

TEMA 6

Equilibrio Ácido-Base

Disoluciones Reguladoras

Dra. Mercedes Alonso Cascón

FACULTAD DE CIENCIAS BIOMÉDICAS Y DE LA SALUD

1. Introducción

TEORIA	ÁCIDO	BASE	R. ÁCIDO-BASE	EJEMPLOS
Arrhenius	Es un dador de protones (H^+).	Es un dador de iones hidroxilo (OH^-)	$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{Sal} + \text{H}_2\text{O}$ R. Neutralización	$\text{HCl (aq)} \rightarrow \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq})$ $\text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
Brönsted – Lowry	Es un dador de protones (H^+)	Es un aceptor de protones (H^+)	R. transferencia de protones , que no implica necesariamente la formación de agua.	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\text{HCl (g)} + \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl (s)}$
Lewis	Átomo, ion o molécula que puede aceptar un par de electrones . Tienen orbitales vacíos donde alojar pares de electrones.	Átomo, ion o molécula que puede ceder un par de electrones . Son sustancias que tienen pares de electrones libres.	R. transferencia de electrones.	$\text{BF}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}-\text{BF}_{3(\text{aq})}$ $\text{NF}_{3(\text{aq})} + \text{F}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NF}_4^-_{(\text{aq})}$

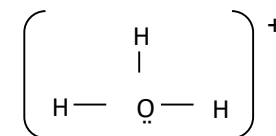
Limitaciones Teoría Arrhenius:

- . Restringe en número de reacciones que se pueden considerar ácido-base.
- . No es capaz de explicar el carácter ácido de sustancias que no poseen protones (Zn^{2+}), ni el carácter básico de sustancias que no poseen grupos hidroxilo (NH_3).

Limitaciones Teoría Brönsted-Lowry:

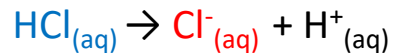
- . Sólo aplica a reacciones en las que haya transferencia de protones.

En disolución acuosa, el ión H^+ está hidratado como ión hidronio H_3O^+

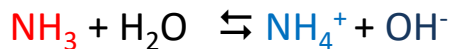


PAR ÁCIDO-BASE:

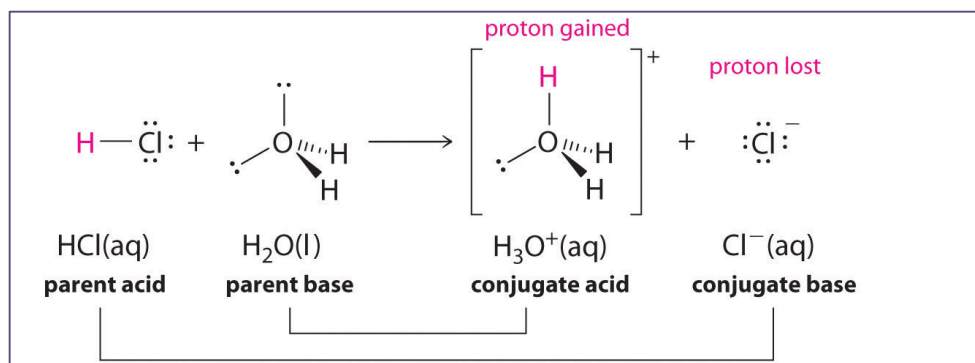
Cada ácido tiene una **base conjugada**, y cada base, tiene un **ácido conjugado**.



Ácido Base conjugada



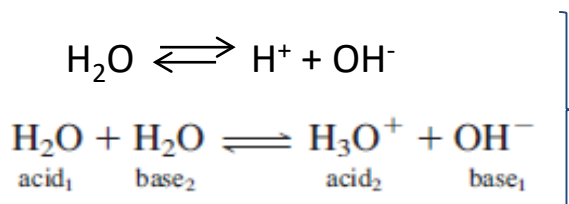
Base Ácido conjugado



Cuando un Ácido cede un protón, se convierte en su Base conjugada y viceversa.

PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DEL H₂O:

En agua pura (electrolito muy débil), un pequeñísimo número de moléculas experimentan una **autoionización**. En esta situación, el agua se comporta simultáneamente como ácido y como base: **sustancia anfótera**.



Ecuaciones equivalentes que representan el equilibrio de **autoprotólisis** del agua.

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} ; \quad K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \rightarrow \text{Constante ionización del agua o del producto iónico:}$$

En agua pura y 25 °C: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] \\ K_w &= 1.0 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

Valor para cualquier
disolución a 25 °C
 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

K_w =Constante del producto Iónico: producto de las concentraciones molares de los iones H^+ y OH^- a una temperatura en particular.
 K_c = Constante de equilibrio

pH: Medida de acidez

Útil para expresar la concentración de protones:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

- ✓ Nos permite distinguir entre disoluciones ácidas o básicas:

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

Disolución Neutra: $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.00$

Disolución Ácida: $[\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} < 7.00$

Disolución Básica: $[\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} > 7.00$

Rango pH = 0 - 14

El pH aumenta cuando la $[\text{H}^+]$ disminuye

Aunque el pH generalmente está en el intervalo de 0 a 14, no hay límites de pH. Un pH de -1.00 representa una concentración de protones igual a 10 M. Esta concentración se puede alcanzar fácilmente en una disolución concentrada de un ácido fuerte como el HCl.

¿Cómo podemos medir el pH?

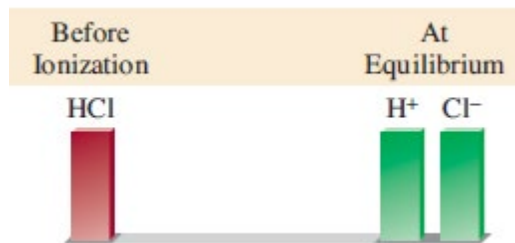
14	Liquid drain cleaner, Caustic soda	Examples of solutions and their respective pH
13	bleaches, oven cleaner	
12	Soapy water	
11	Household Ammonia (11.9)	
10	Milk of magnesium (10.5)	
9	Toothpaste (9.9)	
8	Baking soda (8.4), Seawater, Eggs	
7	"Pure" water (7)	
6	Urine (6) Milk (6.6)	
5	Acid rain (5.6) Black coffee (5)	
4	Tomato juice (4.1)	
3	Grapefruit & Orange juice, Soft drink	
2	Lemon juice (2.3) Vinegar (2.9)	
1	Hydrochloric acid secreted from the stomach lining (1)	
0	Battery Acid	

2. FORTALEZA DE ÁCIDOS Y BASES

Los ácidos y bases pueden ser fuertes o débiles.

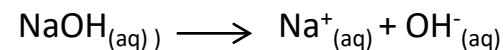
ÁCIDOS FUERTES

- Electrolitos fuertes.
- Están completamente disociados en H_2O .
- Las disoluciones de ácidos fuertes no contienen nada de ácido sin disociar.
- La $[\text{H}^+]$ proviene exclusivamente del ácido:
$$[\text{HA}] = [\text{H}^+]$$
- Son la mayoría de ácidos inorgánicos: HCl , HNO_3 , HClO_4 y H_2SO_4 .



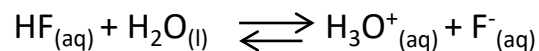
BASES FUERTES

- Electrolitos fuertes.
- Están completamente disociados en H_2O .
- Las disoluciones de bases fuertes no contienen nada de base sin disociar.
- La $[\text{OH}^-]$ proviene exclusivamente de la base:
$$[\text{BOH}] = [\text{OH}^-]$$
- Hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos: NaOH , KOH and $\text{Ba}(\text{OH})_2$.



ÁCIDOS DÉBILES

- Están parcialmente disociados en H₂O hasta alcanzar un equilibrio.
- En equilibrio, las disoluciones de ácidos débiles contienen una mezcla de ácido sin disociar, iones H₃O⁺ y base conjugada.
- La disociación está relacionada con la **constante de equilibrio (K_a)**.
- HF, CH₃COOH, ácidos carboxílicos y NH₄⁺.



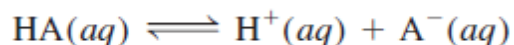
BASES DÉBILES

- Están parcialmente disociados en H₂O hasta alcanzar un equilibrio.
- En equilibrio, las disoluciones de bases débiles contienen una mezcla de base sin disociar, iones OH⁻ y ácido conjugado.
- NH₃ y aminas orgánicas (C₅H₅N).
- La **basicidad** se atribuye al **par de electrones libres** del átomo de nitrógeno.



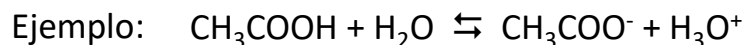
3. CONSTANTE DE IONIZACIÓN (K_a/K_b)

- Únicamente se emplea para **ácidos** y **bases débiles**.
- Es una medida cuantitativa de la **fortaleza** de un ácido o una base.
- La disociación progresa hasta que se **alcanza un equilibrio**, que puede definirse con una **constante de acidez o de basicidad**.

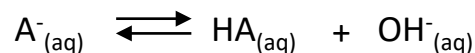


$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Constante de acidez
(de disociación, de ionización)

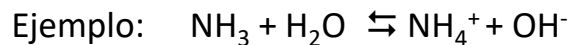


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Constante de basicidad
(de disociación, de ionización)

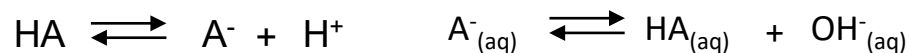


$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Cuanto mayor sea K_a o K_b , mayor fuerza del ácido o base (mayor tendencia a transferir protones o hidroxilo y mayor concentración de H^+ ó OH^- en equilibrio).

RELACIÓN ENTRE K_a Y K_b

En el caso de un **par ácido-base conjugado**, K_a y K_b están relacionadas:



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

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{\cancel{[\text{A}^-]} [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}] [\text{OH}^-]}{\cancel{[\text{A}^-]}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

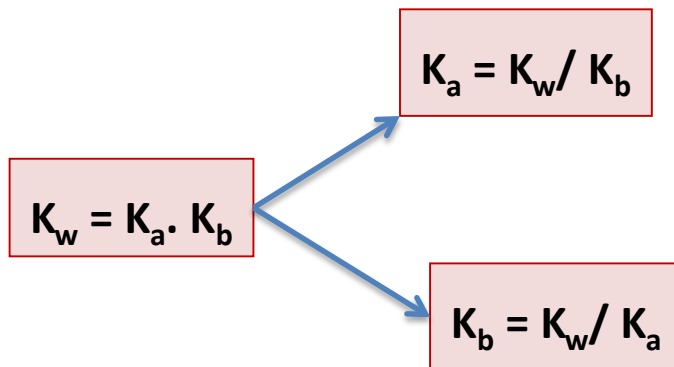
$$K_w = K_a \cdot K_b = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

. Fracción de disociación, α : porcentaje de moléculas de ácido débil presentes inicialmente que se disocian.

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

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



Cuanto más fuerte es un ácido,
más débil es su base conjugada.

↑ Increasing acid strength	Perchloric acid	HClO ₄	Perchlorate ion	ClO ₄ ⁻	↓ Increasing base strength
	Hydroiodic acid	HI	Iodide ion	I ⁻	
	Hydrobromic acid	HBr	Bromide ion	Br ⁻	
	Hydrochloric acid	HCl	Chloride ion	Cl ⁻	
	Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	Hydrogen sulfate ion	HSO ₄ ⁻	
	Nitric acid	HNO ₃	Nitrate ion	NO ₃ ⁻	
	Hydronium ion ^a	H ₃ O ⁺	Water ^a	H ₂ O	
	Hydrogen sulfate ion	HSO ₄ ⁻	Sulfate ion	SO ₄ ²⁻	
	Nitrous acid	HNO ₂	Nitrite ion	NO ₂ ⁻	
	Acetic acid	HC ₂ H ₃ O ₂	Acetate ion	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
	Carbonic acid	H ₂ CO ₃	Hydrogen carbonate ion	HCO ₃ ⁻	
	Ammonium ion	NH ₄ ⁺	Ammonia	NH ₃	
	Hydrogen carbonate ion	HCO ₃ ⁻	Carbonate ion	CO ₃ ²⁻	
	Water	H ₂ O	Hydroxide ion	OH ⁻	
	Methanol	CH ₃ OH	Methoxide ion	CH ₃ O ⁻	
	Ammonia	NH ₃	Amide ion	NH ₂ ⁻	

- Si un ácido es fuerte, su base conjugada es extremadamente débil (inerte).
- Si un ácido es débil, su base conjugada también es débil pero no inerte (puede llevar a cabo **reacción de hidrólisis**).

4. CÁLCULO DEL pH

■ ÁCIDOS/BASES FUERTES ($C \geq 10^{-6}$ M):



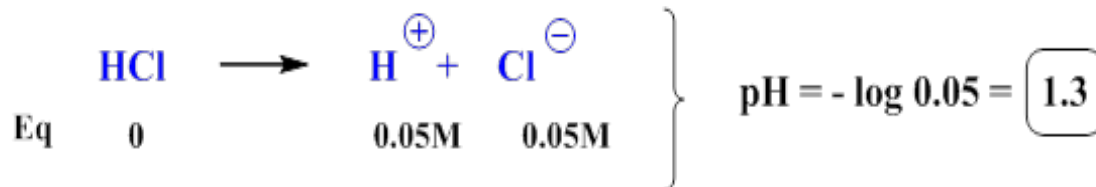
Inicial: C - -

Final: - C C

$$\text{pH} = -\log C$$

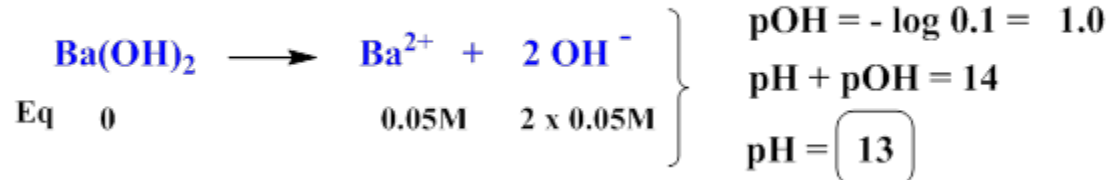
ÁCIDO FUERTE

HCl 0.05 M



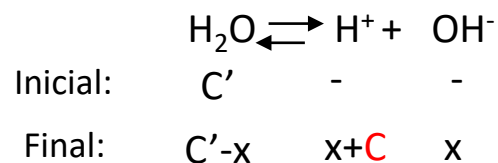
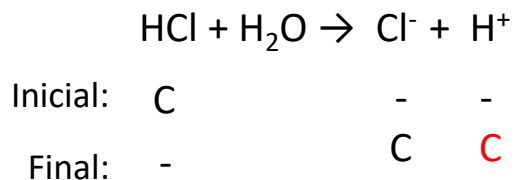
BASE FUERTE

Ba(OH)₂ 0.05 M



▪ ÁCIDOS/BASES FUERTES ($C \leq 10^{-6}$ M):

El agua es una fuente de protones que no se puede despreciar. En estas condiciones hay que considerar la **autoprotólisis del agua**.



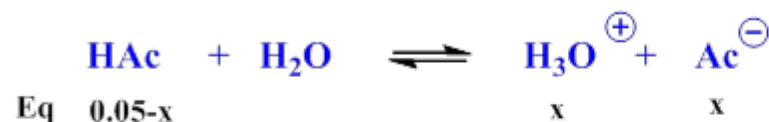
$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (x+C).x = 1.0 \times 10^{-14} \longrightarrow x^2 + C.x - 1.10^{-14} = 0 \text{ Resolvemos la ecuación de 2º grado}$$

$$\left[\text{H}^+ \right]_t = \left[\text{H}^+ \right]_{\text{HCl}} + \left[\text{H}^+ \right]_{\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow \boxed{\text{pH} = -\log (C+x)}$$

■ ÁCIDOS/BASES DÉBILES:

ÁCIDO DÉBIL

3) HAc 0.05 M pKa = 4.75



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$10^{-4.75} = \frac{x^2}{0.05-x}$$

Approximation
[H₃O⁺] << c_{HAc}

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9.4 \times 10^{-4}$$

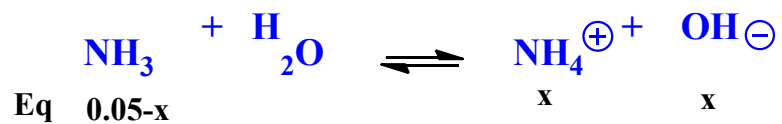
Check: comparing to 5×10^{-2} (c_{HAc}). It's ok.

$$\text{pH} = -\log(9.4 \times 10^{-4}) = 3.02$$

- . Para despreciar x frente a C:
- . $K_a < 10^{-3}$ y $C > 10^{-4}$ (aprox)
- . $C/K_a \geq 10^4$ (rigor)
- . $X < 1\%$ de C^*

*Según autores: $X < 1\%$ de C (Análisis Químico Cuantitativo. Harris, D.C., 2007. Ed. Reverté)
 $X < 5\%$ de C (Química. Chang, R., 2007, Ed. McGraw Hill)

BASE DÉBIL



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad 10^{-4.75} = \frac{x^2}{0.05-x}$$

Approximation

$$[\text{OH}^-] \ll c_{\text{NH}_3}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 9.4 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\log(9.4 \times 10^{-4}) = 3.02 \quad \text{pH} = \boxed{10.98}$$

EJERCICIO 1: Calcula el pH de una disolución de Mg(OH)_2 $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$. ¿Y si la concentración fuese $1,7 \times 10^{-8} \text{ M}$?

EJERCICIO 2: Calcula el pH de una disolución 0.036 M de amoníaco sabiendo que la constante de basicidad es $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$.

5. ESTUDIO DEL pH EN MEZCLAS

Las mezclas pueden ser de dos tipos: sustancias de características similares o diferentes. En las mezclas debemos considerar siempre la **dilución** de las especies.

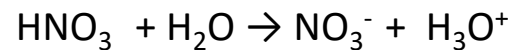
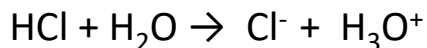
▪ MEZCLA DE SUSTANCIAS CON PROPIEDADES ÁCIDO-BASE SIMILARES:

Tiene propiedades aditivas: $[H^+]_{\text{total}} = [H^+]_{\text{HA}} + [H^+]_{\text{HB}} + \dots$

A. Mezcla de dos ácidos fuertes.

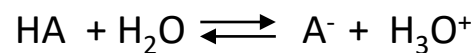
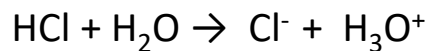
Ambos ácidos se disocian por completo sin influir el uno en el otro. No obstante, hay que tener en cuenta **la dilución**.

$$V_{\text{inicial}} \cdot C_{\text{inicial}} = V_{\text{final}} \cdot C_{\text{final}}$$



$$[H^+]_t = [H^+]_{\text{HCl}} + [H^+]_{\text{HNO}_3} \Rightarrow \text{pH} = -\log(C + C')$$

B. Mezcla de un ácido fuerte y uno débil.



El ácido fuerte ejerce sobre el débil el efecto del ión común y disminuye su disociación.

Se desprecian los protones procedentes del ácido débil, ya que su concentración es muy pequeña en comparación con los protones procedentes del ácido fuerte.

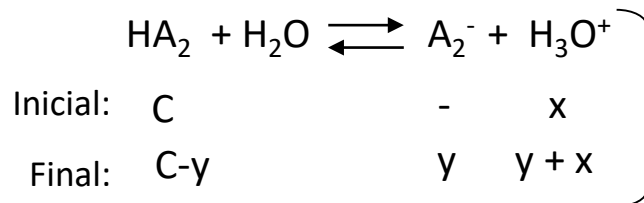
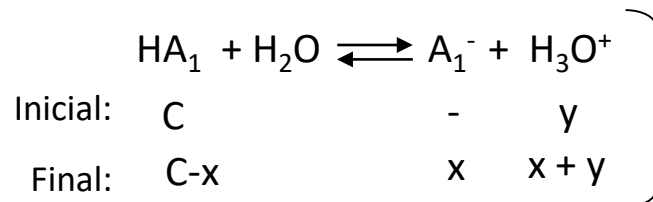
DILUCIONES!!

$$\left[\text{H}^+ \right]_{\text{t}} = \left[\text{H}^+ \right]_{\text{HCl}}$$



$$\text{pH} = -\log [C]$$

C. Mezcla de dos ácidos débiles.



La mezcla de los dos ácidos hace que cada uno de ellos esté menos dissociado de lo que estaría solo.

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_{a1}[\text{A}_1\text{H}] + K_{a2}[\text{A}_2\text{H}]}$$

D. Mezcla de dos bases.

Tratamiento análogo a mezclas de ácidos.

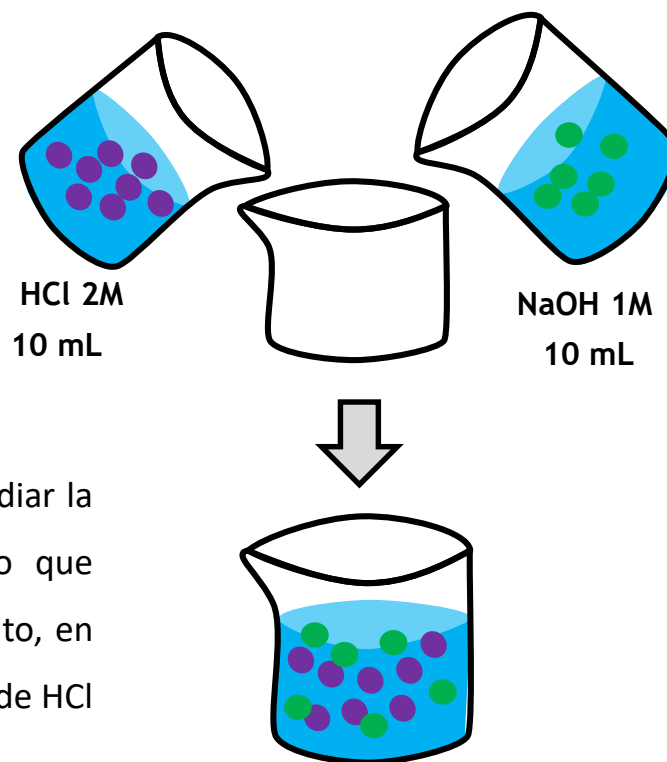
■ MEZCLAS DE SUSTANCIAS CON PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DIFERENTES:

A. Mezcla de un ácido y una base de especies diferentes:

Se mezclan un ácido y una base de especies diferentes, por lo que se produce una **reacción de neutralización**, en la que se obtiene generalmente una **sal y H₂O**.



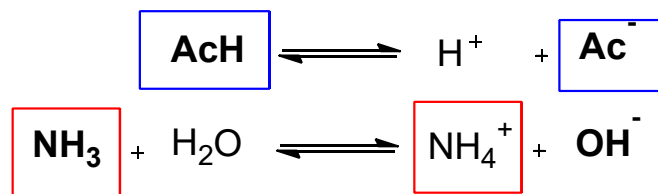
Inicial (moles):	0,02	0,01	-	-
Final (moles):	0,01	-	0,01	0,01



En la disolución hay una mezcla de HCl y NaCl. Debemos estudiar la naturaleza de cada especie → el NaCl es un electrolito que proporciona iones inertes y el HCl es un ácido fuerte. Por tanto, en este caso, el pH de la disolución lo determina la concentración de HCl existente en el medio.

B. Mezcla de un ácido o una base débil con su especie conjugada:

En el medio coexiste un ácido/base débil y su especie conjugada en cantidades similares y se relacionan mediante un equilibrio ácido-base.



Se obtienen disoluciones reguladoras.

EJERCICIO 1: Calcula el pH resultante al mezclar 20 mL de HCl 0,02 M con 50 mL de HNO₃ 0,01 M.

EJERCICIO 2: Calcula el pH de la disolución resultante al mezclar 5 mL de una disolución de NaOH 1,0 M y 15 mL de una disolución de NH₃ 3,0 M ($k_b=1,8 \cdot 10^{-5}$)

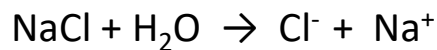
EJERCICIO 3: Calcula el pH de la disolución resultante al mezclar 10 mL de una disolución de C₅H₅N 1,5 M ($K_a=1,5 \cdot 10^{-9}$) y 20 mL de una disolución de NH₃ 3,0 M ($k_b=1,8 \cdot 10^{-5}$)

6. PROPIEDADES ÁCIDO- BASE DE LAS SALES

- ✓ Las sales se obtienen por reacción de neutralización entre un ácido y una base.



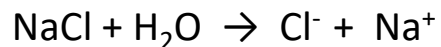
- ✓ Las sales son electrolitos fuertes y se disocian completamente en agua.



- ✓ Cuando se disuelve una sal en agua, el pH de la disolución depende del tipo de sal, es decir, de los iones que componen la sal:

TIPO DE SAL	EJEMPLO	pH
1- Base fuerte Ácido fuerte	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ no se produce hidrólisis	7
2- Base fuerte Ácido débil	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$	>7
3- Base débil Ácido fuerte	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	<7
4- Base débil Ácido débil	$\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- + \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	

6.1. Sales que producen disoluciones NEUTRAS (sales que provienen de ácido fuerte y base fuerte).



$$\text{pH} = 7$$

Cl^- y Na^+ son la base conjugada y el ácido conjugado de un ácido fuerte y de una base fuerte, respectivamente. Son tan débiles que resultan inertes y no afectan al pH de la disolución. El pH de la disolución es neutro ($\text{pH}=7$).

6.2. Sales que producen disoluciones ÁCIDAS (sales que provienen de ácido fuerte y base débil).



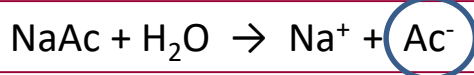
$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{X^2}{C-X}$$

$$X = \sqrt{C \cdot K_a}$$

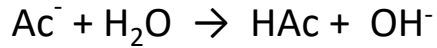
$$\text{pH} = -\log X$$

$$\text{pH} < 7$$

6.3. Sales que producen disoluciones básicas (sales que provienen de ácido débil y base fuerte).



El Ac^- es la base conjugada fuerte del ácido débil HAc .



inicial	C	-	-
Equilibrio	C-X	X	X

$$\text{pH} > 7$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{X^2}{C-X}$$

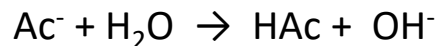
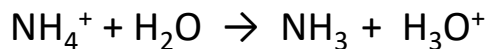
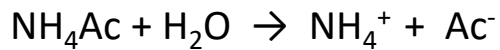
$$X = \sqrt{C \cdot K_b}$$

$$\text{pOH} = -\log X$$



$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

6.4. Sales en las que los dos iones producen reacción de hidrólisis (sales que proceden de ácido débil y base débil).



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HAc}} \cdot K_{\text{NH}_4^+}}$$

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

Cualitativamente:

- $K_b > K_a$, el anión se hidrolizará más que el catión, la disolución será básica.
- $K_b < K_a$, el catión se hidrolizará más que el anión, la disolución será ácida.
- $K_b = K_a$, disolución esencialmente neutra.

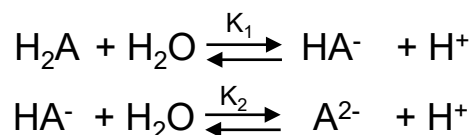
EJERCICIO 1: Calcula el pH de una disolución de NaAc 0.15 M. $K_a(\text{AcH}) = 1.8 \times 10^{-5}$.

EJERCICIO 2: Calcula el pH de una disolución de la sal NH_4Cl : $[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{inicial}} = 0.15 \text{ M}$, $K_b(\text{NH}_3) = 1.78 \times 10^{-5}$

EJERCICIO 3: ¿Cuántos gramos de una disolución $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se deben añadir a 500 mL de agua para obtener una disolución de pH = 5? $\text{p}K_b = 4,75$.

7. ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Los **ácidos polipróticos** son aquellos que pueden ceder más un protón por molécula. La ionización ocurre por etapas, de manera que cada etapa tiene su propia constante de equilibrio

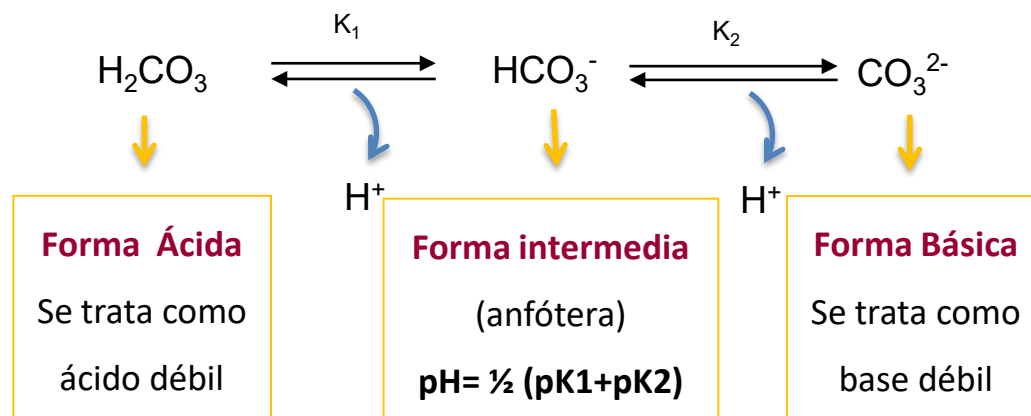


$$K = k_1 \cdot k_2$$

$k_1 > k_2 > \dots k_n$, la 1ª constante de ionización es mayor que la segunda y sucesivas ...

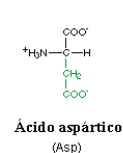
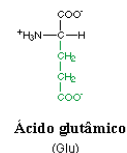
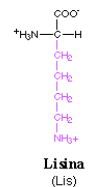
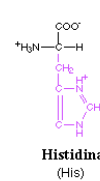
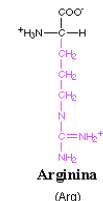
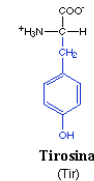
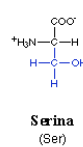
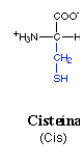
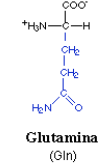
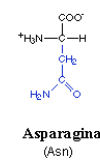
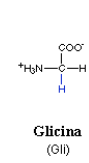
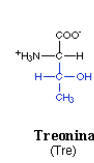
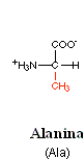
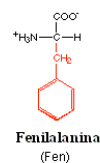
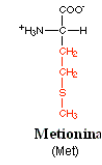
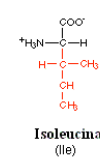
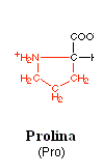
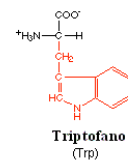
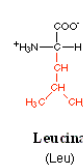
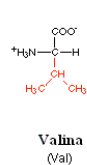
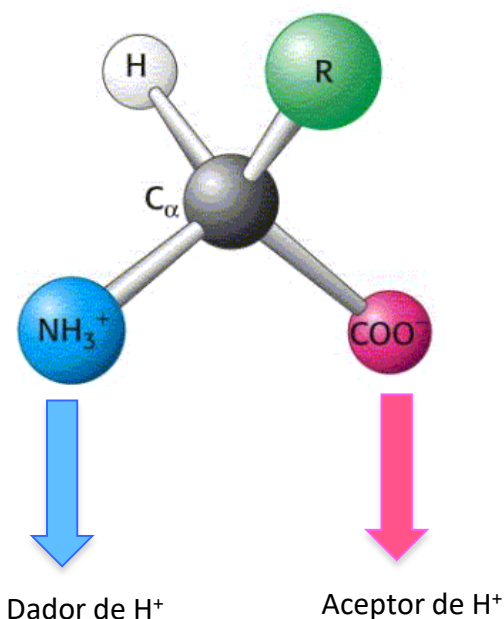
$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{1^\text{a disoc}} + [\text{H}^+]_{2^\text{a disoc}} + \dots + [\text{H}^+]_{n^\text{a disoc}}$$

Con relación al pH, es muy diferente tener una disolución de ácido carbónico, que de bicarbonato sódico o de carbonato sódico



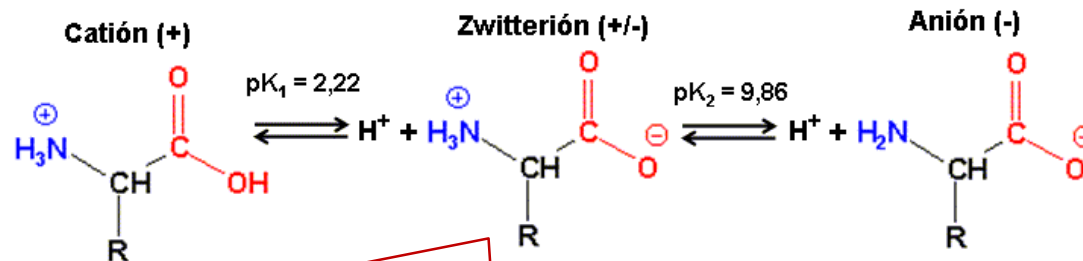
8. pH DE AMINOÁCIDOS

La característica más llamativa de los aminoácidos es **la existencia en una misma molécula de grupos ácidos (capaces de ceder H^+) y grupos básicos (capaces de captar H^+)**. Por lo tanto, en medio ácido se comportan como bases, y en medio básico se comportan como ácidos. Las moléculas que presentan esta característica se dice que son **anfóteros** o **anfólitos**.



- cadeia lateral apolar
- cadeia lateral polar não-carregada
- cadeia lateral com grupo positivo (básico)
- cadeia lateral com grupo negativo (ácido)

Un aminoácido sencillo (por ejemplo, glicina) puede adoptar tres formas iónicas diferentes:



En la misma molécula hay una carga positiva (grupo básico) y una negativa (grupo ácido) que constituyen una sal interna llamada **zwitterion**.

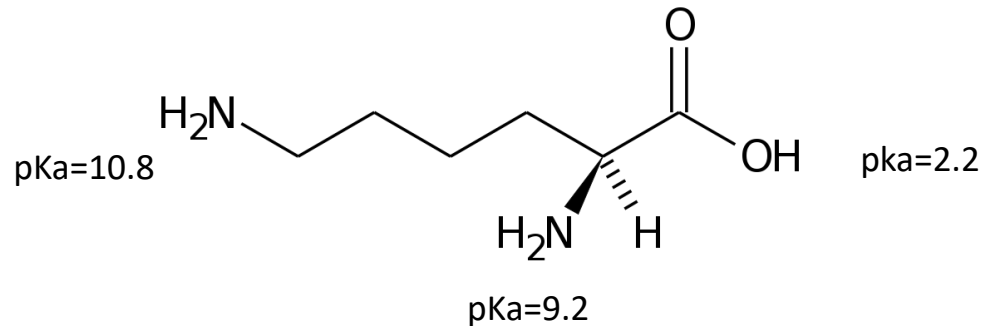
PUNTO ISOELÉCTRICO (PI):

- ✓ Es el pH al cual la concentración de la forma zwitterion alcanza su valor máximo. La carga global es 0.

$$\text{PI} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$$

- ✓ Si el aa tiene cadenas laterales ionizables el PI se calcula como la semisuma de los dos valores de pK_a de grupos similares.

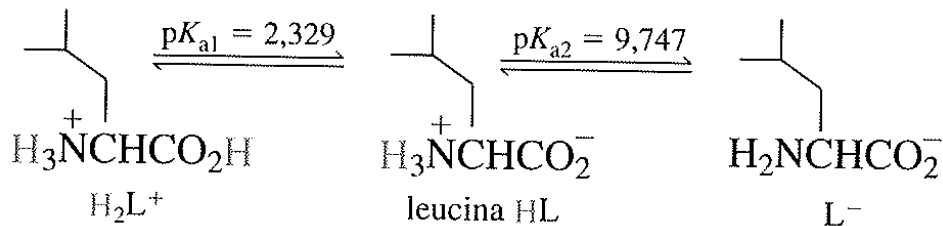
Es muy importante definir la especie principal de un aminoácido a un determinado pH.



¿Cuál es la especie principal a $\text{pH} = 9.5$?

TABLE 3.4 pK_a values of some amino acids

Amino acid	pK_a values (25°C)		
	$\alpha\text{-COOH}$ group	$\alpha\text{-NH}_3^+$ group	Side chain
Alanine	2.3	9.9	
Glycine	2.4	9.8	
Phenylalanine	1.8	9.1	
Serine	2.1	9.2	
Valine	2.3	9.6	
Aspartic acid	2.0	10.0	3.9
Glutamic acid	2.2	9.7	4.3
Histidine	1.8	9.2	6.0
Cysteine	1.8	10.8	8.3
Tyrosine	2.2	9.1	10.9
Lysine	2.2	9.2	10.8
Arginine	1.8	9.0	12.5



más ácido ← pH → mas básico

H ₂ A	HA ⁻	A ²⁻
pK ₁		pK ₂

Forma
predominante

EJERCICIO. ¿Cuál es el pH de una disolución 0.050 M de leucina (H₂L)? $K_1 = 4,68 \times 10^{-3}$; $K_2 = 1.79 \times 10^{-10}$

9. DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS (TAMPÓN O BUFFER)

Una disolución amortiguadora es **una disolución de un ácido débil o una base débil y su base o ácido conjugado**, respectivamente. Las disoluciones amortiguadoras son de gran importancia tanto en laboratorio como en los sistemas biológicos.



El pH en el cuerpo humano varía enormemente de unos fluidos a otros:

. pH de la sangre: 7.4

. pH del jugo gástrico: 1.5

En la mayoría de los casos, los valores de pH en nuestro organismo son mantenidos mediante sistemas amortiguadores.



En la industria farmacéutica y biotecnológica, se emplean disoluciones amortiguadoras para controlar el crecimiento de los microorganismos y el funcionamiento de los enzimas.

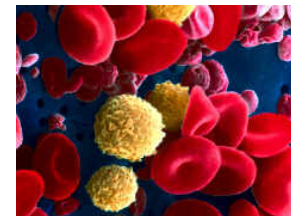
Propiedades de las disoluciones amortiguadoras:

- ☐ Resisten la adición de pequeñas cantidades de ácidos o bases sin que se modifique considerablemente el valor de pH.
- ☐ Los valores de pH son independiente de la dilución.

Puede estar formada por:

Ácido débil y su base conjugada: $\text{HAc} + \text{Ac}^- (\text{NaAc})$

Base débil y su ácido conjugado: $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ (\text{NH}_4\text{Cl})$



- Contiene concentraciones relativamente altas de base, que reaccionará con cualquier ácido que se adicione, y cantidades relativamente altas de ácido, que reaccionará con iones OH^- que se añadan a la disolución.
- En función del pH que queramos mantener, se empleará una disolución amortiguadora u otra. Se utilizará una disolución cuyo **pKa sea próximo al pH que se quiera obtener**.
- El **pH** se calcula según la **ecuación de Henderson-Hasselbach**:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Disoluciones amortiguadoras ácidas

$$\text{pOH} = \text{pKb} + \log \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$$

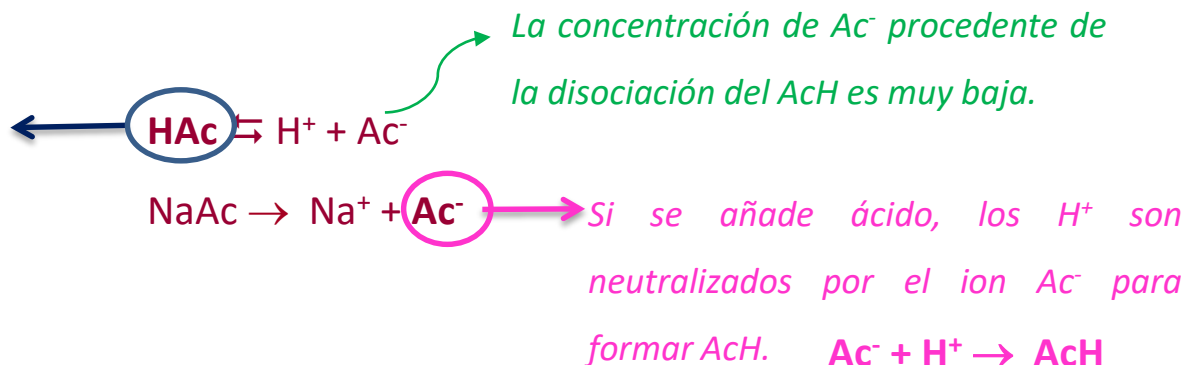
Disoluciones amortiguadoras básicas

TAMPÓN/BUFFER $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$:



La disolución reguladora se prepara adicionando cantidades comparables de ácido acético y acetato sódico en agua. Consideramos que las concentraciones en el equilibrio de ambas especies es similar a las concentraciones iniciales.

Si se añade base, los iones OH^- son neutralizados por HA.



Una disolución tamponada se opone a cambios de pH cuando se le añaden ácidos y bases o cuando se diluye...

- *si añadido 0.001 moles de HCl a un 1 L de agua, el pH pasa de 7 a 3.*
- *si añadido 0.001 moles de HCl a un 1 L de disolución que contiene 0,7 moles de acético y 0,6 moles de acetato sódico, el pH pasa de 4,688 a 4,686.*

CAPACIDAD AMORTIGUADORA:

Cantidad de ácido o base que se puede agregar a un tampón antes de que el pH comience a cambiar de modo apreciable. Mide la resistencia de la disolución a cambiar de pH, cuando se le añade un ácido o una base fuerte.

- Para que la disolución tenga una **buena capacidad amortiguadora**, el pH debe oscilar entre ± 1 el pKa. Es decir, cuando el cociente $[\text{base}]/[\text{ácido}]$ se encuentre entre < 0.1 y > 10 .

$$\text{pH} = \text{pKa} \pm 1.$$

- La **máxima capacidad amortiguadora** se obtendrá cuando el pH sea igual al pKa, es decir, cuando la concentración de las dos especies que forman la disolución tampón sea la misma.

$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

EJERCICIO: Calcula el pH de una disolución reguladora formada por una disolución 1 M de AcH y una disolución 1 M de NaAc. ¿Cual es el pH de la disolución resultante al añadir 0.1 moles de HCl a 1L de la disolución anterior? $K_a (\text{AcH}) = 1.8 \times 10^{-5}$

Cómo preparar 1L de “buffer fosfato” de pH aproximado a 7.45



$$K_{a_1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{a_2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{a_3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$$



Dado que es deseable que las concentraciones de ácido y base sean comparables, el sistema más adecuado es $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{base conjugada}] / [\text{ácido}]$$

$$7.45 = 7.20 + \log [\text{base conjugada}] / [\text{ácido}]$$

$$\log [\text{base conjugada}] / [\text{ácido}] = 0.25$$



$$[\text{base conjugada}] / [\text{ácido}] = 10^{0.25} = 1.78$$



Podemos disolver 1.78 moles de Na_2HPO_4 y 1 mol de NaH_2PO_4 en 1 L de agua

EJERCICIO 1: ¿Como prepararías 1 L de “buffer carbonato” a pH 10.10, si te proporcionan ácido carbónico, bicarbonato sódico y carbonato sódico?

TABLE 14.2 Acid-Dissociation Constants of some Common Polyprotic Acids

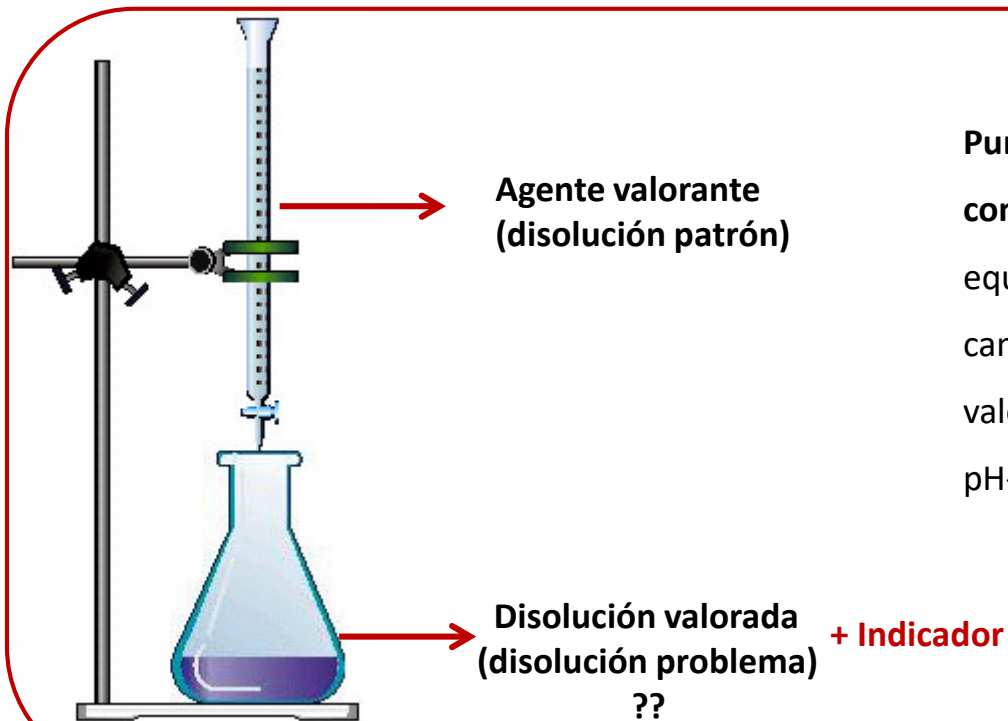
Name	Formula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascorbic	$H_2C_6H_6O_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Carbonic	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Citric	$H_3C_6H_5O_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Oxalic	$H_2C_2O_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Phosphoric	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Sulfurous	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Sulfuric	H_2SO_4	Large	1.2×10^{-2}	
Tartaric	$H_2C_4H_4O_6$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	

EJERCICIO 2: El pH del plasma sanguíneo es 7.40. Asumiendo que el principal sistema amortiguador es HCO_3^- / H_2CO_3 , calcula la relación $[HCO_3^-] / [H_2CO_3]$. Indica si este sistema es más efectivo frente a la adición de ácido o de base.

9. VALORACIONES ÁCIDO-BASE

En una valoración, una disolución de concentración conocida (**agente valorante**) se adiciona gradualmente a una segunda disolución (**disolución valorada**) hasta que se complete la reacción química entre ambas sustancias (**Punto de Equivalencia**). Las valoraciones se emplean en química con dos objetivos:

- a) Conocer la concentración de la disolución valorada.
- b) Seguir un proceso de neutralización.



Punto de Equivalencia

Punto en el cual la disolución valorada ha reaccionado completamente con el agente valorante. El punto de equivalencia se puede poner de manifiesto con un cambio de color de un indicador (punto final de la valoración) o siguiendo el curso de la valoración con un pH-metro.

$$Eq_{\text{disolución valorada}} = Eq_{\text{disolución valorante}}$$

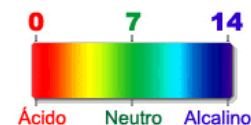
$$V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$$

DETECCIÓN DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA: INDICADORES

Un indicador ácido-base es en sí mismo un sistema ácido-base cuyas especies en diferentes estados de protonación tienen diferentes colores (teoría iónica de los indicadores).



Papel tornasol



Son sustancias orgánicas que cambian de color en función de la variación de pH que ocurre durante el transcurso de una valoración. Dicho cambio de color de la disolución, que se produce en un cierto intervalo de pH, depende únicamente de las propiedades del indicador y es independiente de la naturaleza del ácido y de la base que participan en la reacción de neutralización.

El **punto final** de una valoración se alcanza cuando hay un cambio de color. La valoración ha finalizado.



ERROR DE VALORACIÓN: diferencia entre el punto final y punto de equivalencia.

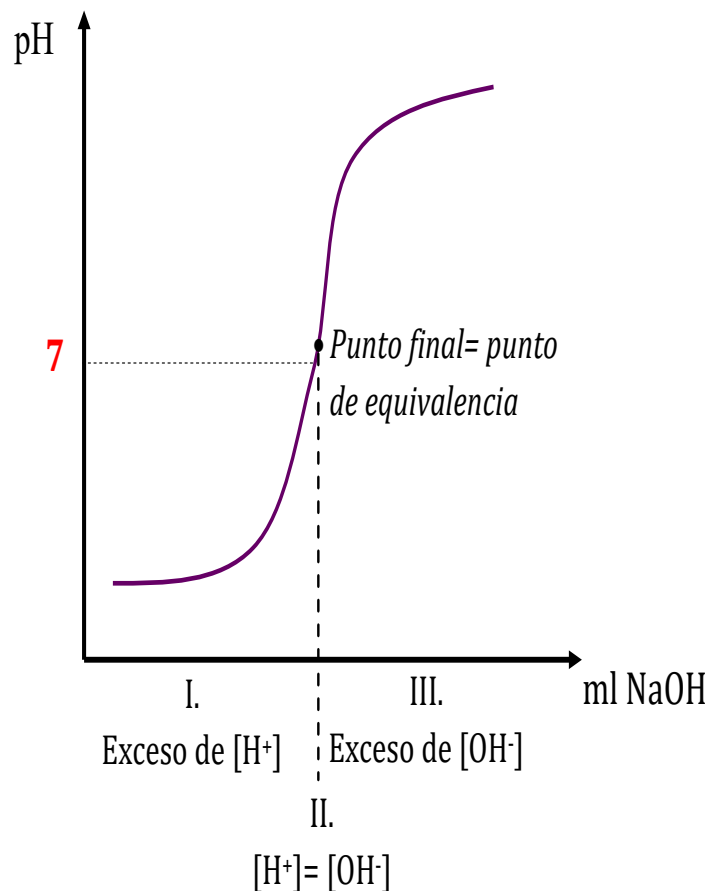
Selección del indicador para una valoración:

La zona de viraje del indicador deberá coincidir con el pH en el punto de equivalencia.

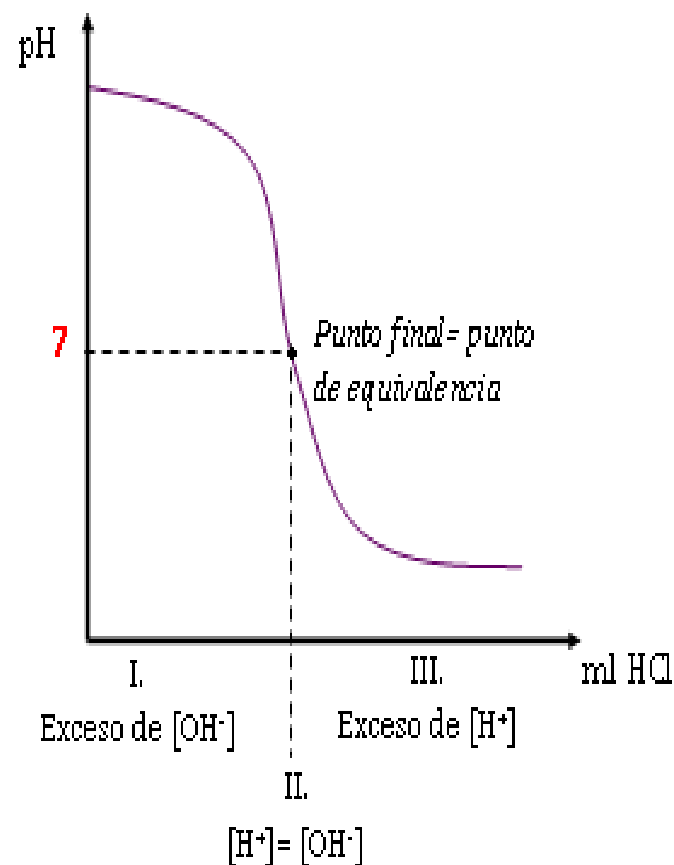
Tipo	Indicador	Forma ácida	Forma básica	Zona de viraje
Ácido	Amarillo de alizarina	Amarillo	Violeta	10,1 -12,1
	Timolftaleína	Incoloro	Azul	9,4 – 10,6
	Fenolftaleína	Incoloro	Rosa	8,2 – 10,0
	Púrpura de cresol	Amarillo	Púrpura	7,4 – 9,0
	Rojo de fenol	Amarillo	Rojo	6,8 – 8,0
	Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	6,0 – 7,6
	Tornasol	Rojo	Azul	5,0 – 8,0
	Azul de bromofenol	Amarillo	Azul	3,0 – 4,6
Base	Rojo neutro	Rojo	Amarillo	6,8 – 8,0
	Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4,4 – 6,2
	Anaranjado de metilo	Rosa	Amarillo	3,0 – 4,4

CURVA DE VALORACIÓN: gráfico que representa la variación del pH a medida que se añade el agente valorante.

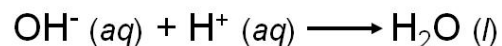
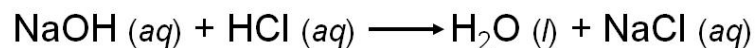
Valoración de un ácido fuerte



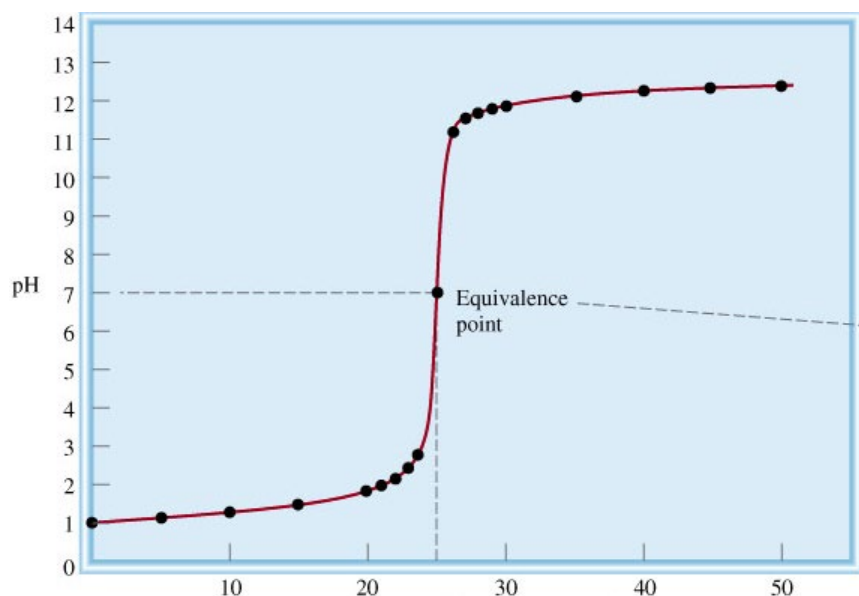
Valoración de una base fuerte



Valoración de Ácido Fuerte con Base Fuerte



- **Antes del punto de equivalencia**, el pH depende del exceso de H^+ .
- **En el punto de equivalencia**, el ácido ha sido neutralizado por la base y el pH es $\text{pH}=7$; autoprotólisis del agua.
- **Por encima del punto de equivalencia**, el pH depende de del exceso de OH^- .



Volume NaOH added (mL)	pH
0.0	1.00
5.0	1.18
10.0	1.37
15.0	1.60
20.0	1.95
22.0	2.20
24.0	2.69
25.0	7.00
26.0	11.29
28.0	11.75
30.0	11.96
35.0	12.22
40.0	12.36
45.0	12.46
50.0	12.52

Para la valoración del gráfico, calcula los valores de pH:

- Antes de añadir NaOH
- Tras la adición de 10 mL de NaOH 0.100 M
- En el punto de equivalencia
- Tras la adición de 35 mL of NaOH 0.100 M

El pH en el punto de equivalencia es 7.00 sólo en el caso de valoración de base fuerte con ácido fuerte y viceversa.

Adición de una disolución de NaOH 0.100 M a 25.0 mL de HCl 0.100 M

Valoración de Base Fuerte con Ácido Fuerte: Valoración de 50 mL KOH 0,02M con HBr 0,1M

Calcula el pH cuando se han adicionado 0, 3, 10 y 10,5 mL

1. **Buscamos el punto de equivalencia:** punto en el que se igualan los moles de la disolución problema y el agente valorante. $C \times V = C \times V \rightarrow 0,02 \times 50 = 0,1 \times V \rightarrow V_{PE} = 10 \text{ mL}$

2. **V= 0 mL** (no se ha adicionado agente valorante, es decir, en el medio solo está la base fuerte).

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (0,02) = 1,67$$

$$pH = 14 - pOH = 12,3$$

3. **V= 3 mL** (antes del PE, parte del KOH ha reaccionado, y parte ha quedado sin reaccionar). Hay que recalcular la $[OH^-]$ según el nuevo volumen (53 mL).

$$[OH^-] = [OH^-]_{\text{inicial}} - [OH^-]_{\text{reacciona}} = (0,02 \times 50 - 0,1 \times 3) / 53 = 0,013 \text{ M}$$

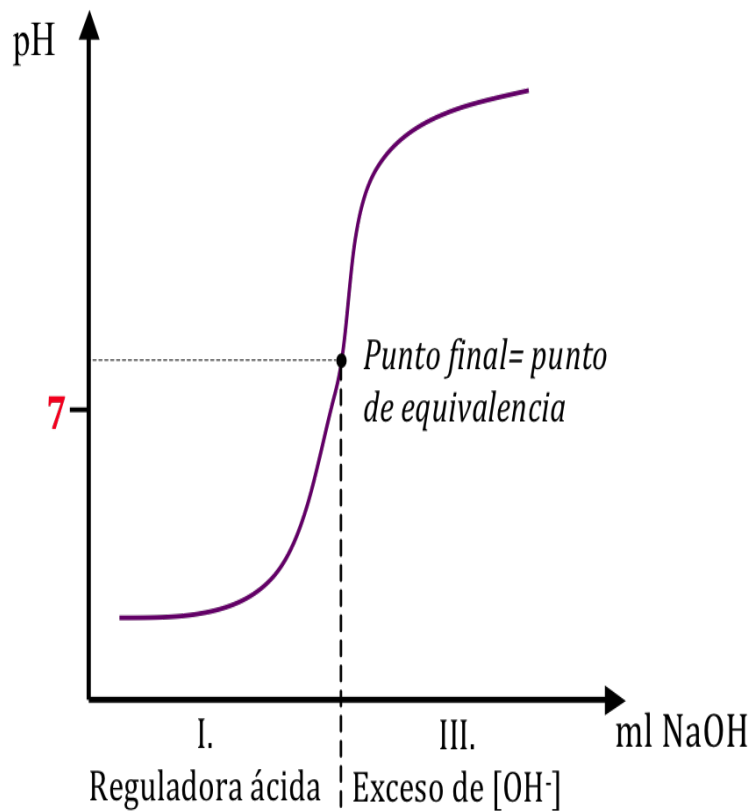
$$[H^+] = K_w / [OH^-] = 1 \times 10^{-14} / 0,013 = 7,7 \times 10^{-13} \rightarrow pH = 12,11$$

4. **V= 10 mL (PE).** Todo el KOH ha reaccionado con los 10 mL de HBr para formar una sal neutra, por lo tanto **pH=7**.

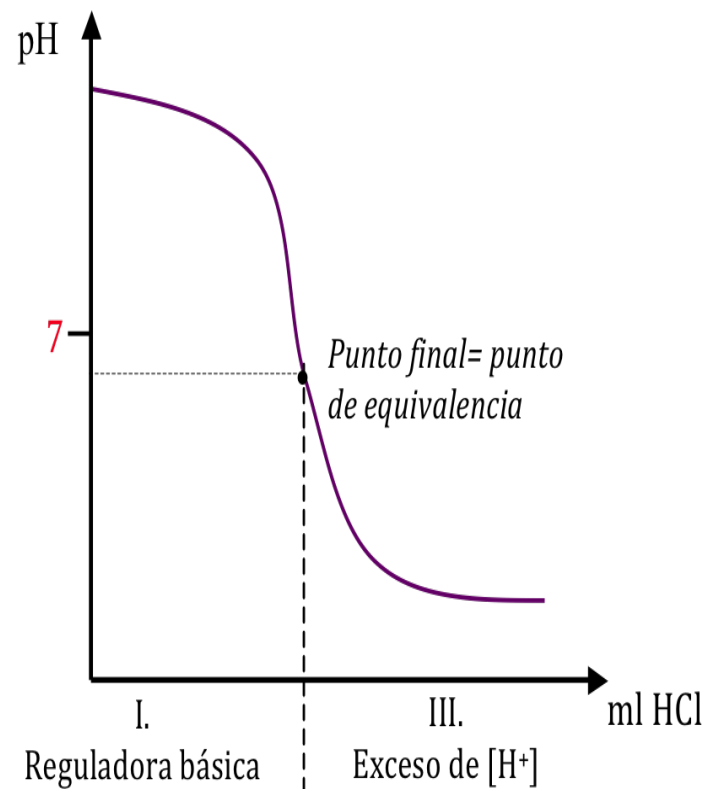
5. **V= 10,5 mL** (como toda la base ha reaccionado ya, quedará un exceso de HBr. De la cantidad añadida, 10 mL han formado la sal neutra y los 0,5 mL restantes están en exceso).

$$[H^+] = 0,1 \times 0,5 / 60,5 = 8,26 \times 10^{-4} \rightarrow pH = -\log [H^+] = 3,08$$

Valoración de un ácido débil

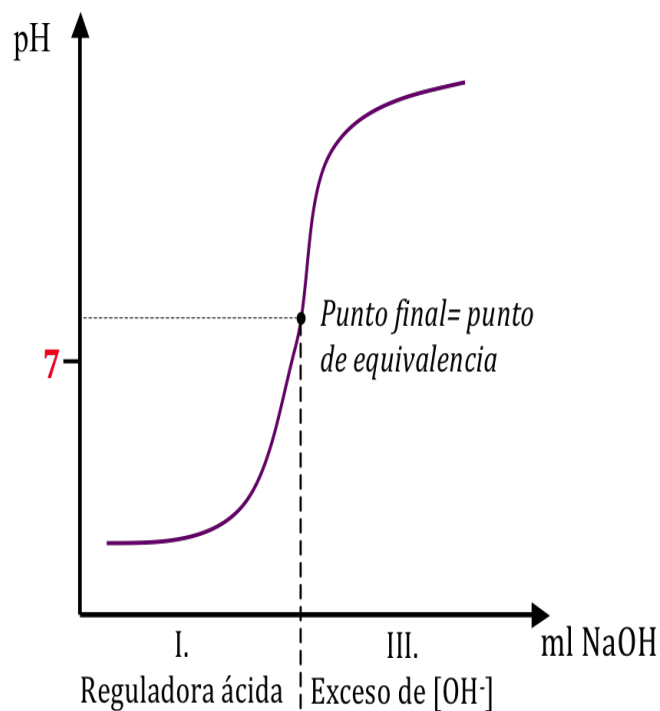


Valoración de una base débil



Valoración de Ácido Débil con Base Fuerte

Problema: ácido débil (HA)
Valorante: base fuerte (BOH)



Regiones:

1. **Al inicio:** pH de *ácido débil (HA)*.
2. **Antes del PE:** HA (sin reaccionar) + A^- (producido). Se comporta como un **tampón**: el pH se calcula con la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

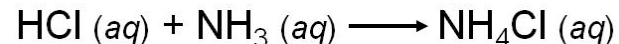
3. **PE:** todo el HA se ha convertido en A^- . El pH lo determina la base débil A^- (K_b).



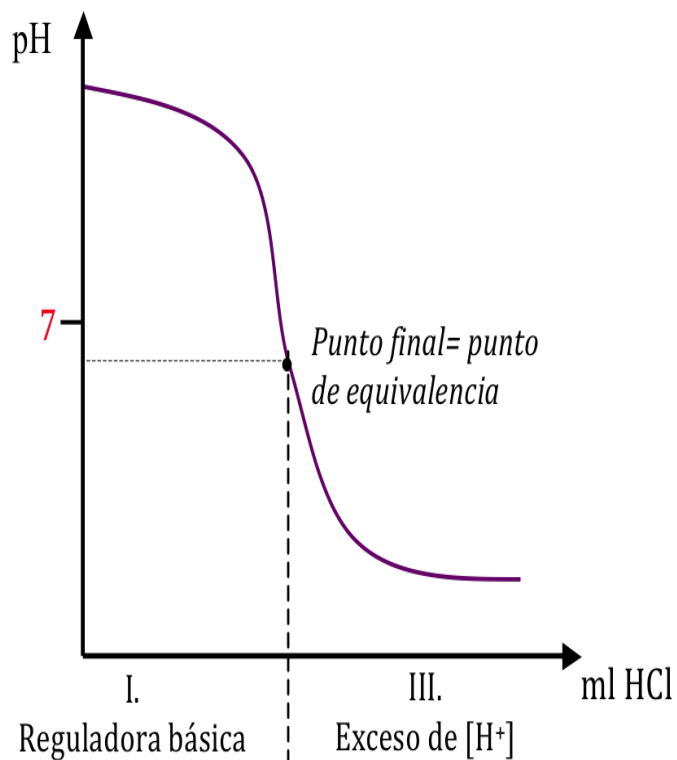
4. **Después del PE:** el pH lo determina el **exceso de base fuerte (BOH)**.

Valoración de Base Débil con Ácido Fuerte

Problema: base débil (B): NH_3
Valorante: ácido fuerte (H^+): HCl



Regiones:



1. **Al inicio:** el pH es el de una disolución de **base débil (B)**.

2. **Antes del PE:** B sin reaccionar y BH^+ producido $\rightarrow$ **tampón**.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{B}]/[\text{BH}^+]$$

3. **PE:** toda la base se ha convertido en el ácido débil BH^+ . El pH lo determina el ácido débil.



4. **Después del PE:** el pH lo determina el **exceso de ácido fuerte (H^+)**.

EJERCICIO: Se disponen de 100 mL de una disolución acuosa 0,2 M de ácido acético. Sabiendo que la constante de disociación ácida del ácido acético es $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ($pK_a = 4,75$), calcule el pH:

- a) De la disolución inicial.
- b) Cuando se le añaden 100 mL de agua.
- c) Cuando se le añaden 100 mL de acetato sódico 0,1 M
- d) Cuando se le añaden 100 mL hidróxido sódico 0,1 M
- e) Cuando se añaden 40 ml de hidróxido sódico 0,5M

Análisis Cuantitativo

Se quiere determinar el porcentaje de ácido acético de un vinagre comercial. Para ello, una muestra de vinagre de 5.00 g se valora con NaOH 0.108 M. Si la muestra requiere 39.1 mL de la disolución de NaOH para llegar al punto de equivalencia, ¿Cuál es el porcentaje en masa del ácido acético CH_3COOH en el vinagre?





© Todos los derechos de propiedad intelectual de esta obra pertenecen en exclusiva a la Universidad Europea de Madrid, S.L.U. Queda terminantemente prohibida la reproducción, puesta a disposición del público y en general cualquier otra forma de explotación de toda o parte de la misma.

La utilización no autorizada de esta obra, así como los perjuicios ocasionados en los derechos de propiedad intelectual e industrial de la Universidad Europea de Madrid, S.L.U., darán lugar al ejercicio de las acciones que legalmente le correspondan y, en su caso, a las responsabilidades que de dicho ejercicio se deriven.