

UNIDAD 12. ÁCIDOS Y BASES EN SOLUCIÓN ACUOSA

) Cómo calculan los químicos la acidez?

Desempeño Esperado. El estudiante conoce y aplica las teorías de disociación de ácidos y bases y reconoce la importancia de la acidez en situaciones cotidianas.

1. INTRODUCCIÓN.

Desde los tiempos antiguos el vinagre se obtenía de la sidra de manzana y del vino. La palabra latina que significa vinagre, *acetum*, está relacionada muy de cerca con otra palabra latina, *acidus* (agrio), de donde proviene la palabra *ácido*. Desde hace mucho tiempo se ha sabido que los líquidos de sabor agrio contienen ácidos. Las sustancias químicas de las que se dice que son básicas o alcalinas tienen un sabor amargo. Son de uso común en el hogar sustancias que contienen ácidos y bases: sal de frutas, alka-seltzer, diablo rojo, límpido, maalox, etc. Ingerimos alimentos y bebemos líquidos que contienen ácidos y bases. Nuestro propio organismo también los produce. De hecho, el mantenimiento de un delicado balance entre los ácidos y bases de nuestro organismo es, al pie de la letra, un asunto de vida o muerte.

2. ÁCIDOS Y BASES: LA TEORÍA DE ARRHENIUS.

Los ácidos son sustancias que en solución acuosa producen (liberan) iones H^+ y las bases OH^- .

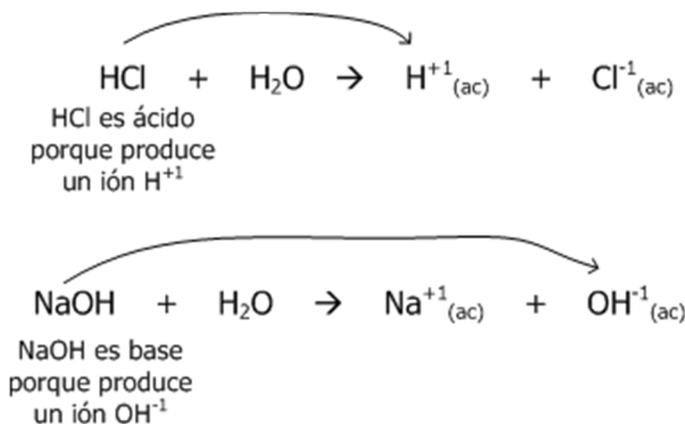


Figura 1. El concepto de ácido y base en la teoría de Arrhenius

El subíndice (ac) significa acuoso, para significar que el ión formado se encuentra disuelto en agua. Las dos reacciones, muestran el proceso de separación de los iones presentes en el ácido y en la base por la acción del agua: estas son una clase especial de reacciones llamadas de *disociación*. Las sustancias que en solución acuosa se disocian produciendo iones se llaman *electrolitos*. Estas soluciones conducen la corriente eléctrica. La teoría de Arrhenius es incompleta porque existen sustancias que se comportan como ácidos y como bases sin que necesariamente tengan iones H^+ y OH^- .

base es una sustancia capaz de donar (ceder), un par de electrones para compartirlos. Las bases de Lewis son por lo tanto aquellas especies que tienen pares de electrones libres (que se observan en su fórmula electrónica). Ver figura 4.

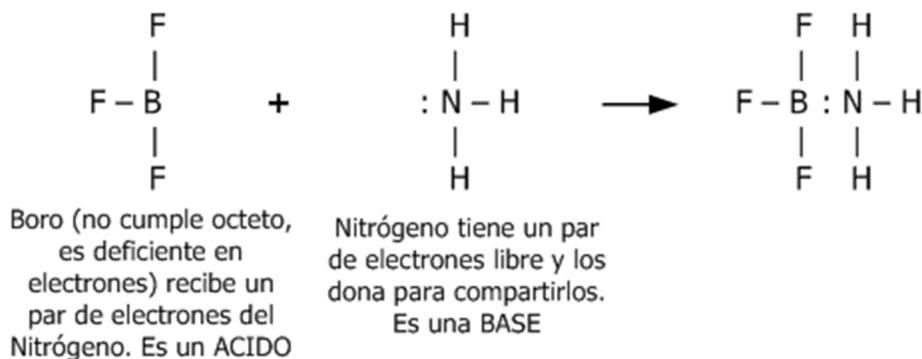


Figura 4. El concepto de ácido y base en la teoría de Lewis

Actividad de Refuerzo 1.

Identifica el primer compuesto de cada ecuación como un ácido o una base, sustentando en cuál teoría se apoya para llegar a esa conclusión.

- A. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^{+1} + \text{OH}^{-1}$
- B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{-1} + \text{H}_3\text{O}^{+1}$
- C. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^{+1} + \text{OH}^{-1}$
- D. $\text{AlCl}_3 + [:\ddot{\text{Cl}}:]^{-1} \rightarrow \text{AlCl}_4^{-1}$

5. ELECTROLITOS Y EQUILIBRIO IÓNICO (o de DISOCIACIÓN).

Los electrolitos, hemos afirmado, son especies que en agua se disocian (producen iones). Pueden ser sales, ácidos o bases. Ya hemos dado ejemplos de reacciones de disociación de ácidos y bases, veamos cómo se disocia en agua el sulfato de sodio:



1 mol de sal produce 2 moles de iones sodio y 1 mol de ión sulfato. Observe que la reacción se interpreta como lo hicimos en cálculos químicos con las reacciones moleculares.

5.1. ELECTROLITOS FUERTES.

Se caracterizan porque al disolverse en agua se disocian completamente. En términos cuantitativos, la disociación tiene un rendimiento del 100%. Aquí los químicos prefieren utilizar un término similar al rendimiento y lo llaman grado de disociación. Se representa por la letra griega alfa (α). En los electrolitos fuertes, el grado de disociación, α , es igual al 100%.

El grado de disociación es la fracción de moléculas que se disocian. Se multiplica por cien si se quiere expresar como un porcentaje (porcentaje de disociación):

$$\alpha = \frac{\text{Lo que reacciona}}{\text{Cantidad Inicial}}$$

HCl y NaOH son electrolitos fuertes, es decir, en solución acuosa se disocian completamente. Es una reacción irreversible, con α igual al 100% (la reacción se desplaza completamente hacia los productos). En la solución solo existen iones del electrolito y moléculas de agua. Otros ácidos y bases fuertes: HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HBr, HI, KOH, Ba(OH)₂, LiOH, RbOH, CsOH.

Ejemplo 1. Calcular la concentración de H⁺ en una solución de HCl 0.125 M?



	Conc. Inicial	Reacciona	Produce	Estado Final
[HCl]	0,125	X	0	0,125 - X
[H ⁺]	0	0	X	X
[Cl ⁻]	0	0	X	X

Como HCl es un electrolito fuerte

$$\alpha = \frac{\text{Lo que reacciona}}{\text{Cantidad Inicial}} \times 100 \Rightarrow 100 = \frac{X}{0,125} \times 100 \Rightarrow X = 0,125$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = X = 0,125 \text{ moles/litro}$$

En los ácidos y bases fuertes se cumple entonces:

$$[\text{H}^+] = C_A \quad \text{ácidos fuertes}; \quad [\text{OH}^-] = C_B \quad \text{bases fuertes} \quad (1)$$

C_A = concentración inicial del ácido, moles/litro
 C_B = concentración inicial de la base, moles/litro

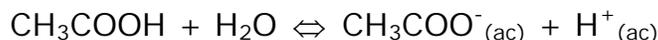
5.2. ELECTROLITOS DÉBILES.

Los electrolitos débiles en solución acuosa se disocian parcialmente. En el estado final, se tiene un sistema en equilibrio en donde hay moléculas de electrolito sin disociar y los iones respectivos con la posibilidad de asociarse para producir más electrolito. Este estado de equilibrio se puede estudiar en la misma forma que se hizo en la unidad anterior. Las concentraciones que se trabajan aquí son 1,0 M o menos. La del agua 55.5 M, se puede obtener a partir de su densidad, así:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1 \frac{\text{gr}}{\text{ml}} \times \frac{1 \text{mol}}{18 \text{g}} \times \frac{1000 \text{ml}}{1 \text{litro}} = 55,5 \frac{\text{moles}}{\text{litro}}$$

5.2.1. ÁCIDOS DÉBILES

El ácido acético es un electrolito débil. Su reacción de disociación es:



La ley de equilibrio para la reacción es:

$$K_c = \frac{[CH_3COO^{-1}]_{eq} \times [H^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} \times [H_2O]_{eq}} = 3,24 \times 10^{-7}$$

K_c tiene un valor muy pequeño, es decir, el ácido acético tiene un grado de disociación tan bajo que prácticamente la mayor parte de sus moléculas permanecen sin disociar. El agua tiene una concentración tan alta (55,5 M) que en el estado final es casi igual a la inicial. Por esta razón se prefiere trabajar con el producto de $K_c \times [H_2O]$ llamado K_A (constante de disociación del ácido).

$$K_c \times [H_2O] = K_A = \frac{[CH_3COO^{-1}]_{eq} \times [H^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Otra aproximación válida es suponer que en el estado de equilibrio la concentración del ácido acético es igual a la concentración inicial del ácido (la llamaremos C_A), por lo que la ecuación anterior queda:

$$K_A = \frac{[CH_3COO^{-1}]_{eq} \times [H^+]_{eq}}{C_A} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (2)$$

Ejemplo 2. Calcular la concentración de todas las especies en el equilibrio en una solución 0,325 M de ácido acético.

Reacción de disociación: $CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^{-}{}_{(ac)} + H^{+}{}_{(ac)}$

	Inicial	Reacciona	Produce	Equilibrio
$[CH_3COOH]$	0,325	X	0	$0,325 - X = 0,325$
$[H_2O]$	55,5	X	0	$55,5 - X = 55,5$
$[CH_3COO^{-}]$	0	0	X	X
$[H^{+}]$	0	0	X	X

Reemplazamos en la ecuación (2):

$$K_A = \frac{[CH_3COO^{-1}]_{eq} \times [H^+]_{eq}}{C_A} = \frac{X \times X}{0,325} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$X^2 = 0,325 \times 1,8 \times 10^{-5} \Rightarrow X = \sqrt{0,325 \times 1,8 \times 10^{-5}} = 2,41 \times 10^{-3} \frac{\text{moles}}{\text{litro}}$$

$$[CH_3COO^{-}]_{eq} = [H^+]_{eq} = X = 2,41 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El grado de disociación también lo podemos calcular:

$$\alpha = (2,41 \times 10^{-3} / 0,325) \times 100 = 0,74 \%$$

De acuerdo con el procedimiento observado, podemos calcular la concentración de hidrógeno en los ácidos débiles así:

$$[H^{+1}] = \sqrt{K_A \times C_A} \quad (3)$$

5.2.2. BASES DÉBILES.

Un tratamiento matemático similar se puede utilizar con las bases débiles. En este caso se calcula la concentración de OH^{-1} . Una base débil MOH se disocia:



$$[OH^{-}] = \sqrt{K_B \times C_B} \quad (4)$$

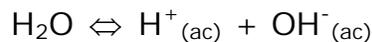
Ejemplo 3: El hidróxido de amonio, NH_4OH , tiene un valor de $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ a $25^{\circ}C$. Encontrar la concentración de $[OH]^{-}$ en una solución 0,875M. Calcular el grado de disociación de esta base.

$$[OH^{-}] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,875} = 3,96 \times 10^{-3} M$$

$$\alpha = \frac{3,96 \times 10^{-3}}{0,875} \times 100 = 0,45\%$$

6. DISOCIACIÓN DEL AGUA

El agua es un electrolito más débil que el ácido acético o el hidróxido de amonio. Se disocia según la reacción:



Algunos autores prefieren escribir el ión hidrógeno con una molécula de agua, llamado ión hidronio o ión hidrógeno hidratado:



En ésta unidad utilizaremos la primera reacción, aunque el estudio del estado de equilibrio de la segunda es similar. Condición de equilibrio:

$$K_C = \frac{[H^{+}]_{eq} \times [OH^{-}]_{eq}}{[H_2O]_{eq}}$$

El agua es un electrolito mucho más débil que el ácido acético, así, $[H_2O]_{inicial} \approx [H_2O]_{eq}$ y por ser la concentración muy grande, obtenemos:

$$K_C \times [H_2O] = K_W = [H^{+}]_{eq} \times [OH^{-}]_{eq} = 1,0 \times 10^{-14} \quad (5)$$

K_W se llama constante de disociación del agua o producto iónico del agua.

Ejemplo 4: Encontrar la concentración de H^{+} y de OH^{-} en el agua pura.

	Inicial	Reacciona	Produce	Equilibrio
$[H_2O]$	55,5	X	0	$55,5 - X \approx 55,5$
$[H^{+}]$	0	0	X	X

[OH]	0	0	X	X
------	---	---	---	---

En el equilibrio,

$$[H^+] = [OH^-] = X. \quad 1 \times 10^{-14} = X^2 \quad ==> \quad X = 1 \times 10^{-7} \text{ M.}$$

Esta concentración es muy pequeña si se compara con la del agua que es 55.5 M. Esto significa que en promedio hay un ión H⁺ por cada 555 millones de moléculas de H₂O.

En las reacciones de disociación de ÁCIDOS en agua, la solución final contiene iones H⁺ provenientes del ácido, iones OH⁻ provenientes del agua. Pero como el Acido tiene un grado de disociación mayor que el agua, entonces [H]⁺ > [OH]⁻. SE DICE QUE LA SOLUCIÓN ES ACIDA.

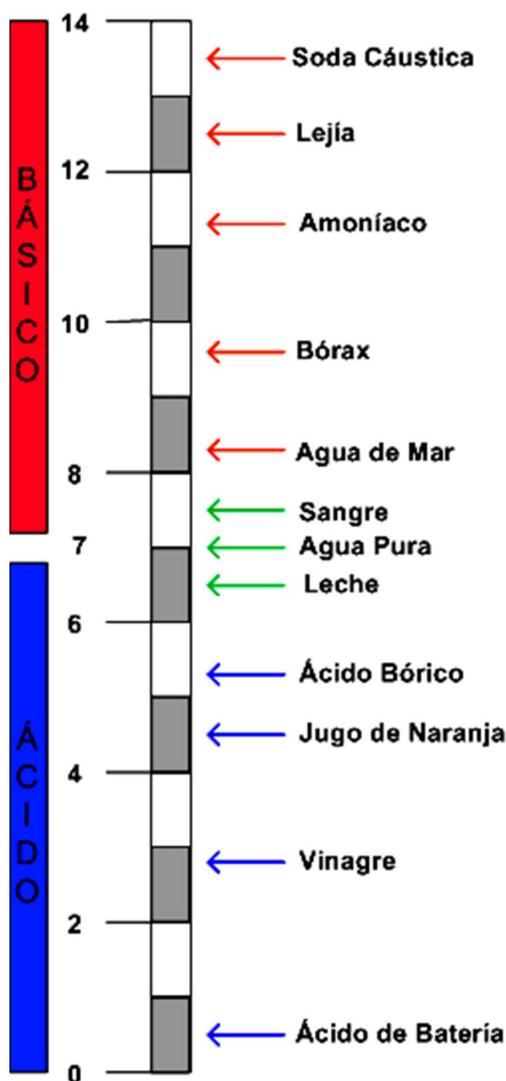


Figura 5. Acidez de algunas sustancias de uso común

En las reacciones de disociación de BASES en agua, la solución final contiene iones OH⁻ provenientes de la base, iones H⁺ provenientes del agua. Pero como la Base tiene un grado de disociación mayor que el agua, entonces [H]⁺ < [OH]⁻. SE DICE QUE LA SOLUCIÓN ES BÁSICA.

Ejemplo 5: Encontrar la concentración de [H]⁺ y [OH]⁻ en una solución 0,475 M de NaOH.

NaOH es base fuerte. [OH]⁻ = C_b = 0,475 M

[H]⁺ procede del agua, como

$$K_w = [H^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq} = 1.0 \times 10^{-14}$$

despejando [H]⁺ = (1.0x10⁻¹⁴)/0,475 = 2.1x10⁻¹⁴ M. [H]⁺ < [OH]⁻, es decir, la solución es básica.

7. ESCALA DE pH.

En la práctica es importante conocer si una solución es ácida o básica. Los ejemplos vistos ilustran el procedimiento para calcular [H]⁺ y [OH]⁻. También se puede calcular la acidez o basicidad encontrando el pH de la solución, que se define así:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad , 0 < [H^+] \leq 1 \text{ M} \quad (6)$$

El concepto fue introducido por el químico danés Soren Sørensen. Se conoce también como potencial de hidrógeno.

En la ecuación (5) tomando logaritmos podemos demostrar que:

$$pH + pOH = 14 \quad (7)$$

Ejemplo 6. Calcular el pH de las soluciones contempladas en los casos siguientes. Puede verificar las concentraciones de los iones correspondientes utilizando los conceptos vistos.

- Caso 1:** HCl 0,125 M $[H^+] = 0,125$
 $pH = -\text{Log}(0,125) = 0.903$
- Caso 2:** CH₃COOH 0,325 M $[H^+] = 2,41 \times 10^{-3}$
 $pH = -\text{Log}(2,41 \times 10^{-3}) = 2,62$
- Caso 3:** NH₄OH 1,0 M $[OH^-] = 4,24 \times 10^{-3}$
 $[H^+] = 1,0 \times 10^{-14} / 4,24 \times 10^{-3} = 2,36 \times 10^{-12}$
 $pH = -\text{Log}(2,36 \times 10^{-12}) = 11,63$
- Caso 4:** Agua pura, $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$
 $pH = -\text{Log}(1 \times 10^{-7}) = 7$

8. REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN.

Es la reacción de un ácido con una base o viceversa. Este proceso de adición se denomina valoración o titulación. Una de las soluciones es de concentración conocida y la otra, se titula para conocer su concentración. Esta técnica también se conoce como análisis volumétrico.

Generalmente la solución con el reactivo de concentración conocida (solución *valorante*) se coloca en una bureta y la solución de concentración desconocida en un erlenmeyer. La solución *valorante* se añade gota a gota hasta que los equivalentes del otro reactivo se consuman completamente. Entonces se mide el volumen consumido y mediante un cálculo estequiométrico sencillo se puede encontrar la concentración de la solución problema.

Cuando se hace reaccionar HCl con NaOH, como se trata de dos electrolitos fuertes, en realidad, la solución contiene los iones como resultado del proceso de disociación. Es decir,



Los otros dos iones, Na⁺¹ y Cl⁻¹, permanecen disociados mientras haya agua.

Se llama punto de equivalencia, el momento en que los equivalentes de solución *valorante* son iguales a los equivalentes de la solución a valorar. A partir de la definición de normalidad se llega a:

$$eq = \frac{N \times V}{1000} \Rightarrow eq_A = \frac{N_A \times V_A}{1000} ; \quad eq_B = \frac{N_B \times V_B}{1000}$$

$$V_A N_A = V_B N_B \quad (7)$$

Para observar visualmente este momento, se recurre a unas sustancias llamadas indicadores, que tienen la propiedad de cambiar de color cuando la solución final (la que está en el erlenmeyer), cambia de medio ácido a básico o viceversa.

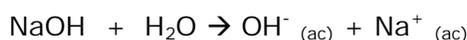
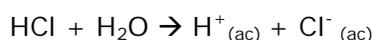
El indicador se elige de tal forma que el punto final (el momento del cambio de color) coincida (o esté muy cercano) al punto de equivalencia. También se debe escoger un indicador apropiado para cada tipo de reacción. Por ejemplo, si se titula un ácido fuerte (HCl) con una base fuerte (NaOH), el indicador más apropiado es la fenolftaleína, que cambia de color cuando el pH está entre 8,3 y 10 aproximadamente. Cuando se titulan electrolitos fuertes con débiles se utilizan otros indicadores como el rojo de metilo y el metil naranja.

PREGUNTA EXPLICADA # 1.

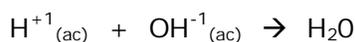
En un erlenmeyer se tienen 100 ml de HCl 0,10 N. Se titulan con NaOH 0,1 N. Calcular el pH:

- Antes de agregar NaOH
- Cuando se han agregado 10, 20, 30,, 100, 110, 120, 130, 140, 150 ml de NaOH.
- Dibujar un gráfico de pH vs. V_B (volumen de base agregado, ml.).

Hemos afirmado que los electrolitos que se están agregando son fuertes. En solución acuosa solo existen sus iones respectivos. Veamos:



Ocurrirá en el recipiente la asociación de los iones H^+ del ácido con los iones OH^- de la base que se van agregando. Inicialmente la solución es ácida, los iones OH^- van reaccionando con los iones H^+ . Esta reacción se conoce como neutralización.



Recordemos que en las reacciones de neutralización, un equivalente de ácido neutraliza exactamente un equivalente de base. Ver ecuación (7). En esta demostración vamos a trabajar directamente el volumen en litros.

pH inicial (no se ha agregado la base).

$$N_A = M_A = 0,10 \implies \text{pH} = -\text{Log}(0,10) = 1$$

pH cuando se han agregado 10 ml (= 10×10^{-3} litros) de base.

$$\text{eq}_A = (\text{VN})_A = 100 \times 10^{-3} \text{ litros} \times 0,10 \text{ eq/litro} = 0,01$$

$$\text{eq}_B = (\text{VN})_B = 10 \times 10^{-3} \text{ litros} \times 0,10 \text{ eq/litro} = 0,001$$

Reactivo en exceso:	0,01 eq de ácido
Reactivo límite:	0,001 eq de base
No reacciona =	$0,01 - 0,001 = 0,009 \text{ eq}_A$
Volumen de solución =	110 ml

$$N_A = \frac{0,009 \text{ eq}}{110 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ litro}} = 0,082 \frac{\text{eq}}{\text{litro}}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}(0,082) = 1,01$$

pH cuando se han agregado 20, 30, 40,.... ml de base.

El procedimiento es similar al indicado anteriormente. Los resultados aparecen en la tabla siguiente.

V _B	pH
0	1
10	1,01
20	1,18
30	1,27
40	1,37
50	1,47
60	1,60
70	1,75
80	1,95
90	2,28
100	7
110	11,67
120	11,96
130	12,12
140	12,22
150	12,30

Especial atención merece el caso donde eq_A = eq_B. Este punto, como se dijo antes, se conoce como **punto de equivalencia**.

Calculemos primero el volumen de base que se debe agregar para alcanzar éste punto:

$$(100 \times 10^{-3} \text{ litros} \times 0,10 \text{ eq}_A/\text{lt}) = V_B \times 0,10 \text{ eq}_B/\text{lt} \implies V_B = 100 \times 10^{-3} \text{ litros}$$

pH cuando se han agregado 100 ml de base:



$$Eq_A = 100 \times 10^{-3} \text{ litros} \times 0,10 \text{ eq/litro} = 0,01 \text{ eq}$$

$$Eq_B = 100 \times 10^{-3} \text{ litros} \times 0,10 \text{ eq/litro} = 0,01 \text{ eq}$$

Reactivo en exceso: No hay

Los dos iones se consumen completamente para producir agua. En el punto de equivalencia solo se tiene agua. Ya sabemos que el pH del agua es 7. Por lo tanto en el punto de equivalencia, el pH de la solución es 7.

pH cuando se han agregado 120 ml de NaOH :

$$Eq_A = 100 \times 10^{-3} \text{ litros} \times 0,10 \text{ eq/litro} = 0,01 \text{ eq}$$

$$Eq_B = 120 \times 10^{-3} \text{ litros} \times 0,10 \text{ eq/litro} = 0,012 \text{ eq (Solución básica)}$$

$$\text{No reaccionan} = 0,012 - 0,010 \text{ meq}_B = 0,002 \text{ eq}_B$$

$$\text{Volumen de solución} = 100 + 120 \text{ ml} = 220 \text{ ml} = 0,220 \text{ litros}$$

$$N_B = \frac{0,002 \text{ eq}}{220 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ litro}} = 0,00909 \frac{\text{eq}}{\text{litro}}$$

$$pOH = -\text{Log}(0,00909) = 2,04$$

$$pH = 14 - 2,04 = 11,96$$

Curva de titulación.

En papel milimetrado se gráfica el pH vs. VB agregado. La curva obtenida se conoce como curva de titulación. Ver Figura 6. Observe que la diferencia de volumen entre el punto de equivalencia y el final es prácticamente cero.

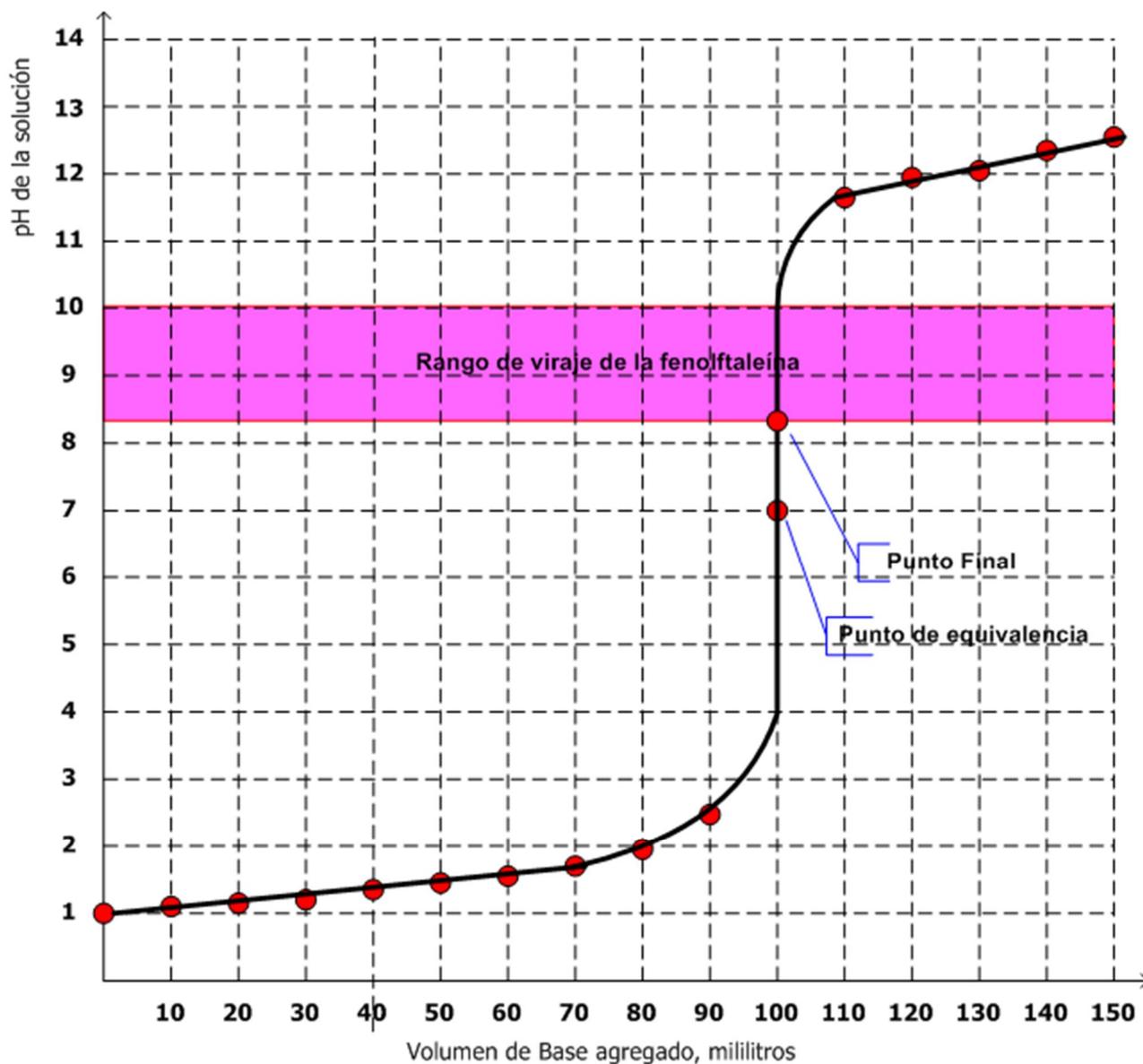


Figura 6. Curva de Titulación de la pregunta explicada # 1

9. ACTIVIDADES DE MEJORAMIENTO.

- Si tenemos una solución de NaCl 0,010 M, cuáles serán las concentraciones de $[\text{Na}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$?
Rta. 0,010; 0,010.
- Cuál es la concentración de $[\text{K}^+]$ y $[\text{SO}_4]^{-2}$ en una solución de K_2SO_4 0,015 M? Rta. 0,015; 0,030.
- Se tiene una solución de HNO_2 0,0200 M. Cuál es la concentración de $[\text{H}^+]$, $[\text{NO}_2^{-1}]$ y $[\text{HNO}_2]$, sabiendo que K_a es $4,5 \times 10^{-4}$. Rta. 0,00278; 0,00278; 0,0172.

4. Se disuelven 1,08 gr de HClO_2 en agua suficiente para hacer 427 ml de solución, cuáles serán las concentraciones finales de $[\text{H}^+]$, $[\text{ClO}_2^-]$ y $[\text{HClO}_2]$ en la solución final. K_a $1,1 \times 10^{-2}$. Rta. 0,0154; 0,0154; 0,0215.
5. En una reacción $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, K_b es $1,81 \times 10^{-5}$. Calcular las concentraciones de $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4^+]$ y $[\text{OH}^-]$ en la solución formada por 2,63 gr de NH_3 en 768 ml de solución. Calcular el grado de disociación del amoníaco. Rta. 0,201; 0,00191; 0,00191; 0,95%.
6. Se sabe que la concentración de $[\text{H}^+]$ en una solución es $3,0 \times 10^{-2}$ M. Cuál es el pH de la solución?. Rta. 1,52.
7. La sangre suele tener un pH de 7,4. Cuál es el valor de $[\text{H}^+]$. Rta. $3,98 \times 10^{-8}$.
8. El pH de una base débil es 12,5. Si la concentración de la base es 0,025 M, encontrar K_b . Rta. 0,0399.
9. Cuál es el pH de una solución cuya concentración de $[\text{OH}^-]$ es $4,5 \times 10^{-11}$. Rta. 3,65.
10. Cuál es el pH de una solución de HCl 0,235 M? Rta. 0,63.
11. Qué molaridad debe tener una solución de NH_3 para obtener un pH de 12. $K_b = 1,81 \times 10^{-5}$. Rta. 5,52.
12. Calcular el pH de una solución de 25 ml de HCl 0,100 M a la que se añaden 5×10^{-4} moles de NaOH, suponiendo que no varía el volumen de la solución. Rta. 1,1.