

Transformaciones químicas

Andrés Cedillo, AT-250

cedillo@xanum.uam.mx

www.fqt.izt.uam.mx/cedillo

9. Ácidos y bases

- 9.1. Modelo de Brønsted y Lowry
- 9.2. Constante de ionización del agua
- 9.3. pH y pOH
- 9.4. Ácidos débiles
- 9.5. Bases débiles
- 9.6. Propiedades ácido-base de las sales
- 9.7. Disoluciones amortiguadoras
- 9.8. Titulaciones ácido-base

9.1. Modelo de Brønsted y Lowry

- Arrhenius, en 1884, define los ácidos y las bases por su **comportamiento** en disolución acuosa:
 - Un **ácido** es un compuesto que produce iones H^+ .
 - Una **base** es un compuesto que produce iones OH^- .

9.1. Modelo de Brønsted y Lowry ...2

- En 1923, Brønsted (DEN) y Lowry (ENG) dan una clasificación más general basada en la **reactividad química**:
 - Un **ácido** es un **donador** de iones H^+ .
 - Una **base** es un **receptor** de iones H^+ .
- En una reacción ácido-base, un ácido le transfiriere un protón a una base.
 - **HB** (ac) + **A**⁻ (ac) \rightleftharpoons **B**⁻ (ac) + **HA** (ac)

9.1. Modelo de Brønsted y Lowry ...3

- Al remover un protón de un **ácido** se forma su **base conjugada**.
 - $\text{HF (ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{F}^- \text{(ac)}$
 - $\text{HSO}_4^- \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{SO}_4^{2-} \text{(ac)}$
 - $\text{NH}_4^+ \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{NH}_3 \text{(ac)}$
- Cuando una base recibe un protón se forma su ácido conjugado

9.1. Modelo de Brønsted y Lowry ...4

- A una molécula que puede donar o recibir un protón se le llama **anfiprótica**.
 - $\text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{OH}^- \text{(ac)}$
 - $\text{H}_2\text{O (l)} + \text{H}^+ \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ \text{(ac)}$

Ejemplo. Escriba las reacciones ácido-base de (a) el ácido nitroso, (b) el ion fluoruro, y (c) el ion bicarbonato.

- (a) $\text{HNO}_2 \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{NO}_2^- \text{(ac)}$,
(b) $\text{F}^- \text{(ac)} + \text{H}^+ \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{HF (ac)}$,
(c) $\text{HCO}_3^- \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{CO}_3^{2-} \text{(ac)}$,
 $\text{HCO}_3^- \text{(ac)} + \text{H}^+ \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \text{(ac)}$.

9.2. Constante de ionización del agua

- El agua se **disocia parcialmente** en iones H^+ y OH^- .
 - $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac})$
- La constante de equilibrio de esta reacción es $K'_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.
 - A 25 °C, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$.
- En agua pura, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ (disolución **neutra**).

9.2. Constante de ionización del agua ...2

- La presencia de **otros compuestos** modifica la concentración de iones H^+ y OH^- .
 - Disolución **ácida**: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$.
 - $[\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7}$, $[\text{OH}^-] < 1.0 \times 10^{-7}$.
 - Disolución **básica**: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.
 - $[\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7}$, $[\text{OH}^-] > 1.0 \times 10^{-7}$.

9.3. pH Y POH

Dado que los valores de $[H^+]$ y $[OH^-]$ son pequeños,

$$pH \equiv -\log[H^+], \quad pOH \equiv -\log[OH^-].$$

A partir de la constante de ionización del agua,

$$pK_w = 14 = pH + pOH.$$

Disolución ácida, $pH < 7.0$

Disolución neutra, $pH = 7.0$

Disolución básica, $pH > 7.0$

Ejercicio. A 25 °C, calcule:

(a) $[H^+]$ y pH de disolución acuosa con $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-7}$;

(b) $[H^+]$ y $[OH^-]$ de suero sanguíneo con $pH = 7.40$;

(c) pOH de una disolución con $[H^+] = 5.0 [OH^-]$.

9.3. pH Y POH ...2

- Los **ácidos y las bases fuertes** en disolución están **completamente disociados** (electrolitos fuertes).

- Ácidos fuertes: HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄ (1ª ionización).



$$[HCl] = 1.0 M, \quad pH = 0.0$$

- Bases fuertes: LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.



$$[NaOH] = 1.0 M, \quad pH = 14.0$$

9.3. pH Y POH ...3

Ejercicio. Calcule el pH de una disolución de 1.00 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ llevada a 1.00 L.

El pH de una disolución se mide con un potenciómetro que tiene una pared que es permeable a los iones H^+ , pHmetro.

También se puede identificar el pH con un indicador.

9.3. pH Y POH ...4

	pH range for color change							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Methyl violet	Yellow	Violet						
Thymol blue	Red	Yellow			Yellow		Blue	
Methyl orange		Red	Yellow					
Methyl red			Red	Yellow				
Bromthymol blue			Yellow	Blue				
Phenolphthalein				Colorless		Pink		
Alizarin yellow R					Yellow		Red	

9.4. Ácidos débiles

Los ácidos débiles se disocian parcialmente en disolución, $\text{HB (ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{B}^- \text{(ac)}$

Los ácidos débiles más comunes son:

- Moléculas con hidrógenos ionizables (HF, HNO_2 , etc)
 $\text{HNO}_2 \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{NO}_2^- \text{(ac)}$
- Cationes (NH_4^+ , etc)
 $\text{NH}_4^+ \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{NH}_3 \text{(ac)}$

9.4. Ácidos débiles ...2

■ Constante de acidez

– A la constante de equilibrio de la disociación de un ácido débil se le llama **constante de acidez**.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}, \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$



$$K_a = 6.0 \times 10^{-4}, \quad \text{p}K_a = 3.22$$



$$K_a = 5.8 \times 10^{-10}, \quad \text{p}K_a = 9.24 \text{ (más débil)}$$

9.4. Ácidos débiles ...3

Ejercicio. El ácido acético, CH_3COOH , tiene $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$. Escriba la reacción de disociación y calcule el $\text{p}K_a$. Compare la fuerza del ácido con los casos anteriores.

Ejercicio. 3.60 g de ácido acetilsalicílico, $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$, se disuelven en agua hasta completar 1.00 L de disolución. El pH resultante es 2.60. Calcule la constante de acidez.

• Porcentaje de ionización

Representa la fracción de ácido que se disocia.

$$i \equiv \frac{[\text{B}]^{\text{eq}}}{[\text{HB}]^{\text{o}}}, \quad 0 < i < 1.$$

A la misma concentración, i disminuye con K_a .

Ejercicio. Calcule el porcentaje de ionización de la disolución de ácido acetilsalicílico del ejercicio previo.

9.4. Ácidos débiles ...4

– Cálculo de $[\text{H}^+]$

- La constante de acidez permite calcular las concentraciones al equilibrio.

Ejercicio. Calcule $[\text{H}^+]$ en una disolución 0.100 M de HNO_2 . La constante de acidez es 6.0×10^{-4} .

Ejercicio. La niacina, $\text{HC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$, parte del complejo de la vitamina B, tiene $K_a = 1.5 \times 10^{-5}$. Calcule el pH de una disolución 0.10 M.

9.4. Ácidos débiles ...5

– Ácidos polipróticos débiles

■ Un ácido poliprótico contiene **más de un hidrógeno ionizable** (hidrógeno ácido).

– El ácido oxálico es un ácido diprótico.



– El ácido fosfórico es un ácido triprótico.



Las ionizaciones subsecuentes son más débiles cada vez,



9.4. Ácidos débiles ...6

Ejercicio. Calcule el pH de una disolución 0.0010 M de H_2CO_3 :



Considere que la segunda ionización es muy débil.

Dado que la primera reacción tiene una constante de equilibrio más grande, ésta ocurre en mayor proporción. Además, la presencia de ion hidrógeno inhibirá aun más a la segunda reacción. Así, las concentraciones de iones hidrógeno y bicarbonato obtenidas con el primer equilibrio prácticamente no cambiarán.

9.5. Bases débiles

Las bases débiles pueden remover un protón del agua,



Pueden ser moléculas neutras (NH_3 , aminas, etc.),



o aniones (bases conjugadas del algún ácido),



9.5. Bases débiles ...2

•Constante de basicidad

Es la constante de la reacción de la base con el agua,



es decir,

$$K_b = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[B^-]}, \quad pK_b = -\log K_b.$$

Ejemplo. Para el amoniaco $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, mientras que para ion acetato es 5.6×10^{-10} , por lo tanto, el ion acetato es una base más débil que el amoniaco.

Ejercicio. Calcule el pH de una disolución 0.10 M de NaF, $K_b = 1.4 \times 10^{-11}$. El ion fluoruro es una base muy débil.

9.5. Bases débiles ...3

•Relación entre K_a y K_b

Al sumar las reacciones



se tiene



Por lo tanto, **entre más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada, y viceversa.**

Ejercicio. La constante de acidez del ácido nitroso es 6.0×10^{-4} . Calcule la constante de basicidad de su base conjugada y escriba la reacción de la base con el agua.

9.5. Bases débiles ...4

- Los ácidos fuertes ($K_a \gg 1$) tienen una base conjugada infinitamente débil ($K_b \ll K_w$).
- La base fuerte OH^- ($K_b = 1$) tiene un ácido conjugado muy débil, H_2O ($K_a = K_w$).
- El ácido fuerte H_3O^+ (H^+ , $K_a = 1$) tiene una base conjugada muy débil, H_2O ($K_b = K_w$).

9.6. Propiedades ácido-base de las sales

- Una sal es un compuesto iónico, en donde el catión no es H^+ , ni el anión es OH^- .
- Al disolver una sal, se disocia y sus iones pueden tener propiedades ácidas o básicas.

9.6. Propiedades ácido-base de las sales ...2

– Cationes

- Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} no tienen propiedades ácidas. La mayoría de los iones metálicos no son ácidos.



- NH_4^+ es un ácido débil.
- Un ion se considera ácido si el pH cambia en más 0.5 unidades en una disolución 0.1 M.

9.6. Propiedades ácido-base de las sales ...3

- Aniones
 - Las bases conjugadas de los ácidos débiles son bases débiles (F⁻, CH₃COO⁻, NO₂⁻, etc.).
 - Los aniones de los ácidos fuertes no tienen propiedades básicas (Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, etc.).
- Sales
 - Si sólo un ión tiene propiedades ácido-base, ese ion determina las características de la sal.
 - Si ambos tienen propiedades ácido-base,
 - Cuando $K_a > K_b$, la sal es ácida.
 - Cuando $K_a < K_b$, la sal es básica.

Ejercicio. Indique las propiedades de NH₄I, Zn(NO₃)₂, KClO₄, Na₃PO₄.

9.6. Propiedades ácido-base de las sales ...4

- Iones anfipróticos
 - Se usa la misma comparación.
 - Cuando $K_a > K_b$, el ion es ácido.
 - Cuando $K_a < K_b$, el ion es básico.

Ejemplo. Para el ion bicarbonato,
 $\text{HCO}_3^- (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{ac}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{ac}),$ $K_a = 4.7 \times 10^{-11};$
 $\text{HCO}_3^- (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac}),$ $K_b = 2.3 \times 10^{-8}.$
Como $K_b > K_a$, el ion bicarbonato es básico. (0.1 M, pH = 8.3)

Ejemplo. Para el ion H₂PO₄⁻,
 $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{ac}) + \text{HPO}_4^{2-} (\text{ac}),$ $K_a = 6.2 \times 10^{-8};$
 $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac}),$ $K_b = 1.4 \times 10^{-12}.$
Como $K_b < K_a$, el ion H₂PO₄²⁻ es ácido. (0.1 M, pH = 4.1)

9.7. Disoluciones amortiguadores

– Una disolución amortiguadora es una disolución que contiene cantidades similares de un ácido débil y su base conjugado.

■ Al añadir una base fuerte o un ácido fuerte, el pH cambia poco.



Los iones H^+ y OH^- se consumen amortiguando los efectos los ácidos y bases.

■ Tiene un pH cercano al $\text{p}K_a$ del ácido débil.

9.7. Disoluciones amortiguadores ...2

– Cálculo del pH.

■ Cuando sólo está presente HB, un ácido débil $K_a < 1$, éste se disocia poco, por lo que $[\text{HB}]^{\text{eq}} \approx [\text{HB}]^0$.

■ Si, además, la base conjugada está presente, la disociación se inhibe, por lo que $[\text{B}^-]^{\text{eq}} \approx [\text{B}^-]^0$.

■ La reacción del equilibrio entre el ácido y el base conjugado, $\text{HB} (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{ac}) + \text{B}^- (\text{ac})$, tiene constante de equilibrio $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$. Así, $[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \approx K_a \frac{[\text{HB}]^0}{[\text{B}^-]^0}$.

9.7. Disoluciones amortiguadores ...3

Ejercicio. Se disuelve 1.00 mol de ácido láctico, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$, con 1.00 mol de lactato de sodio, $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, en un volumen de disolución de 550 mL. Calcule $[\text{H}^+]$ y pH.

Ejercicio. Se desea preparar un disolución amortiguadora de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ con pH =9.0. Calcule la masa de base que se debe añadir a 100.0 mL de NH_4Cl 1.00 M para obtener la disolución deseada. ($K_a = 5.6 \times 10^{-10}$)

Ejercicio. Una disolución amortiguadora se puede preparar añadiendo una base fuerte a una disolución de un ácido débil o ácido fuerte a una base débil.

0.18 mol de HCl se añaden a una disolución con 0.28 mol de NH_3 y el volumen se completa a 1.00 L. Calcule el pH de la disolución.

9.7. Disoluciones amortiguadores ...4

– Adición de H^+ y OH^- .

- Cuando se añade un ácido fuerte a una disolución amortiguadora, **éste reacciona casi en su totalidad** con la base presente.



- Al añadir una base fuerte, ésta **reacciona casi totalmente** con el ácido presente.



El reactivo añadido desaparece y cambia la proporción de ácido y base conjugados. Así, el efecto es menor que en agua.

9.7. Disoluciones amortiguadores ...5

Ejercicio. Para una disolución amortiguadora de 1.00 mol de ácido láctico con 1.00 mol de lactato, calcule el pH después de añadir (a) 0.0800 mol de HCl, (b) 0.0800 mol de NaOH. ($K_a = 1.4 \times 10^{-4}$)

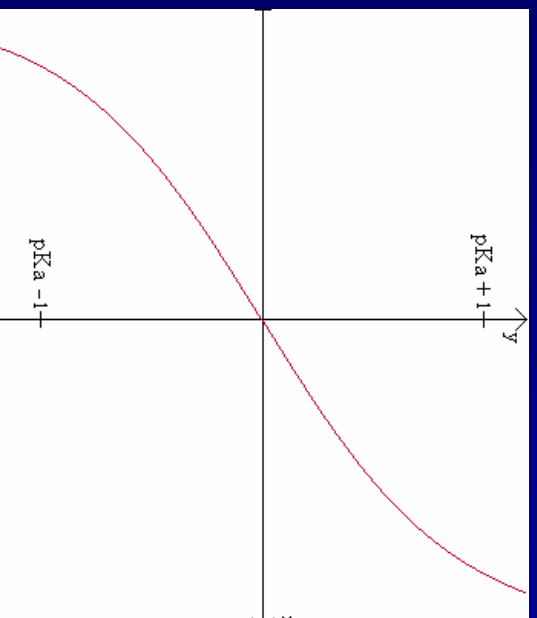
- Capacidad amortiguadora

Una disolución amortiguadora tiene una **capacidad limitada** de atenuar los cambios en el pH.

Considere una disolución amortiguadora con $n_{\text{HB}} = n_{\text{B}^-}$. Si se añade $n_{\text{H}^+} = 0.82 n_{\text{HB}}$ de un ácido fuerte, sólo queda 1/10 de la base débil B-, y el $\text{pH} \approx \text{p}K_a - 1$.

En forma similar, si se añade $n_{\text{OH}^-} = 0.82 n_{\text{HB}}$ de una base fuerte, sólo queda 1/10 del ácido débil, y el $\text{pH} \approx \text{p}K_a + 1$. Si se añaden cantidades mayores, el pH cambiará mucho más.

9.7. Disoluciones amortiguadores ...6



9.8. Titulaciones ácido-base

■ Indicadores

- Un **indicador** ácido-base es un compuesto que tiene color diferente en su forma **ácida** que en la forma **básica**.

	color (HB)	color (B)	K_a
Rojo de metilo	rojo	amarillo	1.0×10^{-5}
Azul de bromotimol	amarillo	azul	1.0×10^{-7}
Fenoftaleína	incoloro	rosa	1.0×10^{-9}

Recuerde que cuando $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$, predomina la forma básica; mientras que si $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$, predomina la ácida.

9.8. Titulaciones ácido-base ...2

■ Titulación

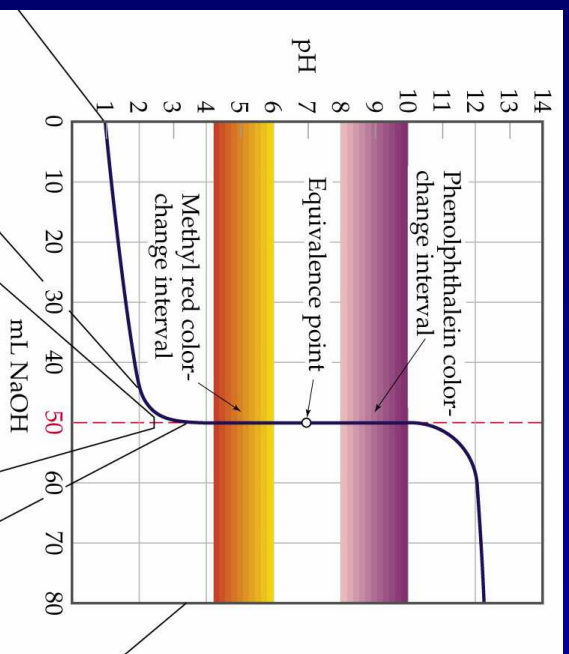
- Una **titulación** es una **reacción ácido-base** que se completa en su totalidad y permite determinar el punto final (**punto de equivalencia**).
- Se usa una muestra con propiedades conocidas para determinar la cantidad presente de otra.

9.8. Titulaciones ácido-base ...3

- Ácido fuerte + base fuerte
$$\text{H}^+ (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}), K = 1 / K_w \gg 1$$
- En el punto de equivalencia, $n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-}$, se tiene una disolución neutra, $\text{pH} = 7$.
- Antes del punto de equivalencia, y después, sólo uno de iones está presente y éste fija el pH.

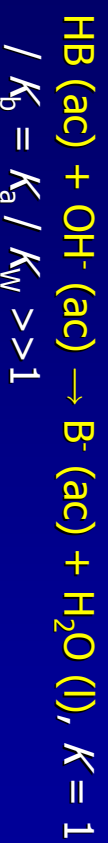
Ejercicio. Al titular 50.00 mL de HCl 1.000 M con NaOH 1.000 M, el pH se incrementa. Obtenga el pH cuando se agregan los volúmenes siguientes de NaOH, 0, 25.00, 45.00, 49.99, 50.00, 50.01, 55.00, 75.00 mL.

9.8. Titulaciones ácido-base ...4



9.8. Titulaciones ácido-base ...5

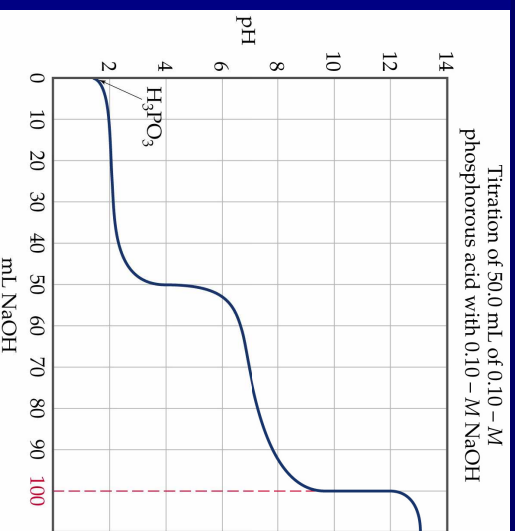
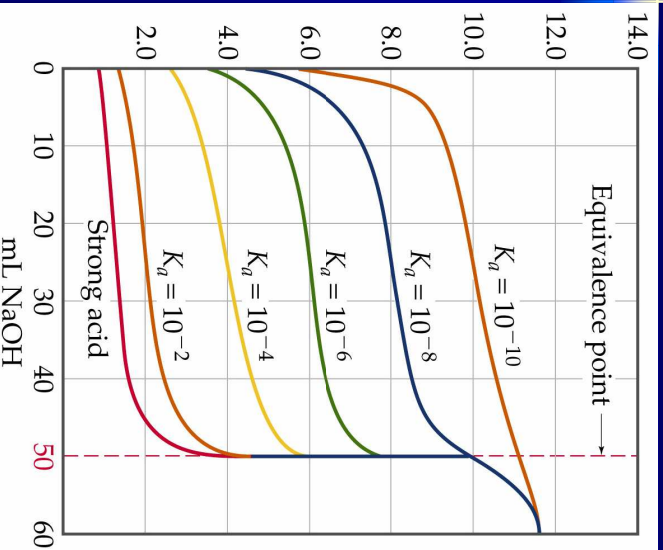
■ Ácido débil + base fuerte



- En el punto de equivalencia, $\eta_{\text{HB}} = \eta_{\text{OH}^-}$, se tiene una base débil, $\text{pH} > 7$.

Ejercicio. 50.00 mL de ácido acético 1.000 M, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, se titulan con NaOH 1.000 M. Obtenga el pH cuando se agregan los volúmenes siguientes de NaOH, 0, 25.00, 45.00, 49.99, 50.00, 50.01, 55.00, 75.00 mL.

9.8. Titulaciones ácido-base ...6



Titulación de un ácido débil poliprótico

9.8. Titulaciones ácido-base ...7

■ Ácido fuerte + base débil



$$K = 1 / K_a = K_b / K_w \gg 1$$

- En el punto de equivalencia, $n_{\text{H}^+} = n_{\text{B}^-}$, se tiene un ácido débil, $\text{pH} < 7$.

Ejercicio. Se titulan 50.00 mL de amoníaco 1.000 M, $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, se titulan con HCl 1.000 M. Obtenga el pH cuando se agregan los volúmenes siguientes de HCl, 0, 25.00, 45.00, 49.99, 50.00, 50.01, 55.00, 75.00 mL.

9.8. Titulaciones ácido-base ...8

