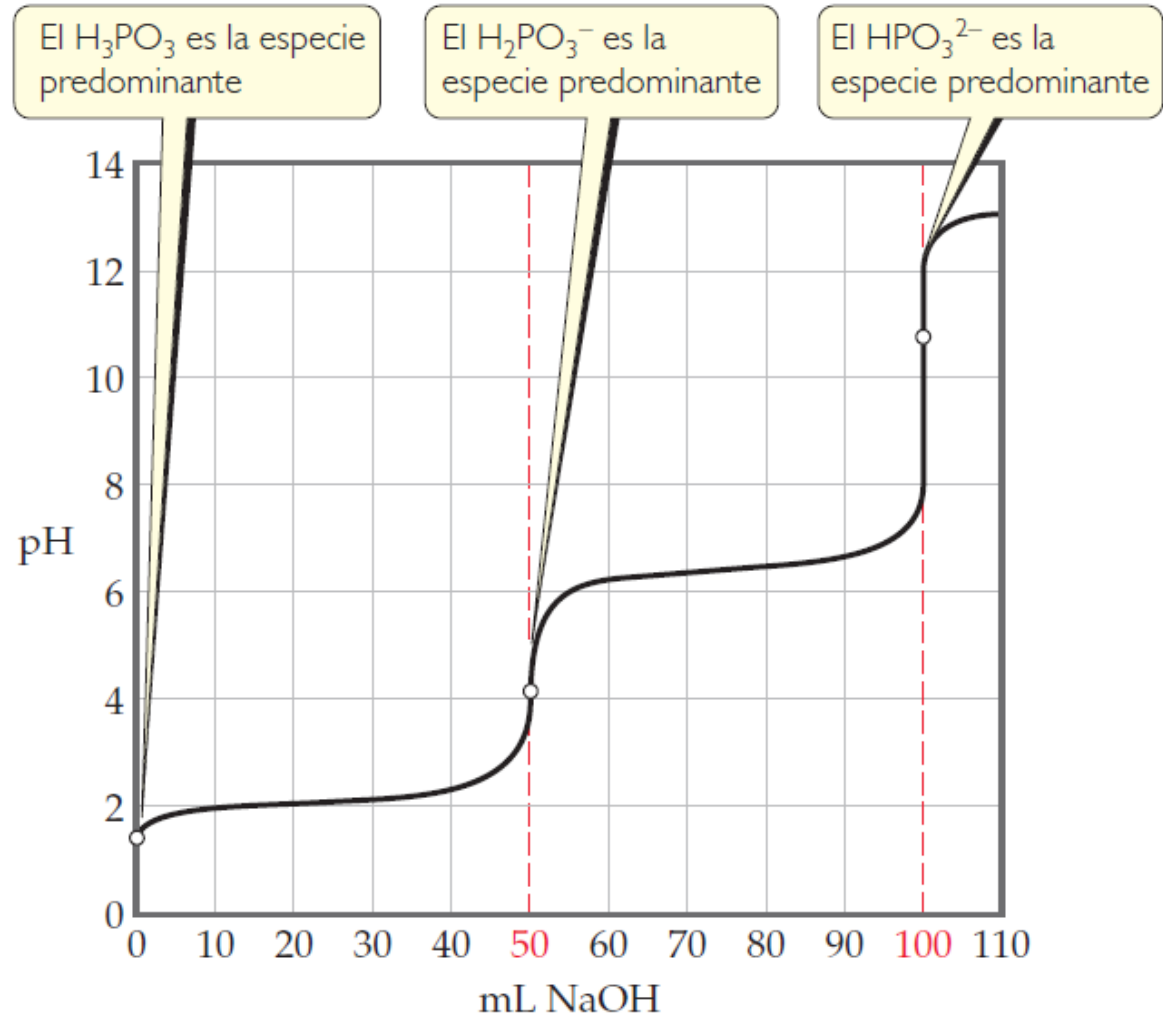
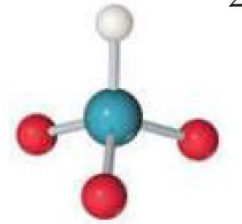
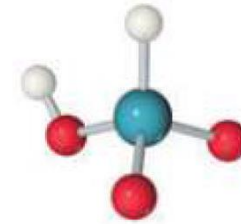
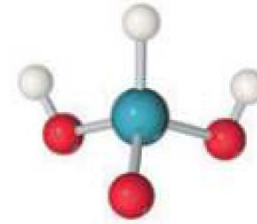
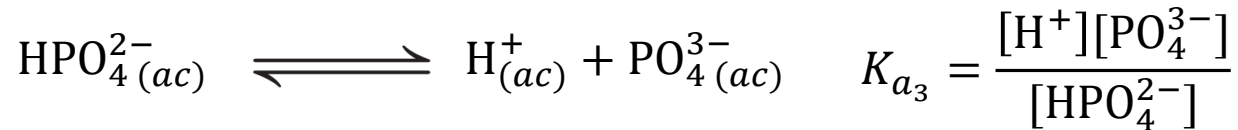
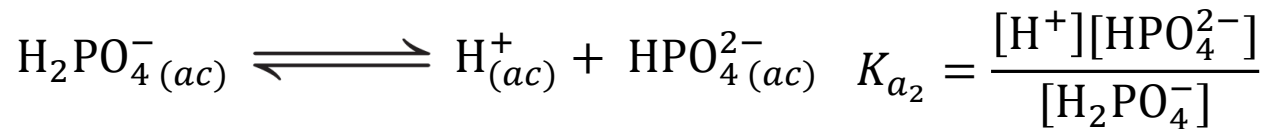
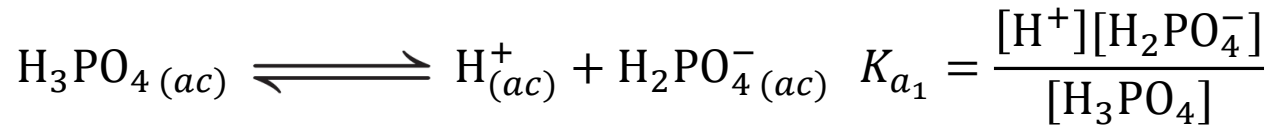
Dado que $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ (aprox. 10^4 veces), la gran mayoría de $[\text{H}^+]$ solo provendrá de la primera ionización



Valoraciones

Valoración de ácidos polipróticos

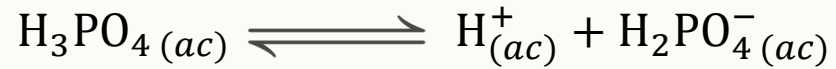
El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un ácido poliprótico con tres átomos de hidrógeno ionizables:





Valoraciones

Valoración de ácidos polipróticos



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$



$$K_{b3} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



$$K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$



$$K_{b1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}$$



Valoraciones

Concentraciones molares de ácidos comerciales

<i>Reactivo</i>	<i>P. Fór.^b</i>	<i>M^c</i>	<i>% en peso</i>	<i>Densidad (20°) (g/cm³)</i>
H ₂ SO ₄	98.08	17.6	94.0	1.831
HClO ₄	100.5	11.6	70.0	1.668
HCl	36.46	12.4	38.0	1.188
HNO ₃	63.01	15.4	69.0	1.409
H ₃ PO ₄	98.00	14.7	85.0	1.689
HC ₂ H ₃ O ₂	60.05	17.4	99.5	1.051
NH ₃	17.03	14.8	28.0	0.898

^a Éstas son concentraciones aproximadas y no pueden utilizarse para preparar soluciones estándar.

^b Peso fórmula.

^c Molaridad.

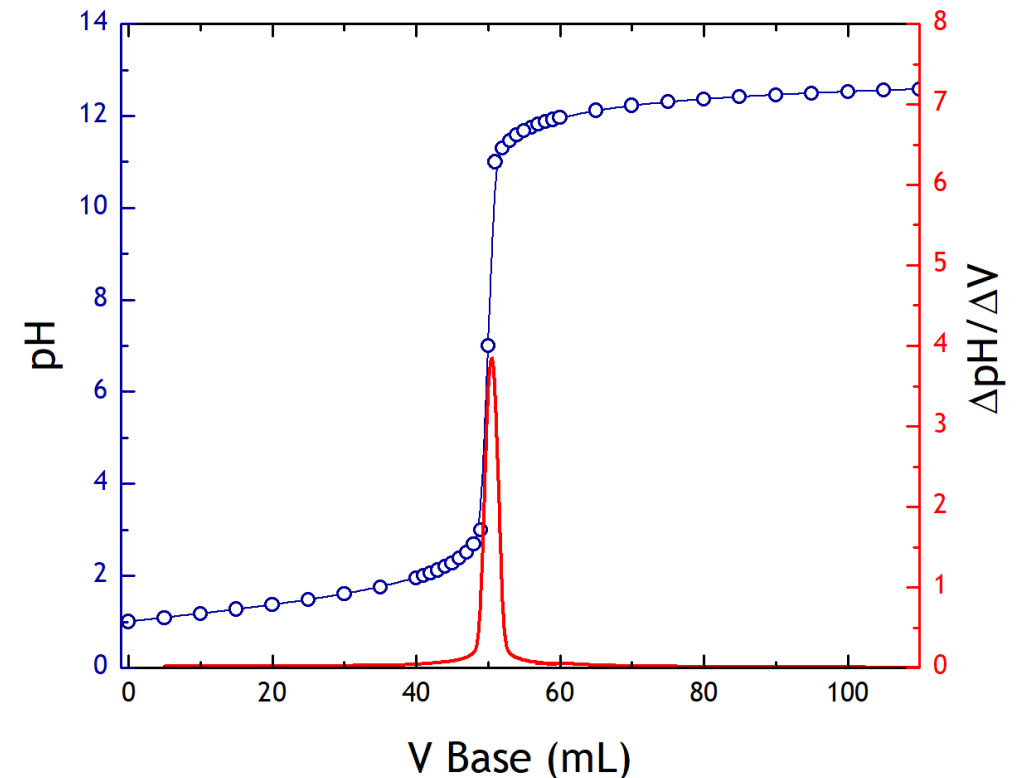


Valoraciones

Identificación del punto de equivalencia a través de la primera derivada

En ocasiones, la visualización del punto final con un indicador es bastante confuso y se necesitan métodos de análisis más sensibles, como por ejemplo, ver las variaciones del pH con un pH-metro. Para muestras muy diluidas o con un punto de equivalencia muy confuso, se puede utilizar la primera derivada para visualizar el punto de equivalencia.

V Base	[H ⁺]	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta pH/\Delta V$
0	0,1000	1,0000			
40	0,0111	1,9542	40	0,9542	0,0239
42	0,0087	2,0607	2	0,1065	0,0532
45	0,0053	2,2788	3	0,2181	0,0727
49	0,0010	2,9956	4	0,7169	0,1792
50	0,0000	7,0000	1	4,0044	4,0044
51	0,0000	10,9957	1	3,9957	3,9957
55	0,0000	11,6778	4	0,6821	0,1705



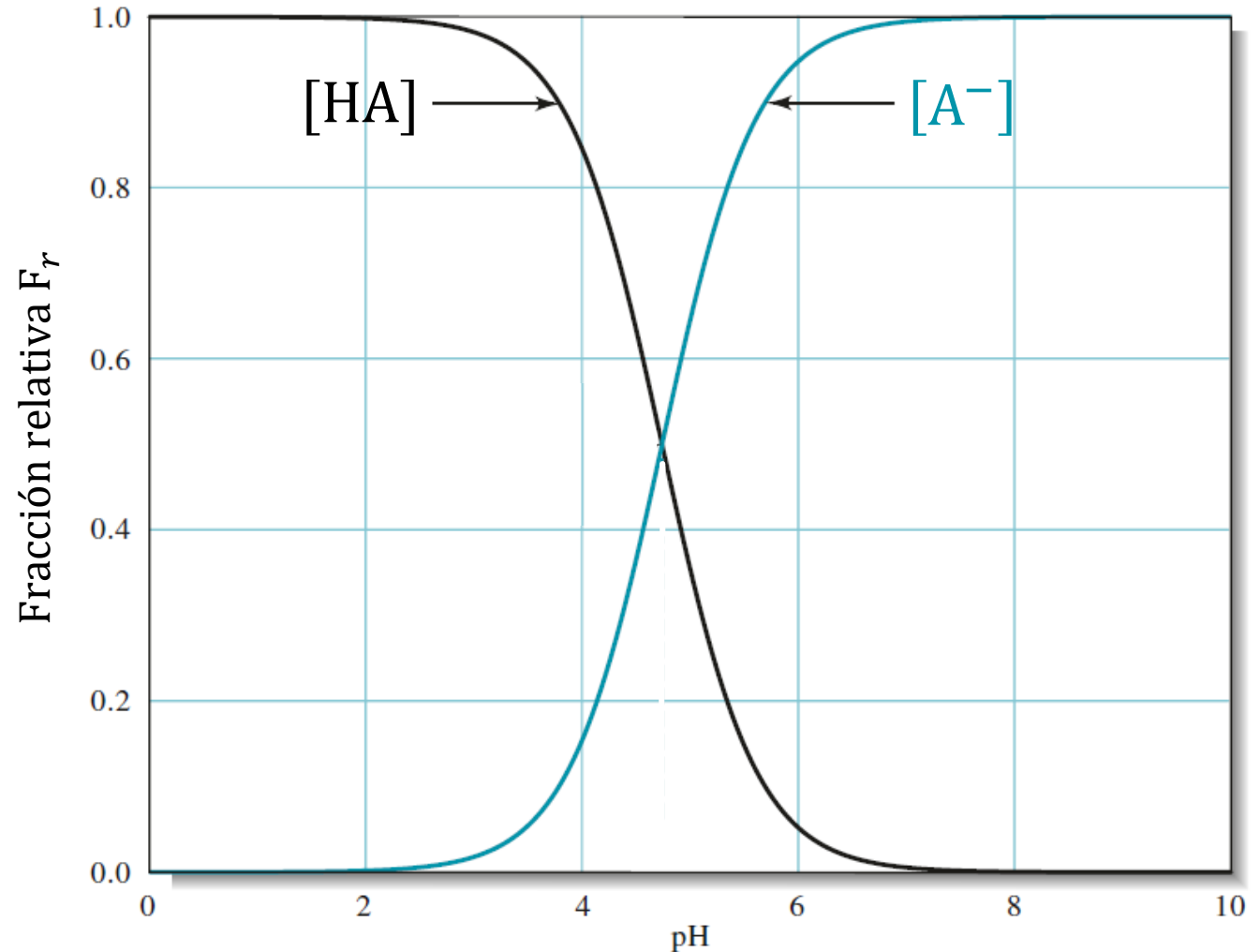


Diagramas de especies

Los **diagramas de especies** relacionan la fracción relativa F_r de un ácido débil y la fracción de la sal formada (base conjugada) a medida que va variando el pH.

Estos diagramas son especialmente útiles para seguir el paso a paso de una reacción de neutralización.

$$F_r = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[A^-]}{C_a}$$

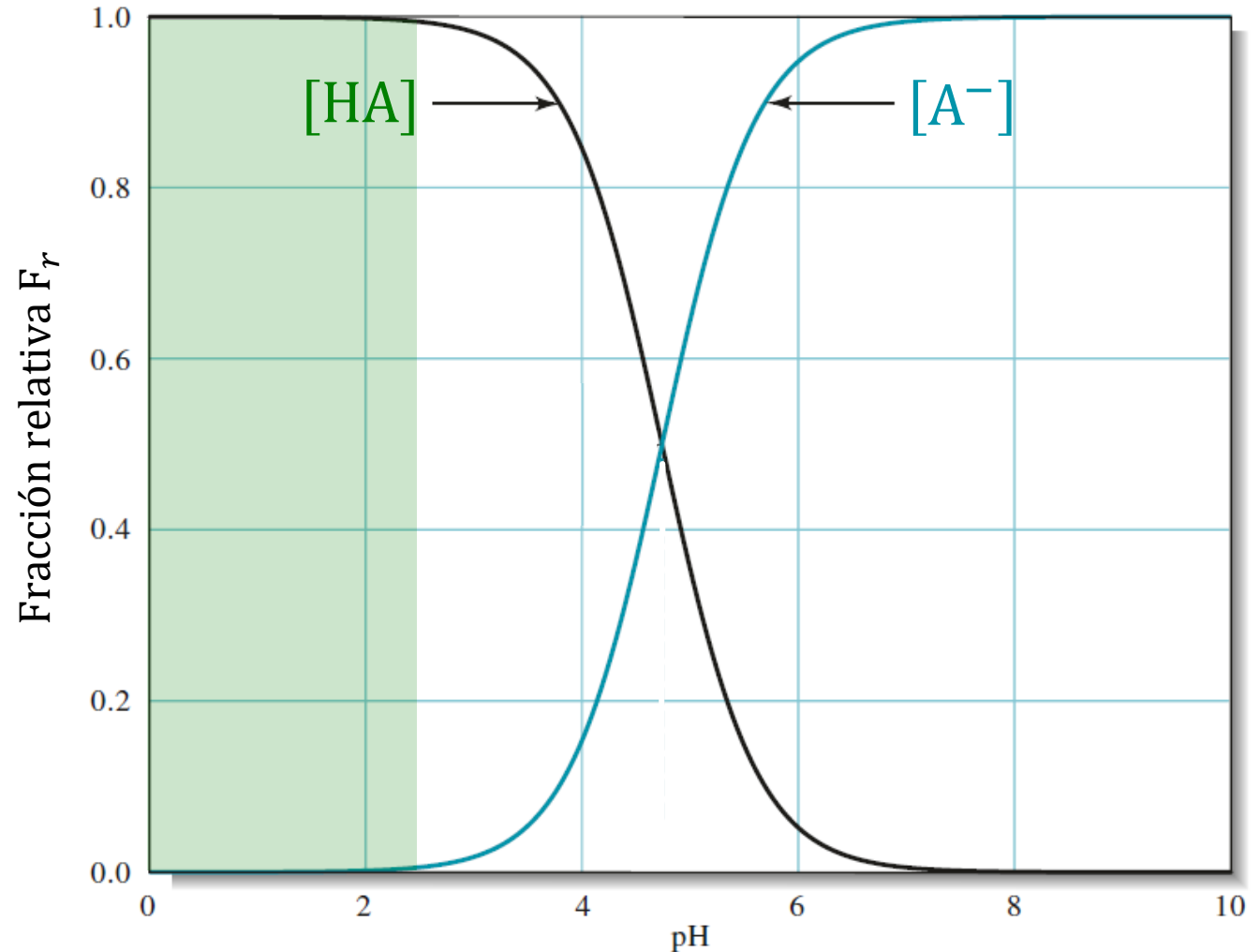




Diagramas de especies

Cuando el pH es menor a 2.5, la fracción relativa del ácido es aproximadamente 1 y la especie que existe mayoritariamente en la solución es **HA**, el ácido sin disociar.

$$F_r = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[A^-]}{C_a}$$



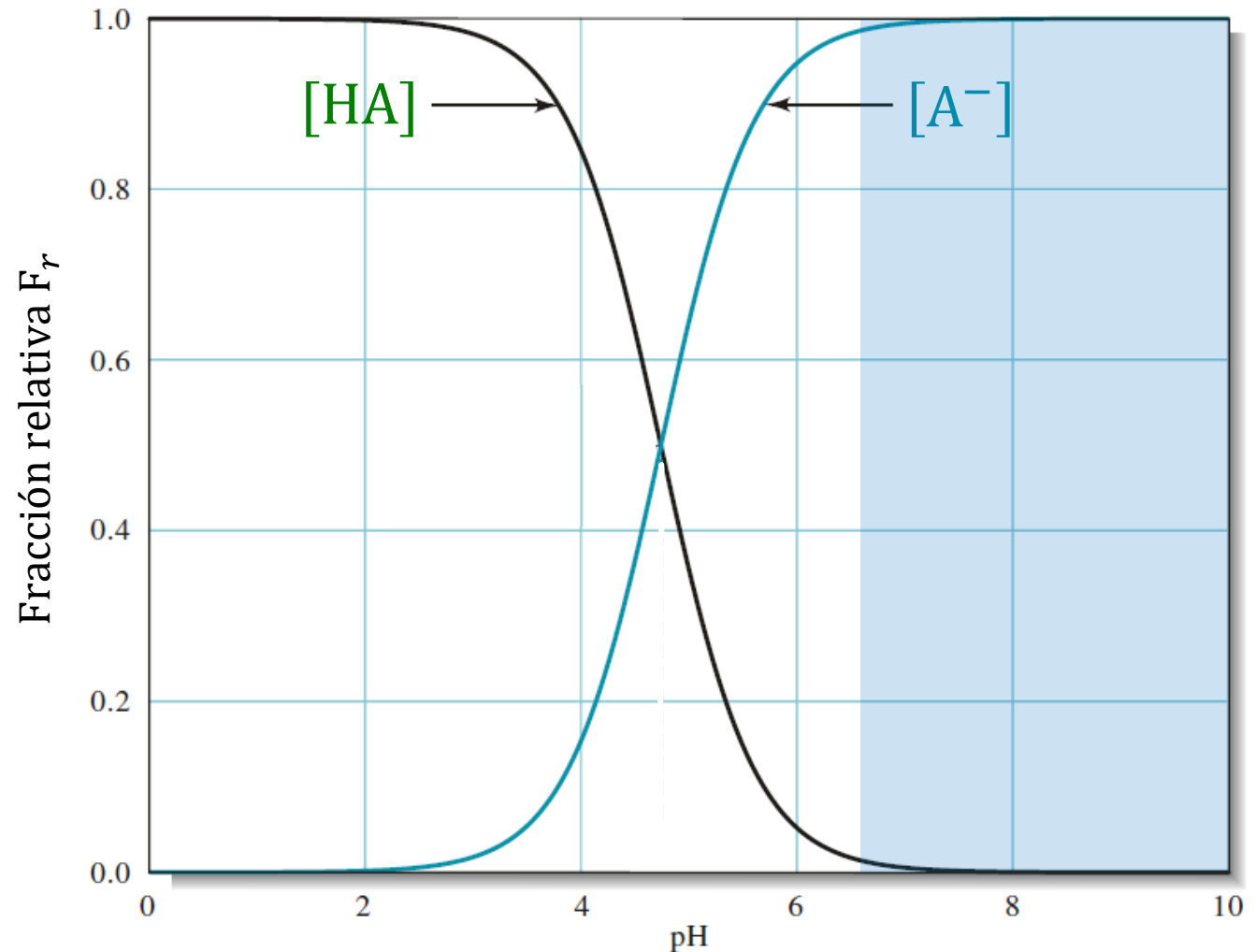


Diagramas de especies

Cuando el pH es mayor a 6.5, la fracción relativa del ácido débil es aproximadamente 0 y la especie que existe mayoritariamente en la solución es A^- , la base conjugada.

La suma de ambas fracciones siempre es igual a la unidad (1.0)

$$F_r = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[A^-]}{C_a}$$



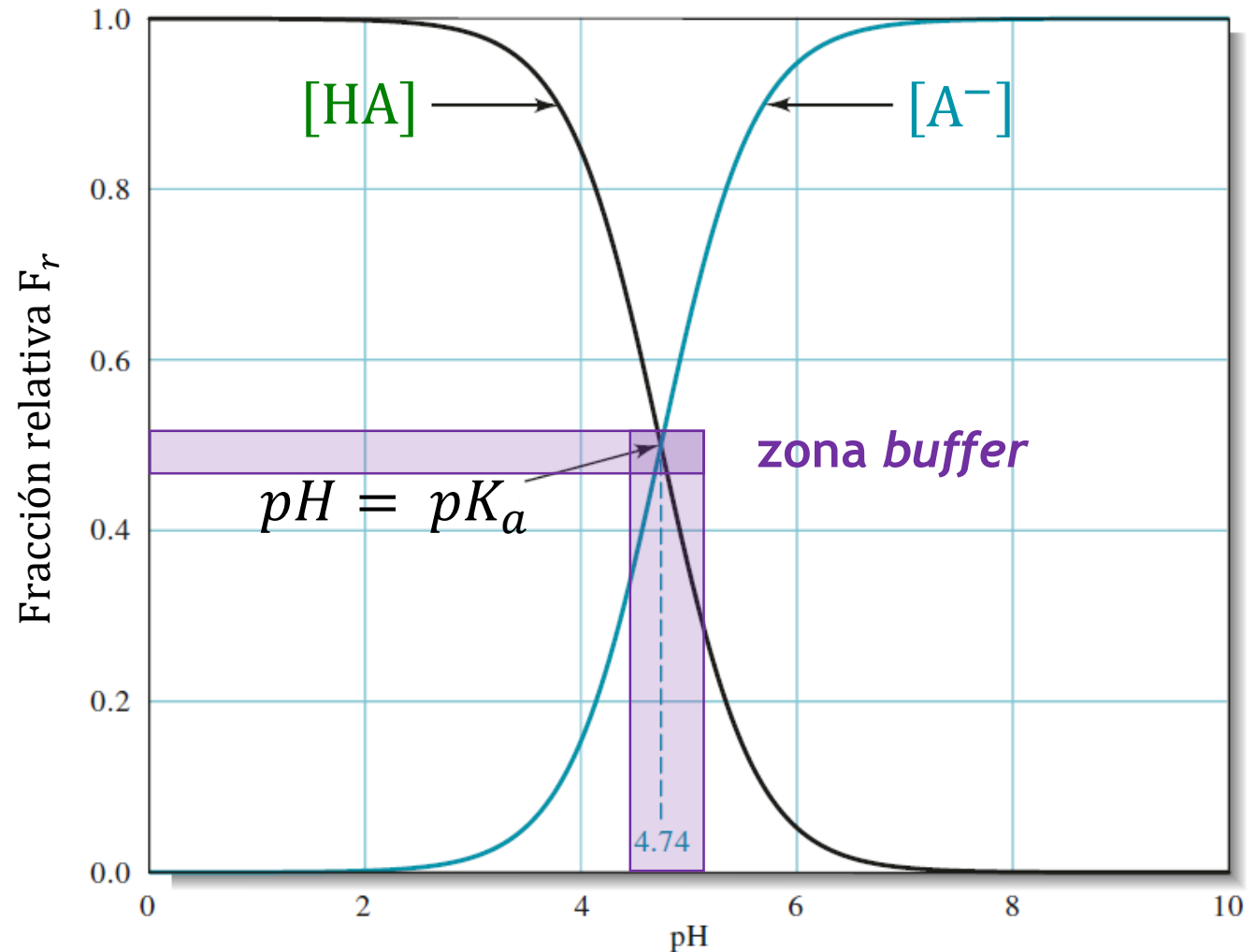


Diagramas de especies

El punto donde se cruzan las dos curvas muestra que el pK_a corresponde al pH en el cual la solución contiene el mismo número de moles de ácido y de su base conjugada (50% o una fracción de 0.5). Se dice que es una solución **equimolar** (*equi* = igual).

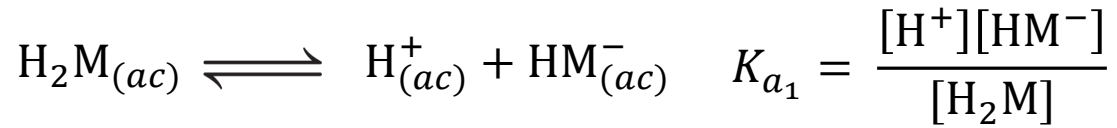
A esta región específica se le conoce como **zona buffer**, y ahí es donde se forma realmente una solución reguladora.

$$F_r = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[A^-]}{C_a}$$





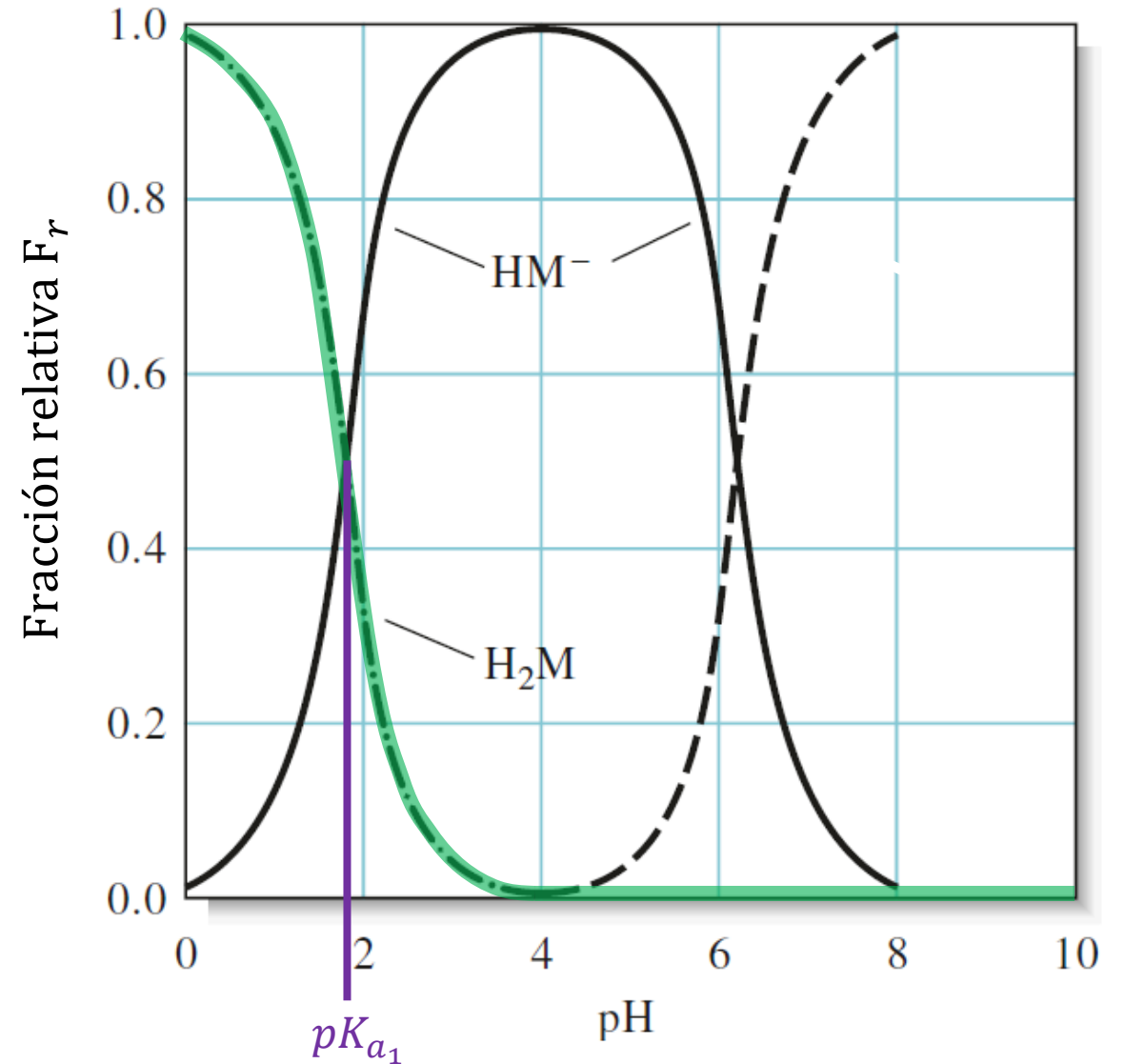
Diagramas de especies



$$pK_{a_1} = 1,82$$

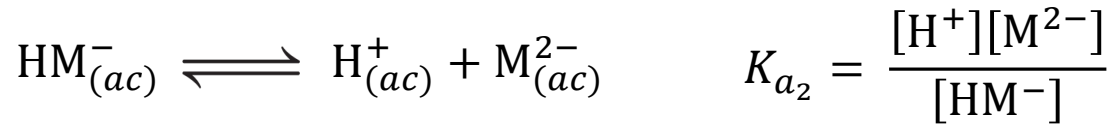
Si $\text{pH} < pK_{a_1}$ la especie predominante es H_2M .

Para valores por encima del pK_{a_1} la especie H_2M se transforma en la especie HM^- , la cual aumenta su fracción relativa.





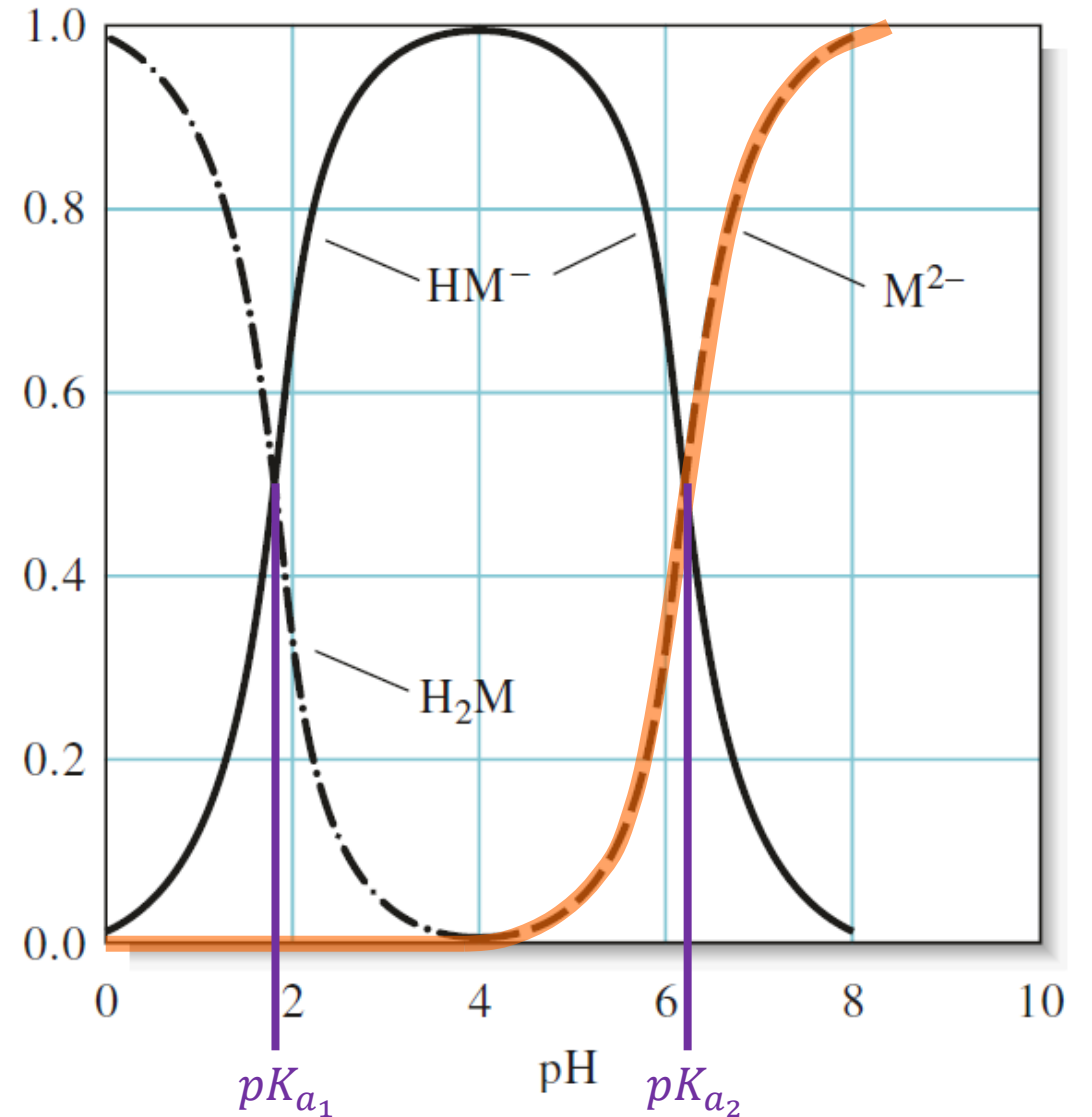
Diagramas de especies



$$pK_{a_2} = 6,58$$

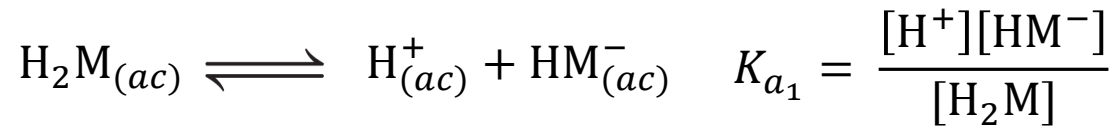
Si $\text{pH} > pK_{a_2}$ la especie predominante es M^{2-} .

Para valores por encima del pK_{a_2} la especie HM^- disminuye su fracción relativa ya que se transforma en la especie M^{2-} .

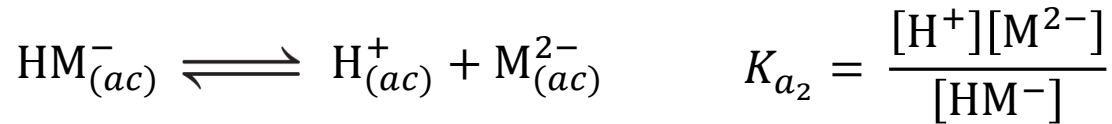




Diagramas de especies

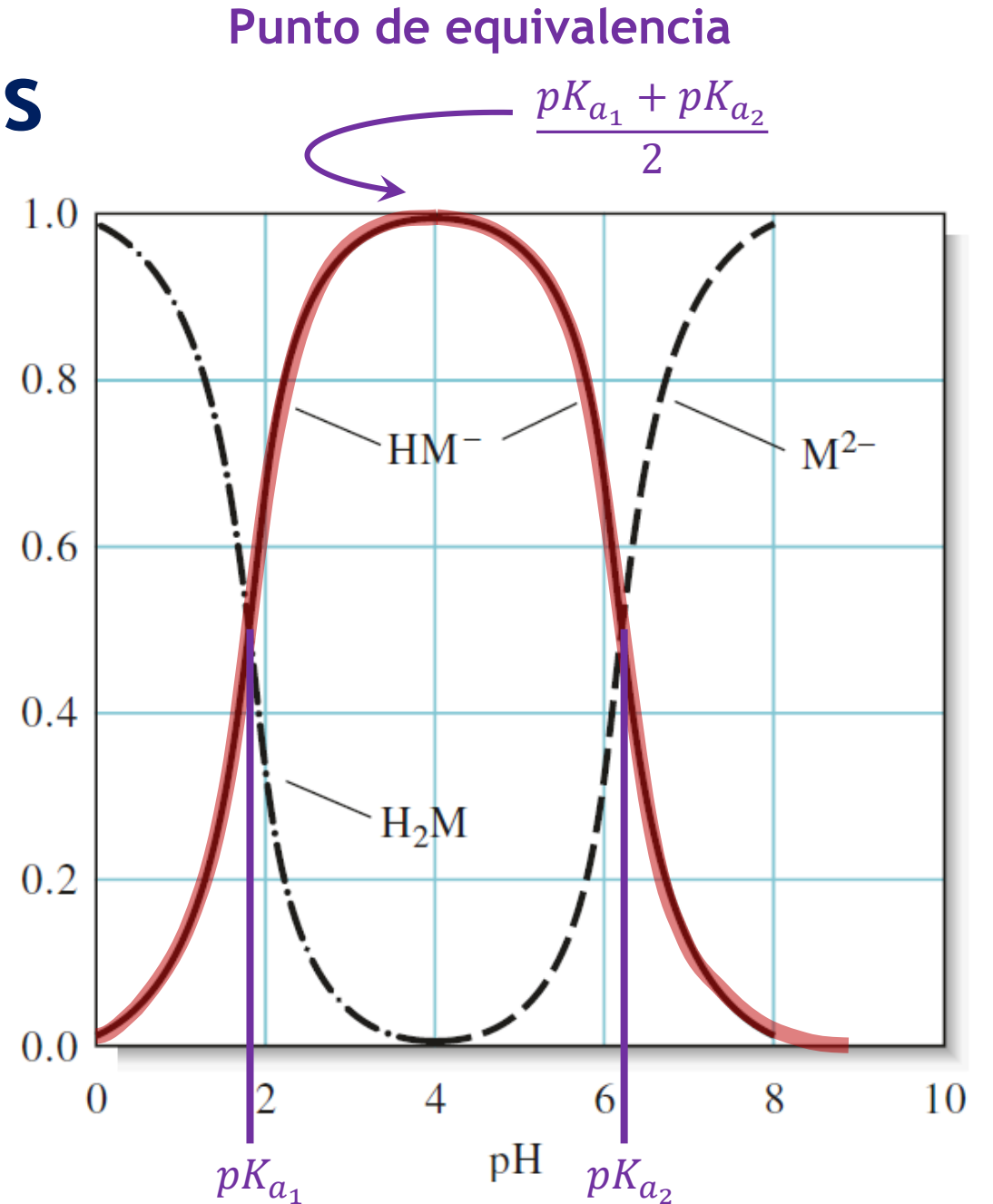


$$pK_{a_1} = 1,82$$



$$pK_{a_2} = 6,58$$

En el intermedio de los dos valores de pK_a se da el primer punto de equivalencia. La especie que predomina es HM^- .





Diagramas de especies

¿Cómo construir diagramas de especies?

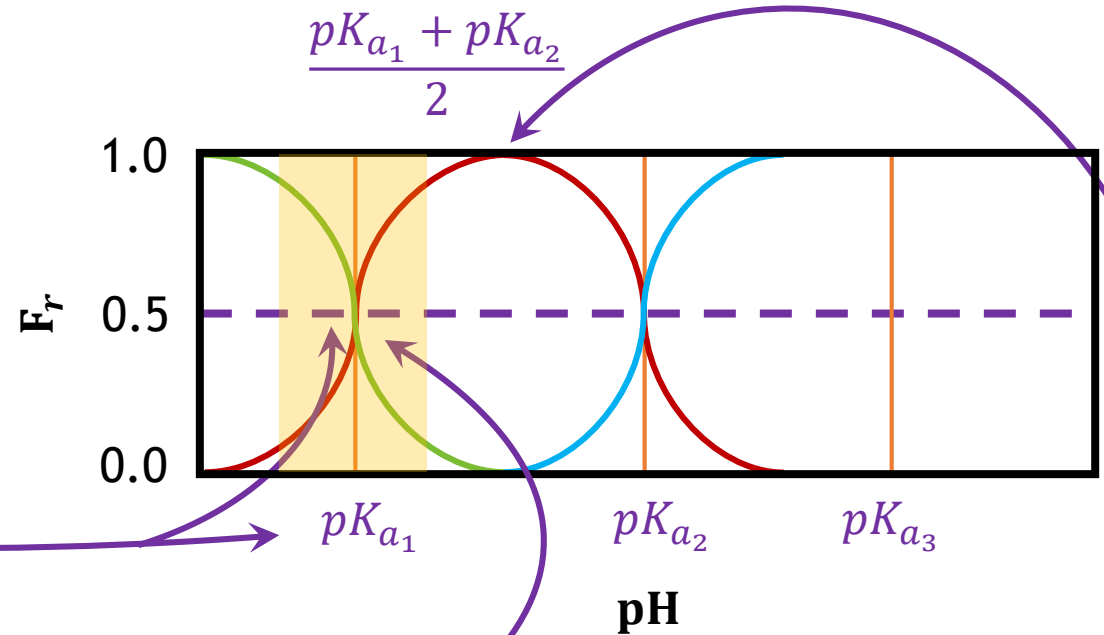
Construir un plano cartesiano. En el eje x se ponen las unidades de pH y en el eje y se coloca la fracción relativa (entre 0 y 1).

Ubica el o los pK_a de la sustancia en el diagrama. El pK_a es el valor de pH al cual la fracción relativa F_r vale 0.5.

Se trazan líneas curvas que se crucen en el valor de pK_a

La suma de ambas fracciones relativas siempre es igual a la unidad (1.0) y en cada región *buffer* solo coexisten dos especies

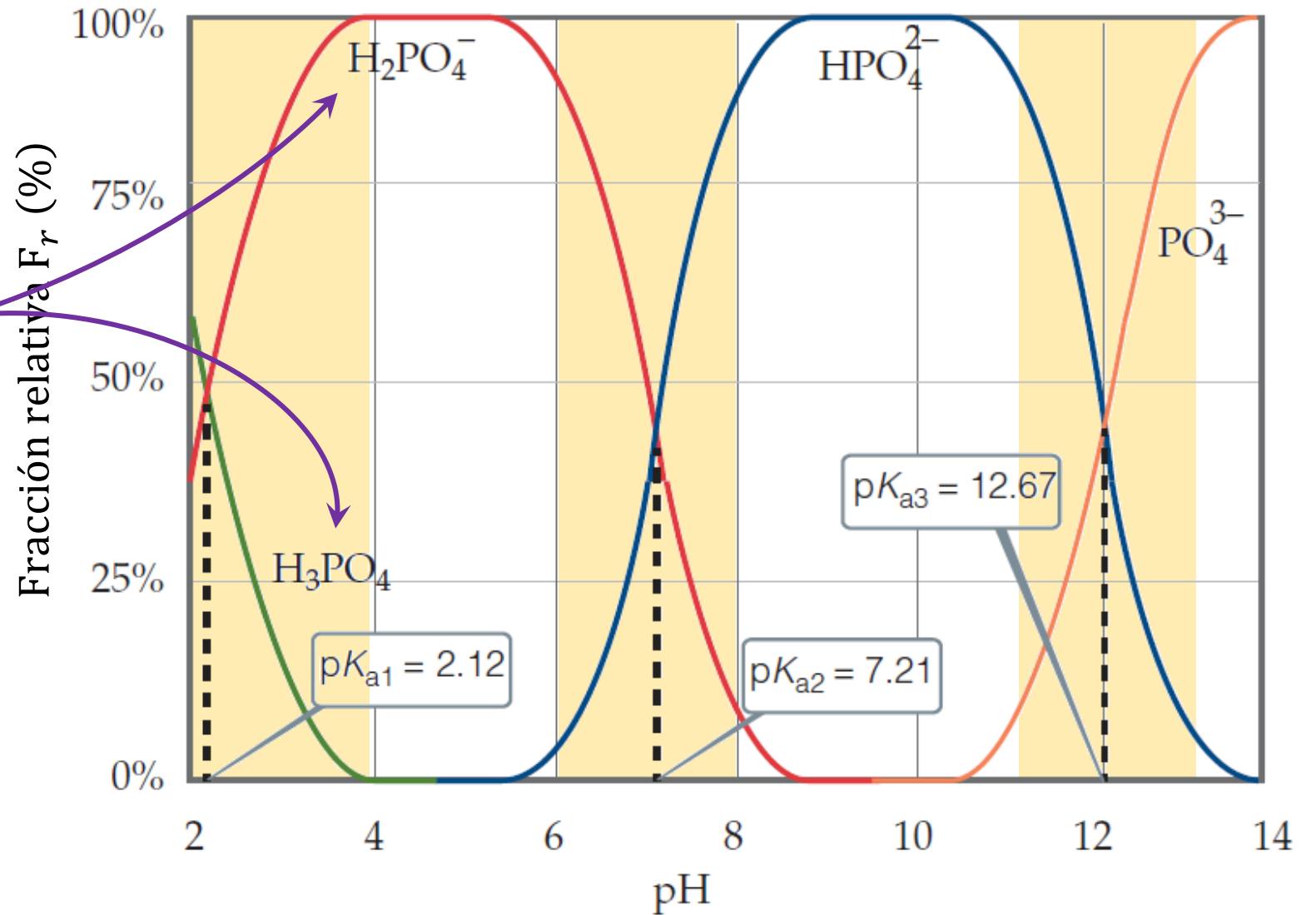
El valor máximo y mínimo de cada curva (cuando F_r vale 1 y 0) está dado por el promedio de los pK_a adyacentes





Diagramas de especies

Solo **máximo dos especies** pueden coexistir en cada región





K_a e indicadores

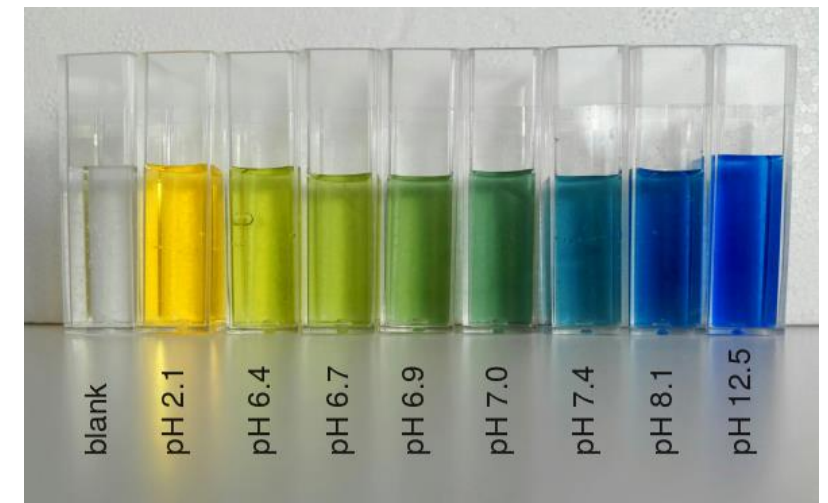
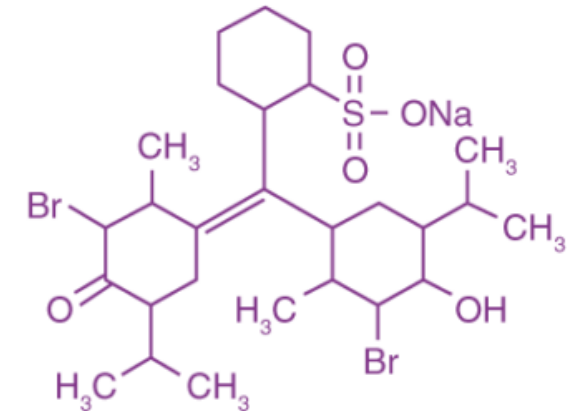
Muchos indicadores ácido-base son ácidos orgánicos débiles, HIn , donde “In” representa varios grupos orgánicos complejos. El azul de bromotimol es uno de estos. Su constante de ionización K_a es de 7.9×10^{-8} . Su ionización en solución acuosa diluida y su expresión de la constante de ionización pueden representarse como sigue:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 7.9 \times 10^{-8}$$

La característica esencial de un indicador ácido-base es que HIn e In^- deben tener colores completamente distintos. La cantidad relativa de las dos especies determina el color de la solución.

BROMOTHYMOL BLUE $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$

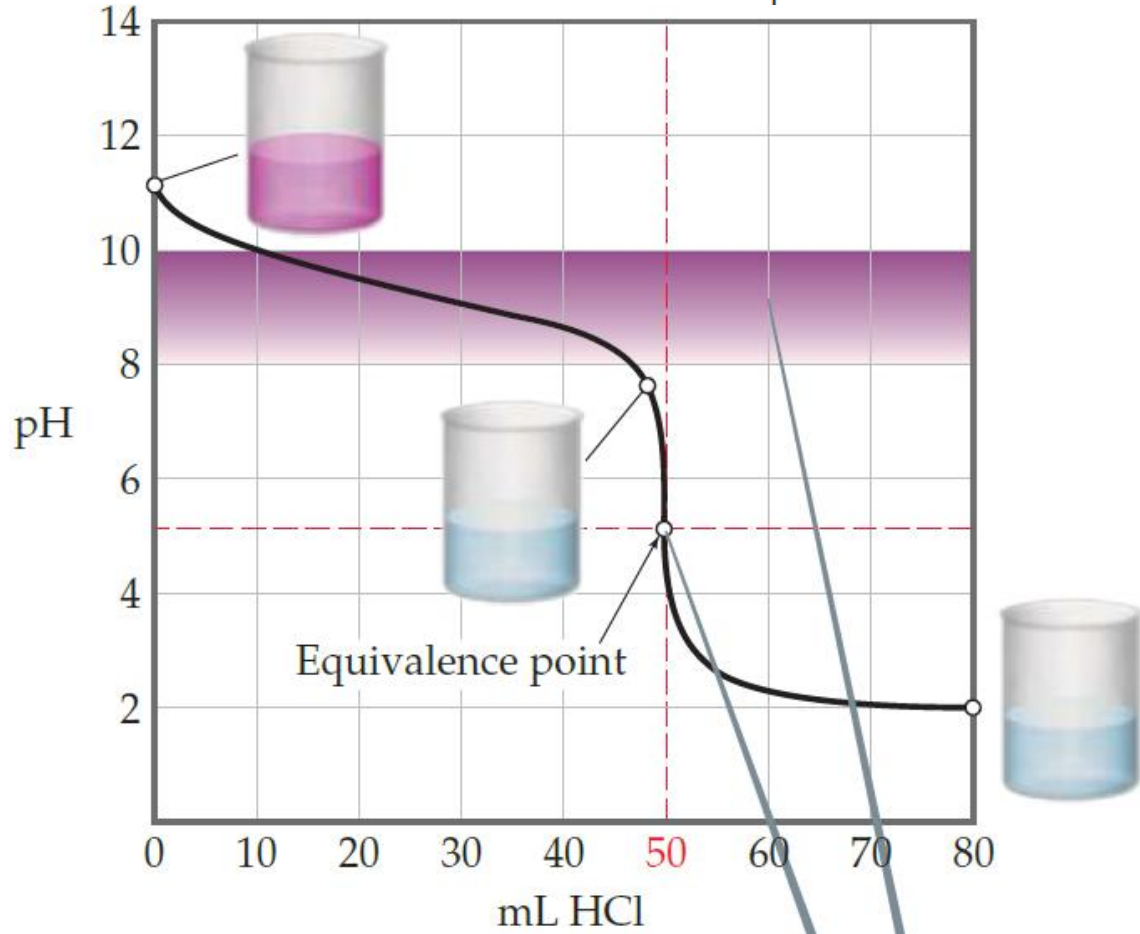




K_a e indicadores

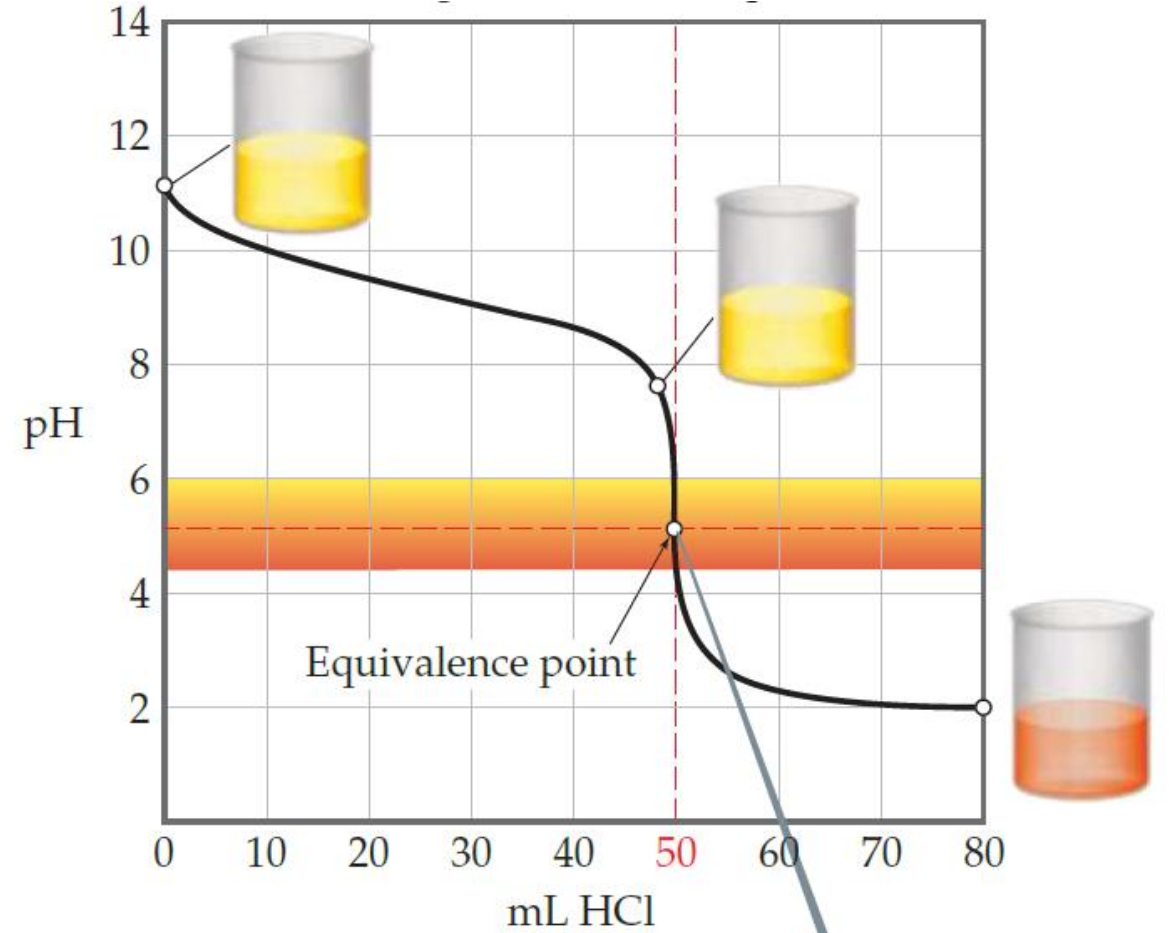
El pK_a del indicador debe coincidir con el pH en el punto de equivalencia

Indicador fenolftaleína
Intervalo de cambio de color $8.3 < \text{pH} < 10.0$



Indicador no satisfactorio porque cambia de color antes de lograr el punto de equivalencia

Indicador rojo de metilo
Intervalo de cambio de color $4.2 \leq \text{pH} < 6.0$



Indicador adecuado porque el punto de equivalencia cae dentro del intervalo de cambio de color