

Equilibrios Acido-Base

Guadalupe Martínez Juárez
Julio César Botello Pozos
Berenice Gómez Zaleta

**Trabajo realizado con el apoyo
de los programas:**

**UNAM PAPROTUL 2015 C2015-7
UNAM DGAPA PAPIME PE201818**

¿Qué es un ácido y qué es una base?

Existen tres teorías que nos dan respuesta
a esta cuestión...

Arrhenius

- **Ácido:** Toda aquella especie que en solución es capaz de donar H^+
- **Base:** Aquella especie química que en solución es capaz de donar OH^-

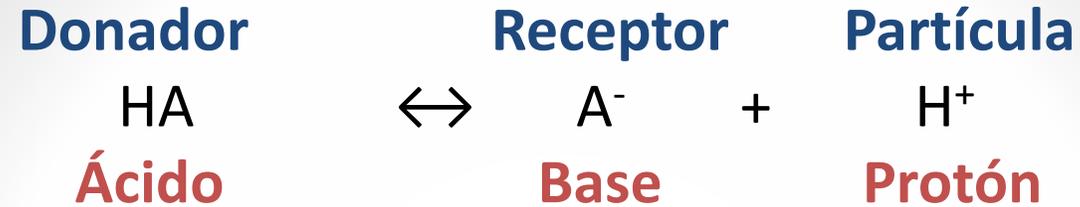
Lewis

- **Ácido:** Toda aquella especie que acepta pares de electrones
- **Base:** Aquella especie química que donan pares de electrones

Brönsted y Lowry

- **Ácido:** Toda aquella especie que es capaz de donar H^+
- **Base:** Aquella especie que es capaz de aceptar H^+

El equilibrio de disociación de un ácido es el siguiente:



En donde la constante de equilibrio puede expresarse de la siguiente forma:

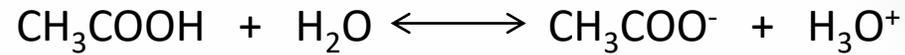
$$K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

O en caso del equilibrio de formación para el mismo ácido:

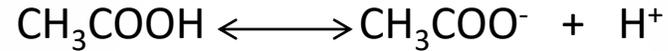
$$\frac{1}{K_A} = \frac{[HA]}{[A^-][H^+]}$$

Ejemplo:

Disociación del ácido acético

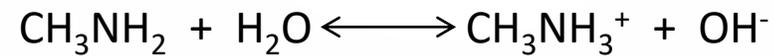


De manera simplificada:



$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-4.75}$$

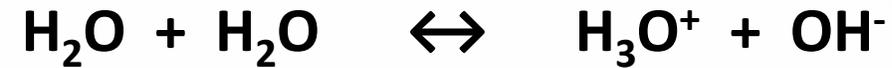
Hidrólisis* de la metilamina



$$K_B = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 10^{-10.37}$$

*En algunos casos se denomina asociación o formación de la base

La mayoría de las reacciones ácido -base se llevan a cabo en agua, y esta juega un papel importante, ya que sus componentes pueden actuar como ácido o como base como se muestra a continuación:



O solo:



Siendo la constante de equilibrio la siguiente:

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

Por tanto la mínima y máxima concentración de H^+ y de OH^- será:

$$10^0 \leq [\text{H}^+] \leq 10^{-14}$$

$$10^0 \leq [\text{OH}^-] \leq 10^{-14}$$

Se puede comprobar que cuando multiplicamos K_A por K_B de un mismo par ácido base, tenemos lo siguiente:

$$K_A K_B = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \times \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H^+][OH^-] = K_w$$

Entonces:

$$K_A K_B = K_w$$

Despejando tenemos:

$$K_A = \frac{K_w}{K_B} \quad K_B = \frac{K_w}{K_A}$$

Podemos aplicar el operador $-\log$ (denominado p) sobre la concentración de protón en un sistema y al aplicar dicho operador se obtiene la función conocida como pH:

$$-\log[H^+] = pH$$

De igual forma podemos aplicar el operador a las constantes K_A , K_B y K_w :

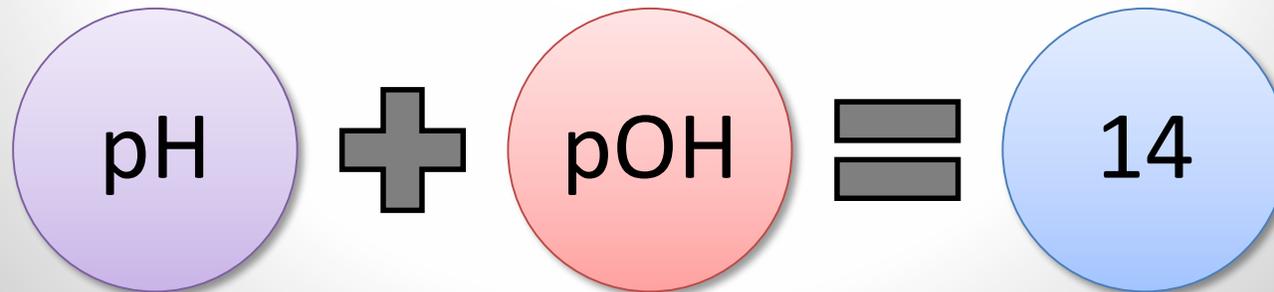
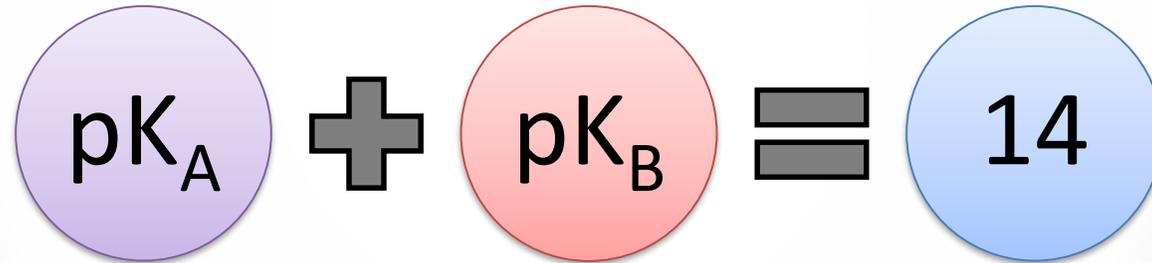
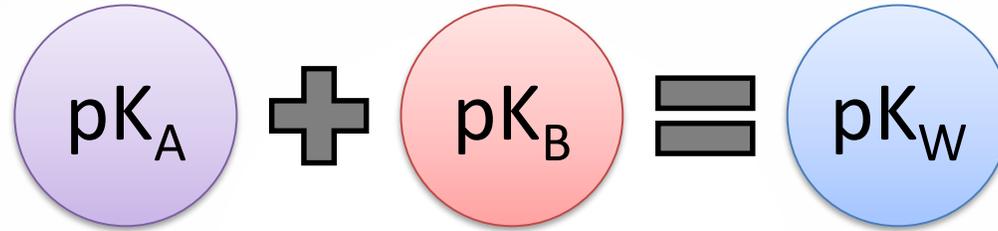
$$-\log K_A = pK_A$$

$$-\log K_B = pK_B$$

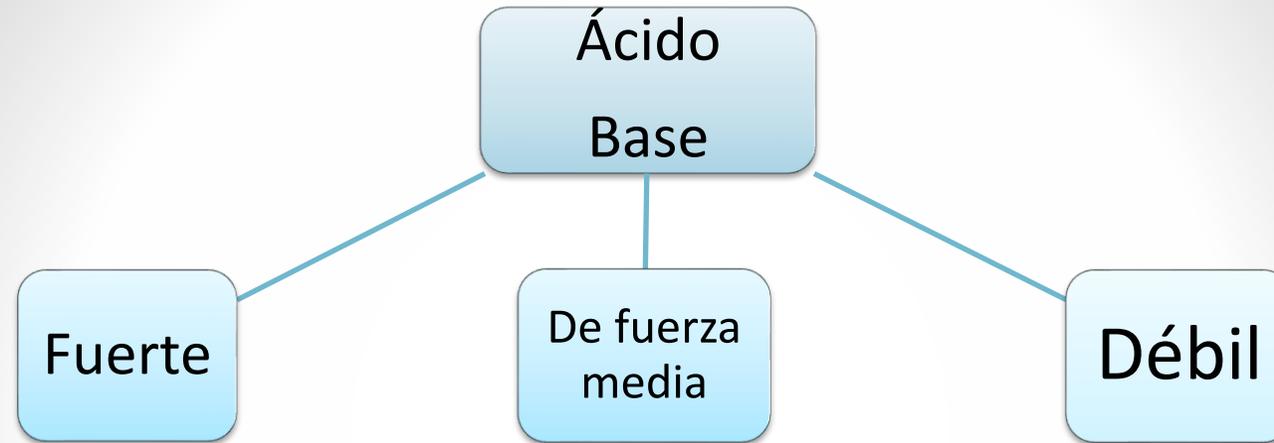
$$-\log K_w = pK_w$$

Además como $(K_A)(K_B) = K_W$ y $-\log K_W = pK_W = 14$

Entonces: $14 = pK_W = pK_A + pK_B$



Los ácidos y las bases se pueden clasificar con base a su fuerza en tres tipos:



El parámetro más importante para determinar la fuerza de un ácido o base es el **grado de disociación (α)**, que es la fracción del ácido que se disocia o de la base que se hidroliza en solución. Por tratarse de una fracción solamente podrá adquirir valores comprendidos entre cero y la unidad

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

α está relacionada con la concentración inicial con base en lo siguiente:

Disociación del ácido:



Inicio)	C_0		
Equilibrio)	$C_0 - \alpha C_0$	αC_0	αC_0
	$C_0(1 - \alpha)$	αC_0	αC_0

- C_0 = concentración inicial
- αC_0 = fracción de la C_0 que se disocia en solución

Hidrólisis de la base:

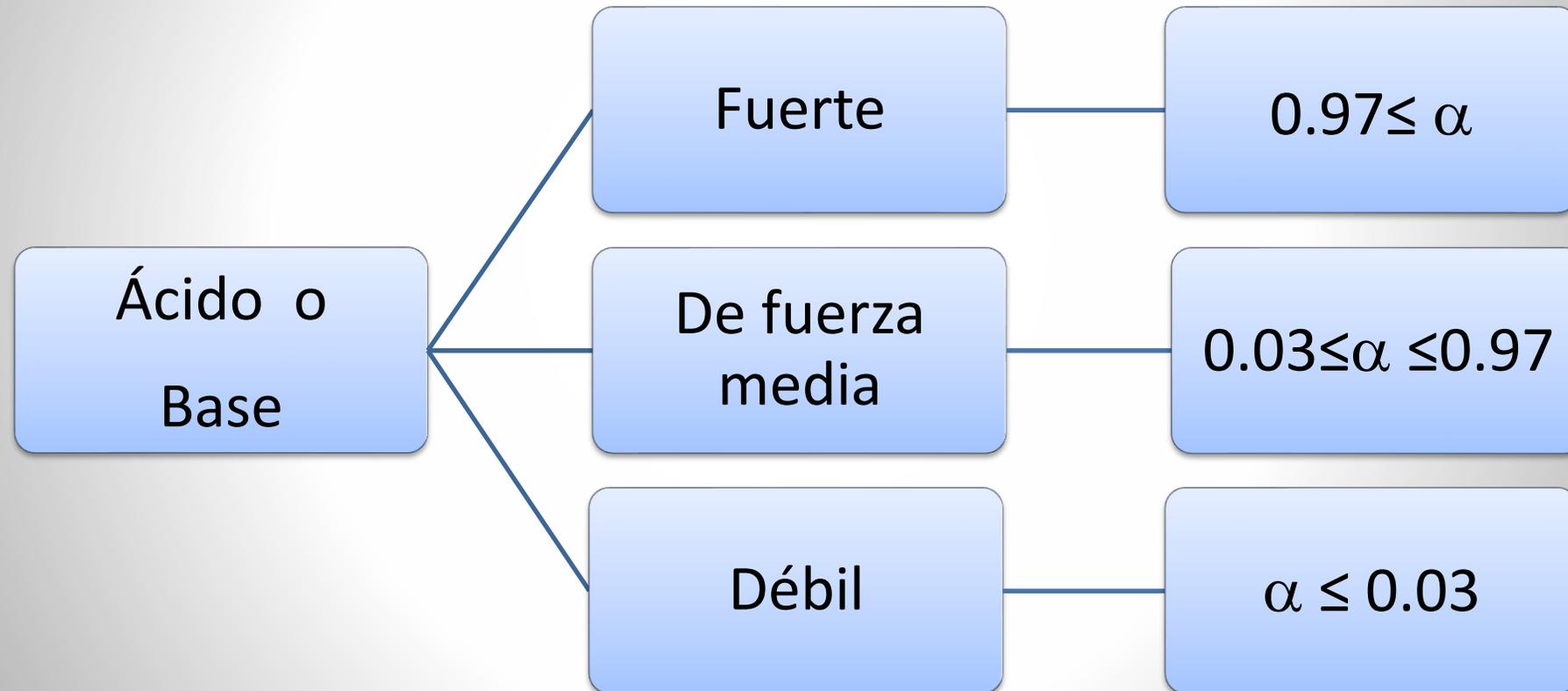


Inicio)	C_0		
Equilibrio)	$C_0 - \alpha C_0$	αC_0	αC_0
	$C_0(1 - \alpha)$	αC_0	αC_0

- C_0 = concentración inicial
- αC_0 = fracción de la C_0 que se hidroliza en solución

Entre más cercano esté a la unidad el valor de α , mayor es el grado de disociación de la especie química.

De forma práctica se establecen ciertos parámetros para clasificar a los ácidos o bases de acuerdo al grado de disociación o hidrólisis respectivamente:



Para calcular el grado de disociación de un ácido se considera la constante de equilibrio para el proceso, teniendo que:

$$K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{(\alpha C_0)(\alpha C_0)}{C_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1-\alpha)} \quad (1)$$

Dividiendo toda la ecuación entre C_0 tenemos:

$$\frac{K_A}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad (2)$$

Despejando e igualando a cero:

$$\alpha^2 + \frac{K_A}{C_0} \alpha - \frac{K_A}{C_0} = 0 \quad (3)$$

Así se tiene una ecuación de segundo grado, la cual se puede resolver mediante la ecuación general:

$$\alpha = \frac{-\frac{K_A}{C_0} + \sqrt{\left(\frac{K_A}{C_0}\right)^2 + 4\frac{K_A}{C_0}}}{2} \quad (4)$$

Para el caso de la hidrólisis de las bases el tratamiento es equivalente, solo que se emplea K_B en lugar de K_A :

$$K_B = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{(\alpha C_0)(\alpha C_0)}{C_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1-\alpha)}$$

Al despejar se obtiene:

$$\alpha = \frac{-\frac{K_A}{C_0} + \sqrt{\left(\frac{K_A}{C_0}\right)^2 + (4\frac{K_A}{C_0})}}{2}$$

Para evitar calcular siempre α , sustituimos los valores límites para el grado de disociación (0.97 y 0.03) en la ecuación (2):

Para un ácido o base fuerte $\frac{K}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{(0.97)^2}{1-0.97} = \frac{0.9409}{0.03} = 31.3033 = 10^{1.5}$

Para un ácido o base débil $\frac{K}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{(0.03)^2}{1-0.03} = \frac{9 \times 10^{-4}}{0.97} = 0.0009278 = 10^{-3.03}$

Con base en esto podemos replantear los parámetros que clasifican a los ácidos y a las bases dependiendo de su fuerza:

Clasificación	Grado de disociación (α)	K/C_0
Fuerte	$\alpha \geq 0.97$	$K/C_0 \geq 10^{1.5}$
Fuerza media	$0.03 \leq \alpha \leq 0.97$	$10^{-3} < K/C_0 < 10^{1.5}$
Débil	$\alpha \leq 0.03$	$K/C_0 \leq 10^{-3}$

Ahora como ya se había mencionado:

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

Y se tiene que para ácidos la concentración de los protones es:

$$[\text{H}^+] = \alpha \text{ Co}$$

Por tanto el pH en el equilibrio para cualquier ácido es:

$$\text{pH} = -\log [\alpha \text{ Co}]$$

Para las bases se tiene que la concentración de iones hidroxilo es:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \text{ Co}$$

$$\text{pOH} = -\log [\alpha \text{ Co}]$$

por lo que el pH en el equilibrio estará dado por:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\alpha \text{ Co}]$$

Si los ácidos y bases fuertes tienen un valor de α mayor o igual a 0.97, con fines prácticos podemos establecer que $\alpha \rightarrow 1$, entonces tendremos lo siguiente:

Para ácidos fuertes

$$pH = -\log[H^+] = -\log[\alpha C_0]$$

Si $\alpha \rightarrow 1$

$$**pH = -\log C_0**$$

Para bases fuertes

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log[\alpha C_0]$$

Si $\alpha \rightarrow 1$

$$**pOH = -\log C_0**$$

Entonces:

$$**pH = 14 + \log C_0**$$

En los ácidos y bases débiles la fracción disociada es muy pequeña (menor a 0.03), por lo que se considera que $\alpha \rightarrow 0$, de tal forma el pH se obtiene de la siguiente manera:

Para ácidos débiles

Se tiene que:
$$\frac{K_A}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Si $\alpha \rightarrow 0$, obtenemos:

$$\frac{K_A}{C_0} = \alpha^2 \quad \left(\frac{K_A}{C_0}\right)^{1/2} = \alpha$$

Así el cálculo de pH es:

$$pH = -\log[H^+] = -\log[\alpha C_0]$$

$$pH = -\log\left[\left(\frac{K_A}{C_0}\right)^{1/2} C_0\right]$$

$$pH = -\log\left[\frac{K_A^{1/2} C_0}{C_0^{1/2}}\right] = -\log[K_A^{1/2} C_0^{1/2}]$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_A - \frac{1}{2} \log C_0$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_0$$

Para bases débiles

En el caso de las bases:

$$\frac{K_B}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Si $\alpha \rightarrow 0$, obtenemos:

$$\frac{K_B}{C_0} = \alpha^2$$

$$\left(\frac{K_B}{C_0}\right)^{1/2} = \alpha$$

Dado que $K_B = K_W / K_A$ se puede plantear que:

$$\left(\frac{K_W}{K_A C_0}\right)^{1/2} = \alpha$$

Para el cálculo de pH tenemos:

$$pH = 14 + \log[H^+] = 14 + \log[\alpha Co]$$

$$pH = 14 + \log \left[\left(\frac{K_W}{K_A Co} \right)^{1/2} Co \right]$$

$$pH = 14 + \log \left[\frac{K_W^{1/2} Co}{K_A^{1/2} Co^{1/2}} \right] = 14 + \log \left[K_W^{1/2} K_A^{-1/2} Co^{1/2} \right]$$

$$pH = 14 + \log K_W^{1/2} + \log K_A^{-1/2} + \log Co^{1/2}$$

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \log K_W - \frac{1}{2} \log K_A + \frac{1}{2} \log Co$$

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \log 10^{-14} - \frac{1}{2} \log K_A + \frac{1}{2} \log Co$$

$$pH = 14 + \frac{1}{2} (-14) - \frac{1}{2} \log K_A + \frac{1}{2} \log Co$$

$$**pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log Co**$$

En el caso de los ácidos y bases de fuerza media, es necesario realizar el cálculo de α . Por ello la determinación de pH se realiza con las ecuaciones siguientes:

Para ácidos de fuerza media

$$pH = -\log[\alpha C_0]$$

Para bases de fuerza media

$$pH = 14 + \log \alpha C_0$$

RESUMEN

Para el calculo de pH de un ácido o base se tiene:

Especie	Clasificación	Aproximación	Calculo de pH
Ácidos	Fuerte	$\alpha \rightarrow 1$	$pH = -\log C_0$
	Fuerza media	ninguna	$pH = -\log[\alpha C_0]$
	Débil	$\alpha \rightarrow 0$	$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_0$
Bases	Fuerte	$\alpha \rightarrow 1$	$pH = 14 + \log C_0$
	Fuerza media	ninguna	$pH = 14 + \log \alpha C_0$
	Débil	$\alpha \rightarrow 0$	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C_0$

MEZCLAS ÁCIDO-BASE

Cuando en un sistema se agregan un ácido y una base se puede presentar:

- Una interacción química

- Una reacción química

Si en el equilibrio como resultado de cualquiera de estos eventos se tiene al ácido y su base conjugada el pH se determina por medio de la ecuación de **Henderson-Hasselbach** la cual se obtiene a partir de la constante de equilibrio:

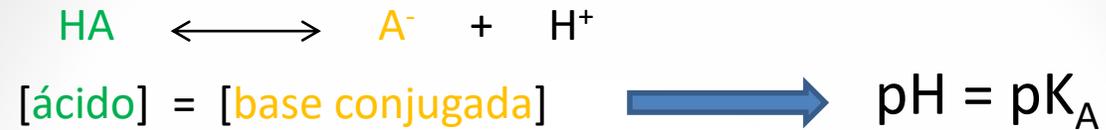
$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\log K_A = \log \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

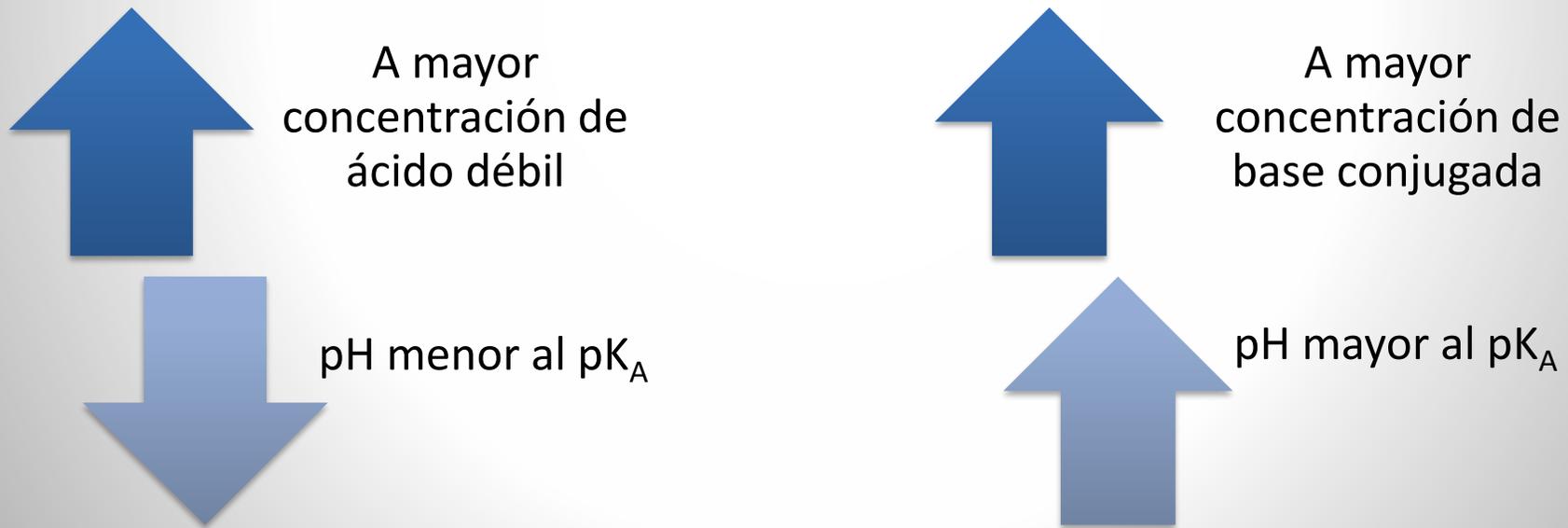
$$-\log[H^+] = -\log K_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

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

Podemos observar que cuando se tiene una solución con un ácido y su base conjugada en la misma concentración, de acuerdo a la ecuación de Henderson-Hasselbach, el pH de la solución será igual al valor del pK_A .



A partir de esta ecuación también podemos deducir que:



SOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Si además de tener en el equilibrio al par conjugado se cumple que:

[HA] + [A⁻] es mucho mayor (al menos 20 veces) que la concentración de cualquier otra especie

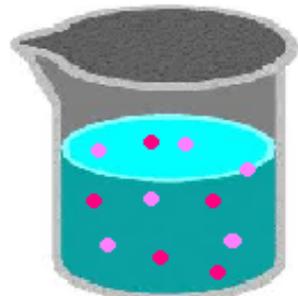
Entonces se esta mezcla se define como solución amortiguadora (buffer, solución reguladora, tampón)

Las soluciones amortiguadoras se utilizan para contrarrestar los cambios bruscos de pH en diferentes sistemas.

Para que las soluciones amortiguadoras sean adecuadas el pH debe ser cercano al pK_A del par ácido-base que se está ocupando.

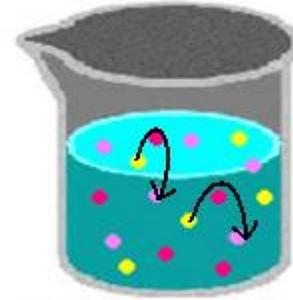
EJEMPLO

Si se tiene una solución amortiguadora, por ejemplo ácido acético-acetato



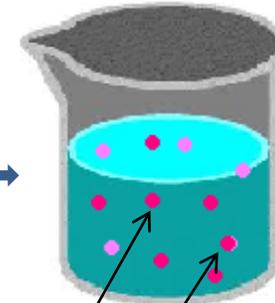
● ácido acético
● acetato

Y se agrega un ácido



● ácido (H+)

Este reacciona con los iones acetato formando más ácido acético



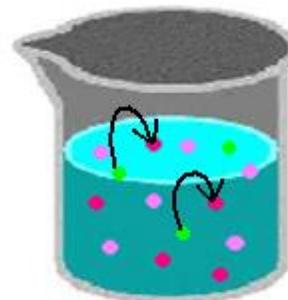
Ácido acético

Así mismo:



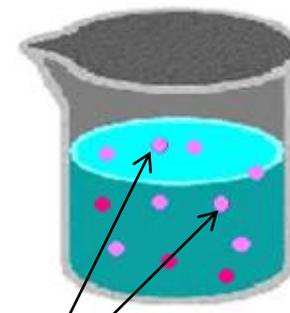
● ácido acético
● acetato

Si se agrega una base



● base (OH-)

Esta reacciona con el ácido acético formando más ión acetato



Acetato

Ejemplos de preparación de soluciones amortiguadoras

1) Se desea preparar una solución amortiguadora con un pH=5 y una concentración de 1M. ¿Cuáles serían las concentraciones al equilibrio?

- Primero: se selecciona el sistema ácido-base con un valor de pK_A lo más cercano posible a 5, el cual sea más fácil de conseguir y más barato. En este caso se puede utilizar ácido acético (HAcO) y acetato de sodio (NaAcO) con un $pK_A = 4.7$
- Segundo: se aplica la ecuación de Henderson-Hasselbach

$$pH = pKA + \log \frac{[AcO^-]}{[HAcO]} \quad (1)$$

$$5 = 4.76 + \log \frac{[AcO^-]}{[HAcO]} \quad (2)$$

$$5 - 4.76 = \log \frac{[AcO^-]}{[HAcO]} \quad (3)$$

$$0.24 = \log \frac{[AcO^-]}{[HAcO]} \quad (4)$$

Se eleva en base 10 para eliminar el logaritmo quedando:

$$10^{0.24} = \frac{[AcO^-]}{[HAcO]} \quad (5)$$

$$1.73 = \frac{[AcO^-]}{[HAcO]} \quad (6)$$

Dado que nos piden una concentración de 1 M, entonces:

$$[AcO^-] + [HAcO] = 1 \quad (7)$$

$$[HAcO] = 1 - [AcO^-] \quad (8)$$

Sustituyendo en la ecuación (6):

$$1.73 = \frac{[AcO^-]}{1 - [AcO^-]}$$

$$[AcO^-] = 1.73(1 - [AcO^-])$$

$$[AcO^-] = 1.73 - 1.73[AcO^-]$$

$$2.73[AcO^-] = 1.73$$

$$[AcO^-] = \mathbf{0.63}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (7):

$$0.63 + [HAcO] = 1$$

$$[HAcO] = \mathbf{0.37}$$

**De la ecuación (7) se puede despejar la concentración de cualquiera de las dos especies*

$$\text{antilog } 0.24 = \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]}$$

$$1.7378 [\text{AcOH}] = [\text{AcO}^-]$$

- Tercero: se calcula la concentración de ácido y base, si se desea un buffer de concentración 1M

$$[\text{AcOH}] + [\text{AcO}^-] = 1\text{M}$$

$$1.7378 [\text{AcOH}] = [\text{AcO}^-]$$

$$[\text{AcO}^-] = 1 - [\text{AcOH}]$$

$$1.7378 [\text{AcOH}] = 1 - [\text{AcOH}]$$

$$2.7378 [\text{AcOH}] = 1$$

$$[\text{AcOH}] = \frac{1}{2.7378} = 0.3652$$

$$[\text{AcOH}] = \mathbf{0.3652 \text{ M}}$$

$$[\text{AcO}^-] = \mathbf{0.6347 \text{ M}}$$

- Cuarto: dependiendo de la cantidad de buffer que se desee preparar se realizan los cálculos necesarios.

2) Calcular las concentraciones de ácido y base para preparar una solución buffer de pH= 9.0 a una concentración de 0.1 M.

El sistema más adecuado es el $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$; $\text{pK}_A = 9.26$ y utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$9 = 9.26 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$-0.26 = \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Para no utilizar el signo (-), se invierten las concentraciones:

$$0.26 = \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$10^{0.26} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1.8197 [\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$$

$$\text{Si } [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0.1 \text{ M}$$

Despejamos y sustituimos

$$1.8197 [\text{NH}_3] = 0.1 - [\text{NH}_3]$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{0.1}{2.8197}$$

$$[\text{NH}_3] = \mathbf{0.0355 \text{ M}}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \mathbf{0.0645 \text{ M}}$$

3) Se desean preparar 500 mL de una solución amortiguadora de pH=10.0, para lo cual se emplearán una solución de $\text{NH}_3(\text{ac})$ de concentración 0.5 M y una solución de NH_4Cl 0.6 M. Determine el volumen necesario de cada solución (V_1 y V_2) para preparar el amortiguador.

Se plantean dos ecuaciones para poder resolver este problema:

$$\text{pH} = 9.26 + \log \frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+} = 9.26 + \log \frac{(0.5\text{M})V_1}{(0.6\text{M})V_2} \quad (1)$$

$$500\text{mL} = V_1 + V_2 \quad (2)$$

En donde V_1 es el volumen necesario de NH_3 y V_2 es el volumen de NH_4^+ .

De la ecuación (2) despejamos a V_1 o a V_2 y sustituimos en la ecuación (1) (en la cual se sustituye el valor del pH deseado):

$$V_1 = 500 - V_2$$

$$10 = 9.26 + \log \frac{(0.5\text{M})(500 - V_2)}{(0.6\text{M})V_2}$$

Despejamos a la literal de la ecuación:

$$10^{10-9.26}(0.6)V_2 = 0.5(500 - V_2)$$

$$3.2972 V_2 = 250 - 0.5V_2$$

$$V_2 = \frac{250}{3.2972 + 0.5} = 65.84 \text{ mL}$$

Por tanto

$$V_1 = 500 - 65.84 = 434.16 \text{ mL}$$

Así se requieren **434.16 mL de la solución de NH_3** y **65.84 mL de la solución de NH_4^+**

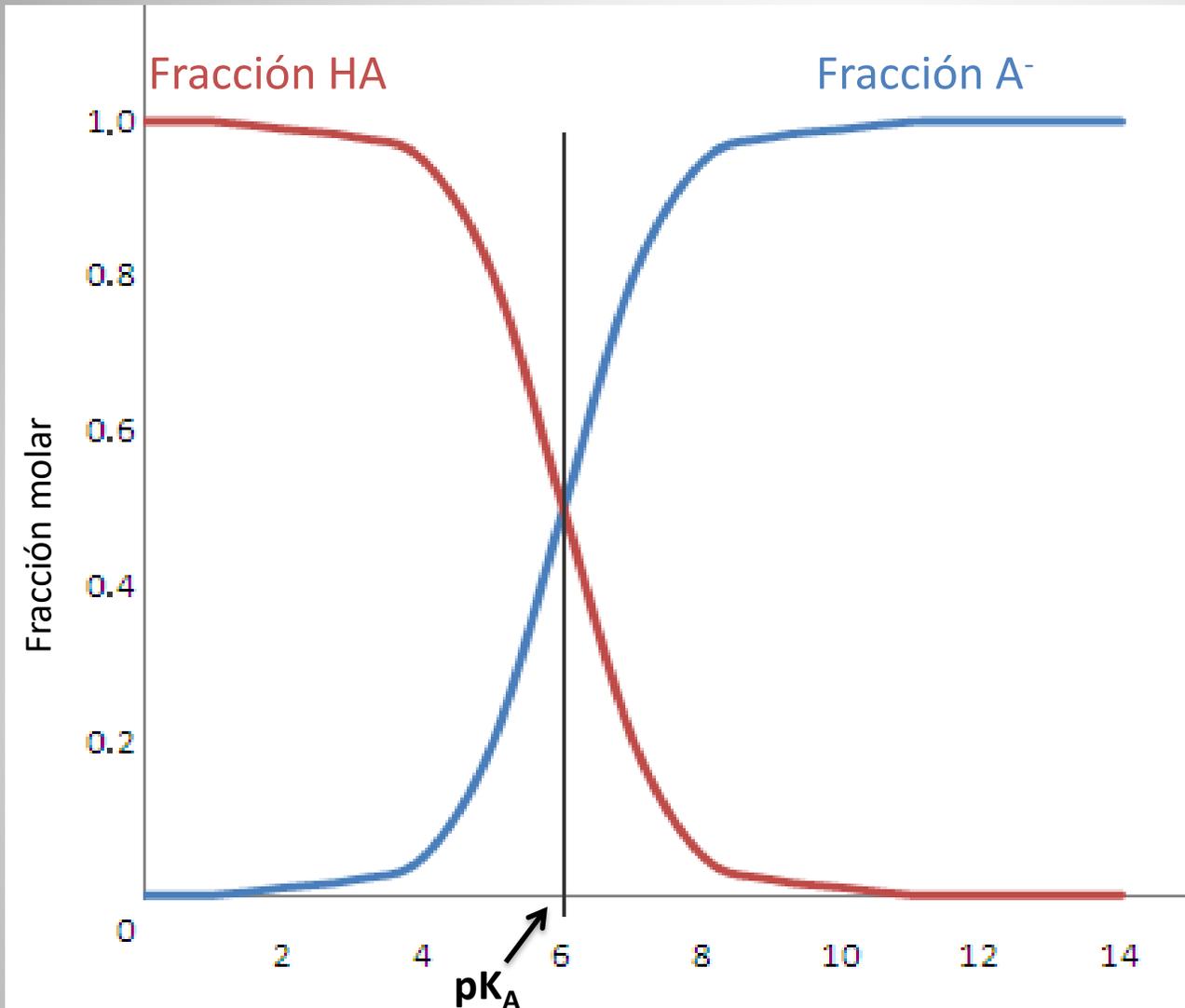
DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES

El predominio de las fracciones disociadas de un par ácido-base pueden ser fácilmente observables con la ayuda de los diagramas de distribución de especies. Consideremos un sistema en el que se pudiera tener al ácido HA o a la base A⁻ como función del pH, sus fracciones molares estarían representadas por las siguientes ecuaciones:

$$F_{HA} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + \frac{K_A}{H^+}} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_A}}$$

$$F_{A^-} = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + \frac{H^+}{K_A}} = \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}}$$

Con base en esto podemos elaborar un diagrama de distribución $F_i = f(\text{pH})$. Supongamos un par ácido-base con un $K_A = 10^{-5}$ ($pK_A = 5$); si se sustituyen los valores de pH en las ecuaciones anteriores se obtiene el siguiente gráfico:

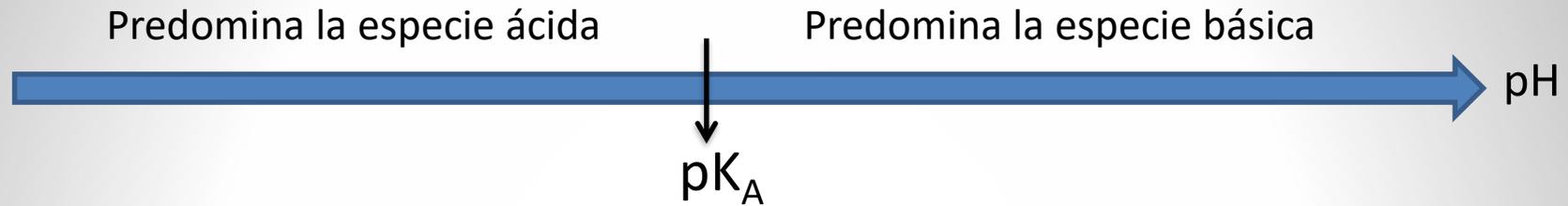


Se puede observar que a pH's bajos la fracción de la especie ácida (HA) es mayor, y a pH's altos predomina la especie básica (A⁻).

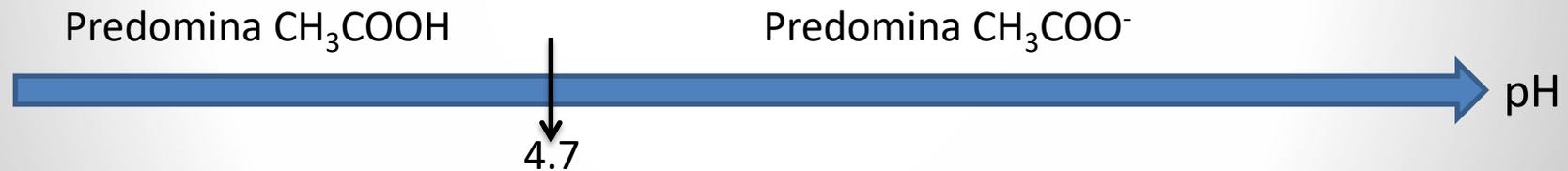
El punto en el que el pH es igual al pK_A, las especies HA y A⁻ existen en igual concentración.

El diagrama de distribución se puede resumir en una escala lineal, llamada **escala de zonas de predominio**.

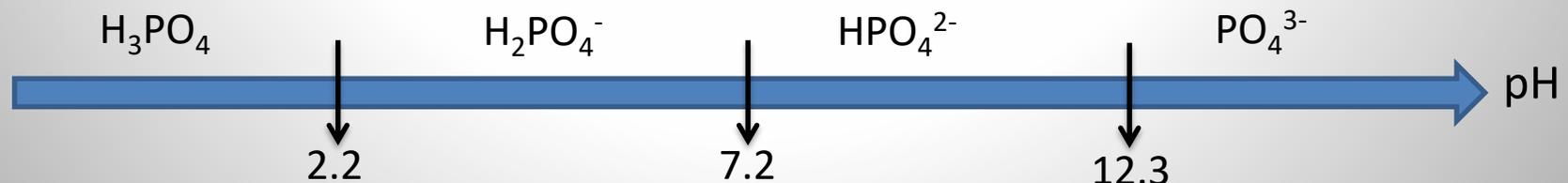
Una escala de zonas de predominio es una escala lineal, que toma en cuenta el predominio de una especie de un par ácido-base con base en el valor de pK_A . Esto nos indica de forma clara la especie presente a un pH dado.



Así, por ejemplo, si tenemos al par ácido acético-acetato ($pK_A = 4.7$):



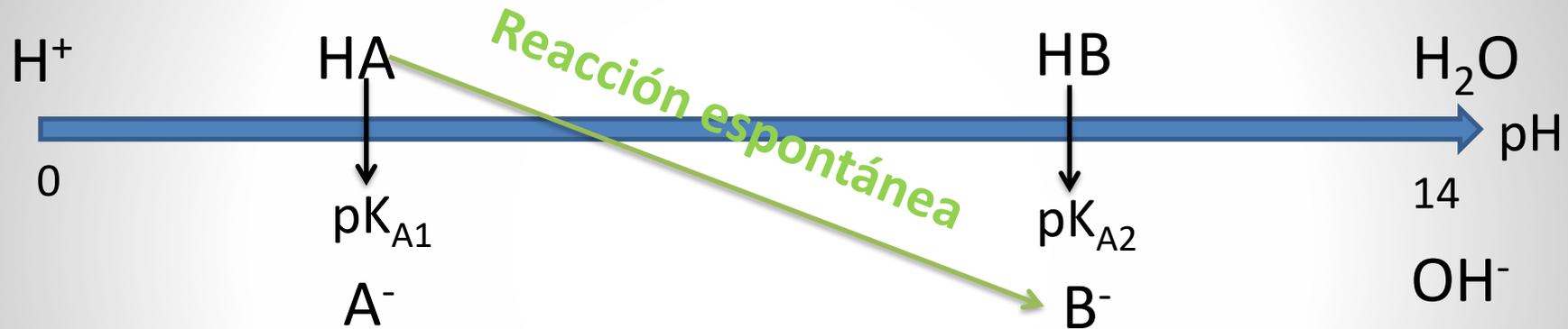
Y para las especies de fosfato:



ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES

Estas escalas se construyen colocando los pares conjugados sobre sus valores pK_A 's de los diferentes ácidos sobre una escala de pH:

En la parte superior se coloca el ácido:

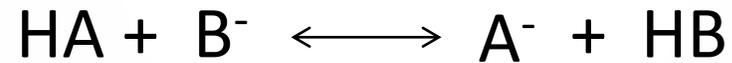
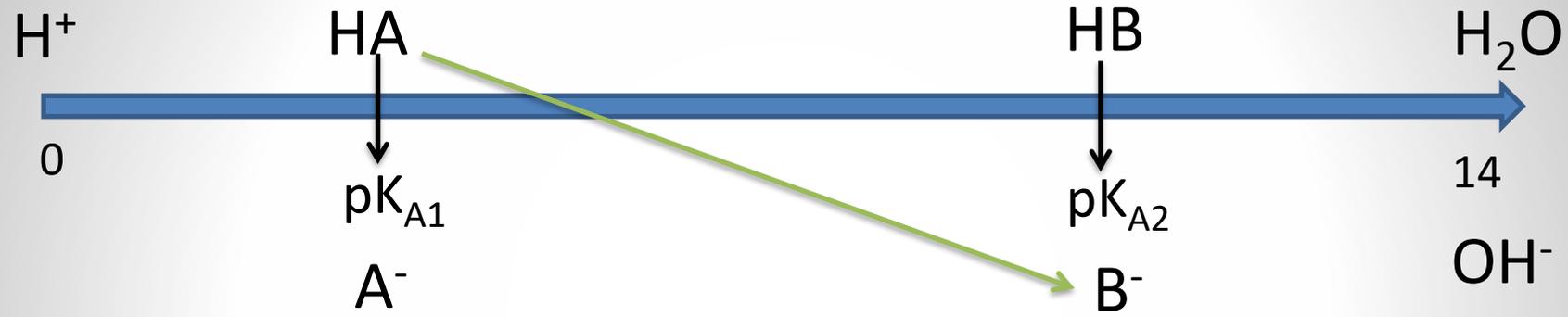


En la parte inferior la base conjugada:



Con el fin de analizar el comportamiento de las mezclas ácido-base se utilizan estas escalas.

Por ejemplo, si los reactivos fueran el ácido HA y la base B⁻



Y la K_{eq} queda definida por:

$$K_{\text{eq}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}}$$

Una aplicación de este modelo se puede apreciar en las valoraciones ácido-base

VALORACIONES ÁCIDO-BASE

Para describir el proceso de valoración se construye una tabla de variación de cantidades molares (TVCM), que como su nombre lo indica propone las cantidades que se tendrán de los reactivos y productos conforme la valoración se vaya desarrollando. Un modelo general es el siguiente:

	aA	bB	↔	cC	dD
Inicio	C_0V_0				
Agrego		CV			
APE (antes del punto de equivalencia)	$C_0V_0 - \frac{a}{b} CV$	$b\varepsilon$		$\frac{c}{b} CV$	$\frac{d}{b} CV$
PE (punto de equivalencia)	$a\varepsilon$	$b\varepsilon$		$\frac{c}{a} C_0V_0$	$\frac{d}{a} C_0V_0$
DPE (después del punto de equivalencia)	$a\varepsilon$	$CV - \frac{b}{a} C_0V_0$		$\frac{c}{a} C_0V_0$	$\frac{d}{a} C_0V_0$

* C_0V_0 = Concentración y volumen inicial del analito; CV = Concentración y volumen agregados del valorante; ε representa la cantidad que no reacciona.

Aplicando lo anterior a una reacción ácido-base:

		HA	+	B ⁻	↔	A ⁻	+	HB
Cantidad inicial de la especie a valorar	Inicio	C_0V_0						
Cantidad adicionada de valorante	Agrego			CV				
La especie limitante es el valorante; la cantidad de productos estará en función de este	APE	$C_0V_0 - CV$		ϵ		CV		CV
Se ha adicionado la cantidad estequiométrica de valorante con respecto al sustrato	PE	ϵ		ϵ		C_0V_0		C_0V_0
Hay exceso de valorante, el limitante es la especie valorada; la cantidad de productos será la misma que en el PE	DPE	ϵ		$CV - C_0V_0$		C_0V_0		C_0V_0

PARA VALORACIÓN ÁCIDO FUERTE – BASE FUERTE

	H^+	+	OH^-	\longleftrightarrow	H_2O	Función
Inicio	C_0V_0					$pH = -\log\left(\frac{C_0V_0}{V_T}\right)$
Agrego			CV			
APE	$C_0V_0 - CV$		ε			$pH = -\log\left(\frac{C_0V_0 - CV}{V_T}\right)$
PE	ε		ε			$pH = 7.0$
DPE	ε		$CV - C_0V_0$			$pH = 14 + \log\left(\frac{CV - C_0V_0}{V_T}\right)$

Inicio: solo tenemos un ácido fuerte en solución, por lo que el pH se calcula igual que para un ácido fuerte

APE: solo tenemos al ácido, ya que la base se consume en cuanto la agregamos, el pH se calcula como un ácido fuerte

PE: solo tenemos agua e iones lo que nos da como resultado un pH neutro

DPE: tenemos en solución el exceso de base fuerte, nuestro ácido ya se consumió por completo, por lo que el pH se obtiene solo de la base fuerte

Ejemplo

Se valoraron 20 mL de HCl con una solución de NaOH de concentración 0.02 M, habiéndose gastado 10 mL para llegar al punto de equivalencia. Por tanto se tiene que:

$$C_0 = 0.01 \text{ M}$$

$$C = 0.02 \text{ M}$$

$$V_0 = 20 \text{ mL}$$

$$V_T = V_0 + V$$

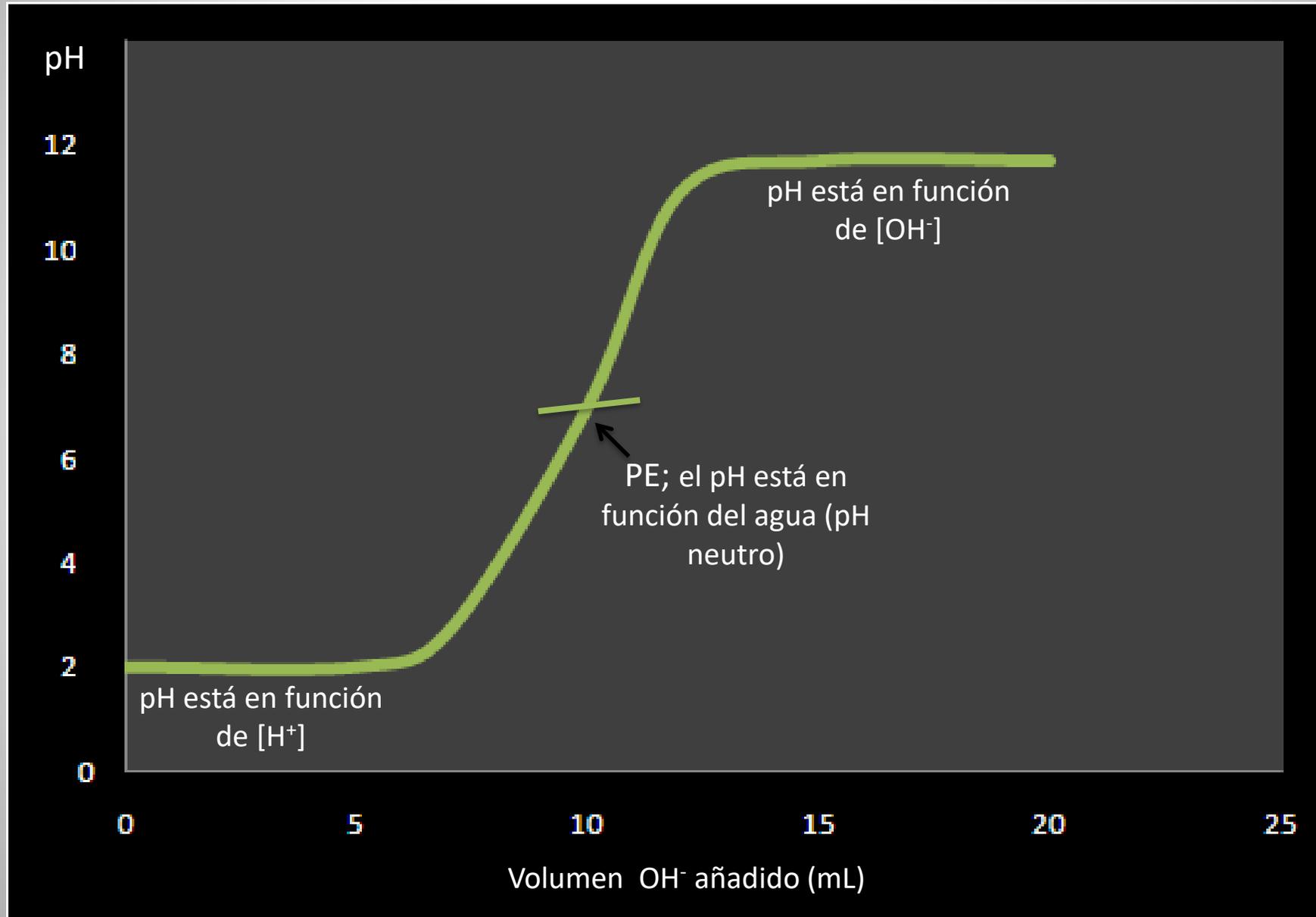
$$C_0 V_0 = (0.01 \text{ M})(20 \text{ mL}) = 0.2 \text{ mmol}$$

$$V = \text{volumen de NaOH agregado}$$

	V NaOH (mL)	Función	pH
Inicio	0	$pH = -\log \left[\frac{(0.01)(20)}{20} \right]$	2
APE	5	$pH = -\log \left[\frac{(0.01 \times 20) - 0.1}{25} \right]$	2.4
PE	10	-----	7
DPE	15	$pH = 14 + \log \left[\frac{(15 \times 0.02) - 0.2}{35} \right]$	11.5

Con base a lo anterior se puede construir una curva de valoración teórica $pH = f(V)$ que nos ayude a ilustrar el comportamiento de la reacción y el pH del sistema.

Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte



PARA VALORACIÓN ÁCIDO DÉBIL - BASE FUERTE

	HA + OH ⁻ ↔ A ⁻ + H ₂ O			Función
Inicio	C ₀ V ₀			El pH depende de la fuerza del ácido: $pH = -\log \left(\propto \frac{C_0 V_0}{V_T} \right) \text{ en general}$ $pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_0 \text{ ác. débil}$
Agrego		CV		
APE	C ₀ V ₀ -CV	ε	CV	Tenemos el ácido y su base conjugada por lo que aplicamos la ec. Henderson-Hasselbach: $pH = pK_A + \log \left(\frac{CV}{C_0 V_0 - CV} \right)$
PE	ε	ε	C ₀ V ₀	El pH depende de la fuerza de la base conjugada: $pH = 14 + \log \left(\propto \frac{C_0 V_0}{V_T} \right) \text{ en gral.}$
DPE	ε	CV-C ₀ V ₀	C ₀ V ₀	Tenemos el exceso de la base fuerte por tanto: $pH = 14 + \log \left(\frac{CV - C_0 V_0}{V_T} \right)$

Ejemplo

Se tituló una alícuota de 10 mL de ácido acético ($pK_A = 4.76$) con KOH de una concentración 0.02 M, gastándose 15 mL para alcanzar el punto de equivalencia. Por tanto:

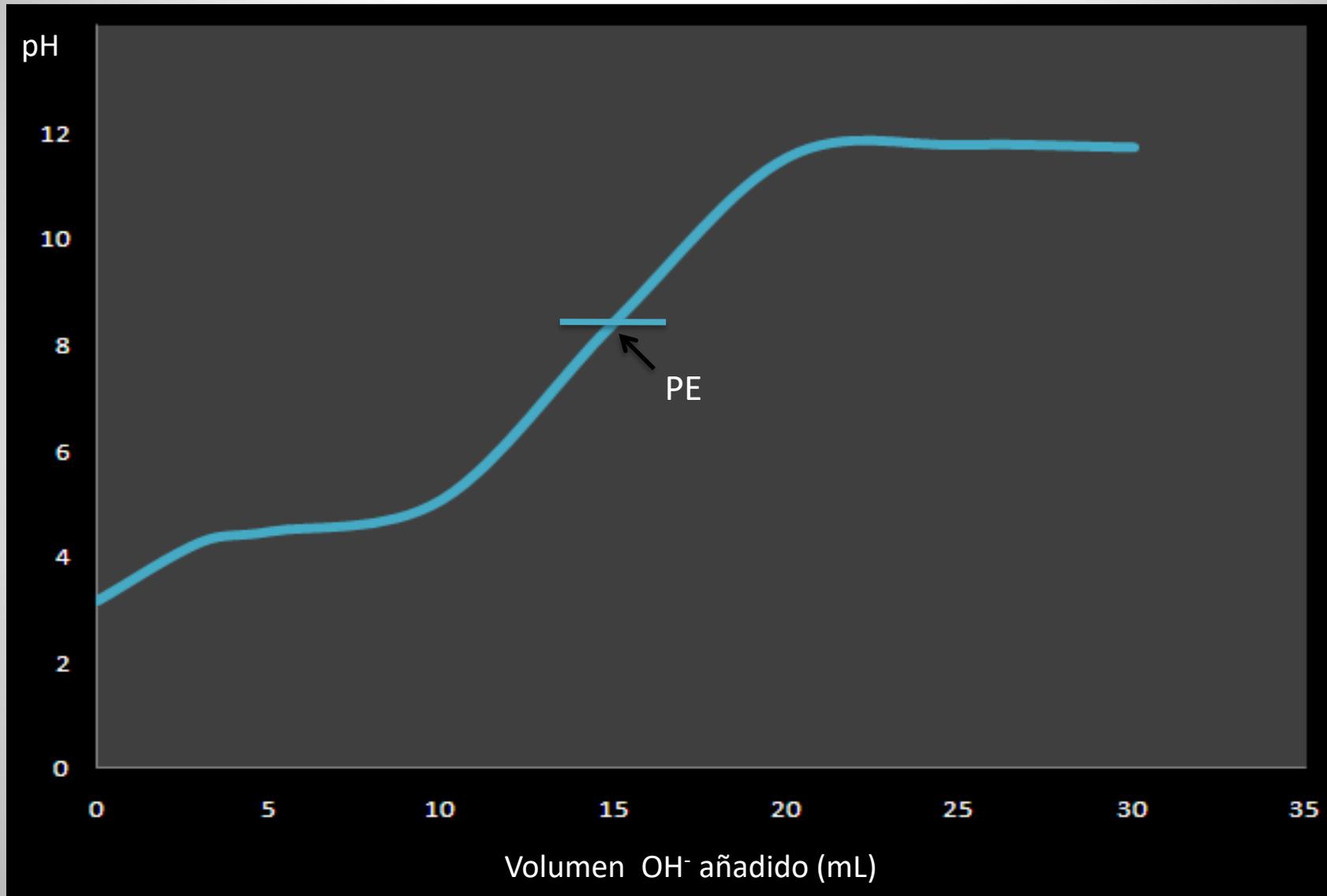
$$C_0 = 0.03 \text{ M} \\ C = 0.02 \text{ M}$$

$$V_0 = 10 \text{ mL} \\ V_T = V_0 + V$$

$$C_0 V_0 = (0.03 \text{ M})(10 \text{ mL}) = 0.3 \text{ mmol} \\ V = \text{volumen de KOH agregado}$$

	V KOH (mL)	Función	pH
Inicio	0	$K_A/C_0 = 10^{-4.76}/0.03 = 10^{-1.62} \rightarrow$ ácido débil $pH = \frac{1}{2}(4.76) - \frac{1}{2}\log 0.03$	3.1
APE	10	$pH = 4.76 + \log \left[\frac{0.02 \times 10}{0.3 - 0.2} \right]$	5.0
PE	15	$K_B/C_0 = 10^{-9.24}/0.012 = 10^{-7.3} \rightarrow$ base conjugada débil $pH = 7 + \frac{1}{2}(4.76) + \frac{1}{2}\log 0.012$	8.4
DPE	20	$pH = 14 + \log \left[\frac{(0.02 \times 20) - 0.3}{30} \right]$	11.5

Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte



PARA VALORACIÓN BASE DÉBIL –ÁCIDO FUERTE

	B^-	+	H^+	\longleftrightarrow	HB	Función
Inicio	C_0V_0					El pH depende de la fuerza de la base: $pH = 14 + \log \left(\alpha \frac{C_0V_0}{V_T} \right)$ en general ó $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C_0$ base débil
Agrego					CV	
APE	$C_0V_0 - CV$		ε		CV	$pH = pK_A + \log \left(\frac{C_0V_0 - CV}{CV} \right)$
PE	ε		ε		C_0V_0	El pH depende de la fuerza del ácido: $pH = -\log \left(\alpha \frac{C_0V_0}{V_T} \right)$ en geral.
DPE	ε		$CV - C_0V_0$		C_0V_0	$pH = -\log \left(\frac{CV - C_0V_0}{V_T} \right)$

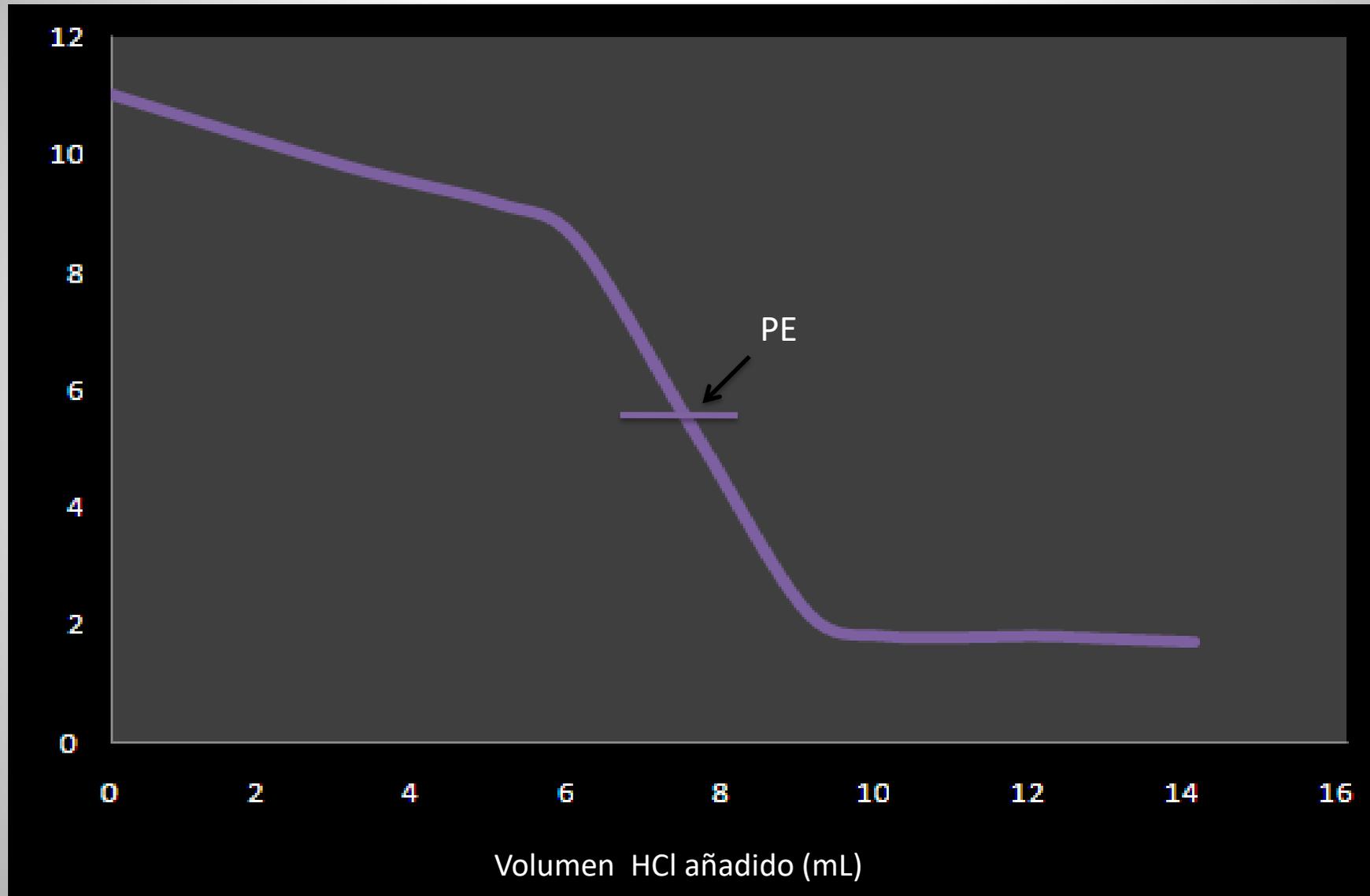
Ejemplo

Se titularon 15 mL de NH_3 con una solución de HCl de concentración 0.1 M, gastándose 7.5 mL para alcanzar el punto de equivalencia. Por tanto:

$$\begin{array}{llll} C_0 = 0.05 \text{ M} & V_0 = 15 \text{ mL} & C_0 V_0 = (0.05 \text{ M})(15 \text{ mL}) = 0.75 \text{ mmol} & \\ C = 0.1 \text{ M} & V_T = 15 \text{ mL} + V & V = \text{volumen de HCl agregado} & \text{NH}_3 pK_A = 9.26 \end{array}$$

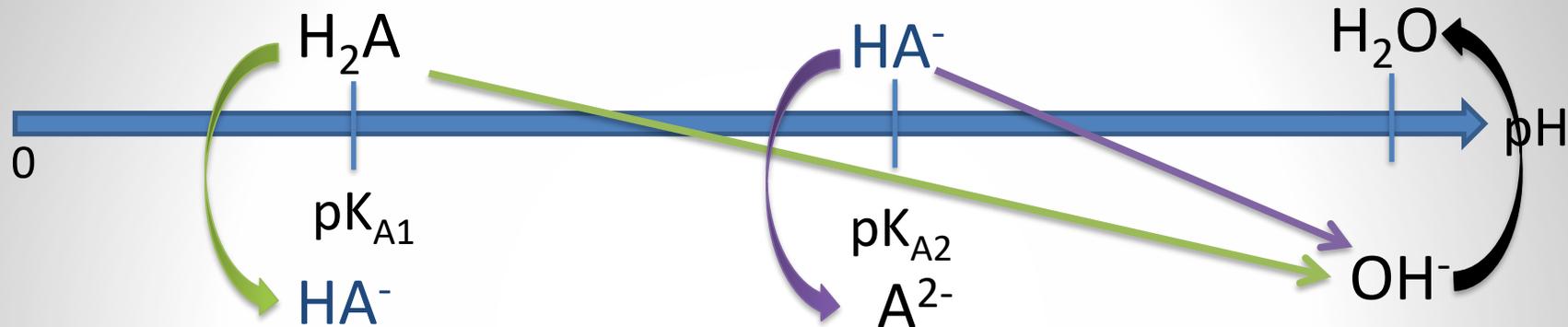
	V HCl (mL)	Función	pH
Inicio	0	$K_B/C_0 = 10^{-4.74}/0.05 = 10^{-3.4} \rightarrow$ base débil $pH = 7 + \frac{1}{2}(9.26) + \frac{1}{2}\log 0.05$	11.0
APE	5	$pH = 9.26 + \log \left[\frac{0.75 - (0.03 \times 10)}{0.3} \right]$	8.9
PE	7.5	$K_A/C_0 = 10^{-9.26}/0.018 = 10^{-7.5} \rightarrow$ ácido conjugado débil $pH = \frac{1}{2}(9.26) - \frac{1}{2}\log 0.05$	5.4
DPE	10	$pH = -\log \left[\frac{(0.03 \times 30) - 0.75}{45} \right]$	2.0

Curva de valoración de una base débil con un ácido fuerte

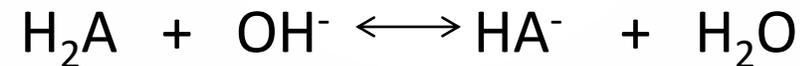


PARA VALORACIÓN DIÁCIDO - BASE FUERTE

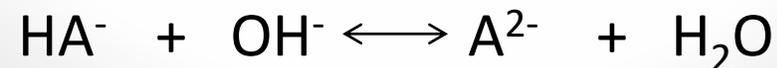
Podemos valorar una solución de un ácido con dos protones, lo que implicará dos posibles reacciones y por tanto **dos** posibles **puntos de equivalencia** (PE). La escala de predicción de reacciones es:



- **Primera reacción:**



- **Segunda reacción:**



Primera reacción:

	$H_2A + OH^- \leftrightarrow HA^- + H_2O$				Función
Inicio	C_0V_0				El pH depende de la fuerza del ácido: $pH = -\log \left(\propto \frac{C_0V_0}{V_T} \right)$ <i>en general</i>
Agrego			CV		
APE	$C_0V_0 - CV$	ε	CV		$pH = pK_A + \log \left(\frac{CV}{C_0V_0 - CV} \right)$
PE	ε	ε	C_0V_0		La especie HA^- puede actuar como ácido y como base (anfólito), por ello el pH se calcula sumando los dos pK_A 's y dividiéndolos entre dos. $pH = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2}$

Segunda reacción:

	$\text{HA}^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$			Función
Inicio	C_0V_0			$pH = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2}$
Agrego		CV'		
APE	$C_0V_0 - CV'$	ϵ	CV'	$pH = pK_A + \log\left(\frac{CV'}{C_0V_0 - CV'}\right)$
PE	ϵ	ϵ	C_0V_0	<p>El pH depende de la fuerza de la base conjugada:</p> $pH = 14 + \log\left(\propto \frac{C_0V_0}{V_T}\right) \text{ en gral.}$
DPE	ϵ	$CV' - C_0V_0$	C_0V_0	<p>Tenemos una base fuerte y la base conjugada, por tanto la base fuerte establece el pH:</p> $pH = 14 + \log\left(\frac{CV' - C_0V_0}{V_T}\right)$

*Donde $V' = V \text{ total} - V \text{ del primer PE}$

Ejemplo

Se valoraron 10 mL de H_2CO_3 con una solución de NaOH de concentración 0.5 M, habiéndose gastado 10 mL para llegar al punto de equivalencia. Por tanto se tiene que:

$$C_0 = 0.5 \text{ M}$$

$$V_0 = 10 \text{ mL}$$

$$C_0 V_0 = (0.5 \text{ M})(10 \text{ mL}) = 5 \text{ mmol}$$

$$pK_{A1} = 6.3$$

$$C = 0.5 \text{ M}$$

$$V_T = V_0 + V$$

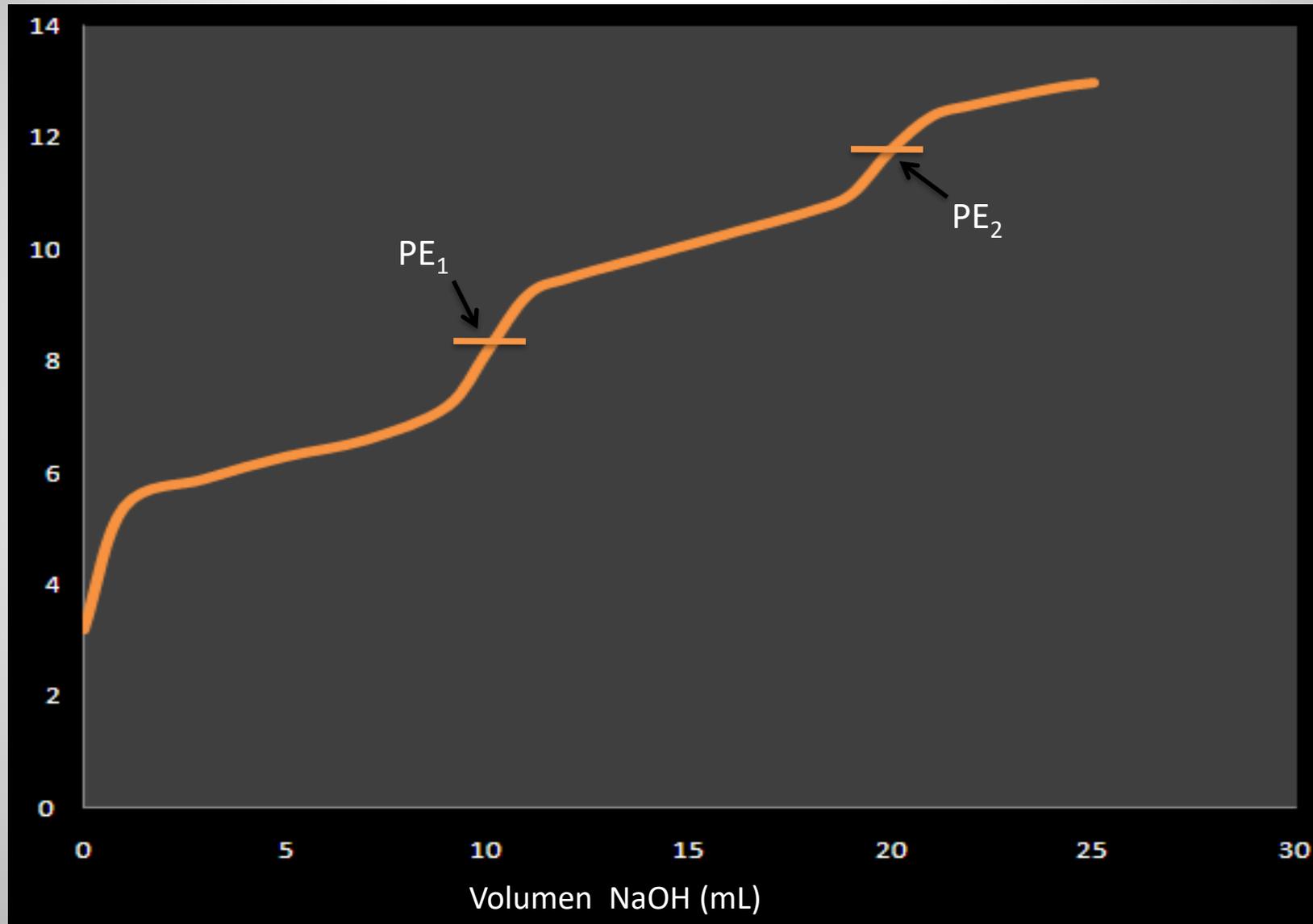
$$V = \text{volumen de NaOH agregado}$$

$$pK_{A2} = 10.1$$

	V NaOH (mL)	Función	pH
Inicio	0	$K_A/C_0 = 10^{-6.3}/0.5 = 10^{-5.9} \rightarrow$ ácido débil $pH = \frac{1}{2}(5.9) - \frac{1}{2}\log 0.5$	3.2
APE	5	$pH = 6.3 + \log \left[\frac{0.5 \times 5}{5 - 2.5} \right]$	6.3
PE	10	$pH = \frac{6.3 + 10.1}{2}$	8.2

	V OH ⁻ agregado	V'	Función	pH
Inicio'	10	0	$pH = \frac{6.3 + 10.1}{2}$	8.2
APE'	15	5	$pH = 10.1 + \log \left[\frac{0.5 \times 5}{5 - 2.5} \right]$	10.1
PE'	20	10	$K_B/C_I = 10^{-3.9} / 0.25 = 10^{-3.29} \rightarrow \text{base débil}$ $pH = 7 + \frac{1}{2}(10.1) + \frac{1}{2} \log 0.25$	11.8
DPE'	25	15	$pH = 14 + \log \left[\frac{(0.5 \times 15) - 5}{25} \right]$	13

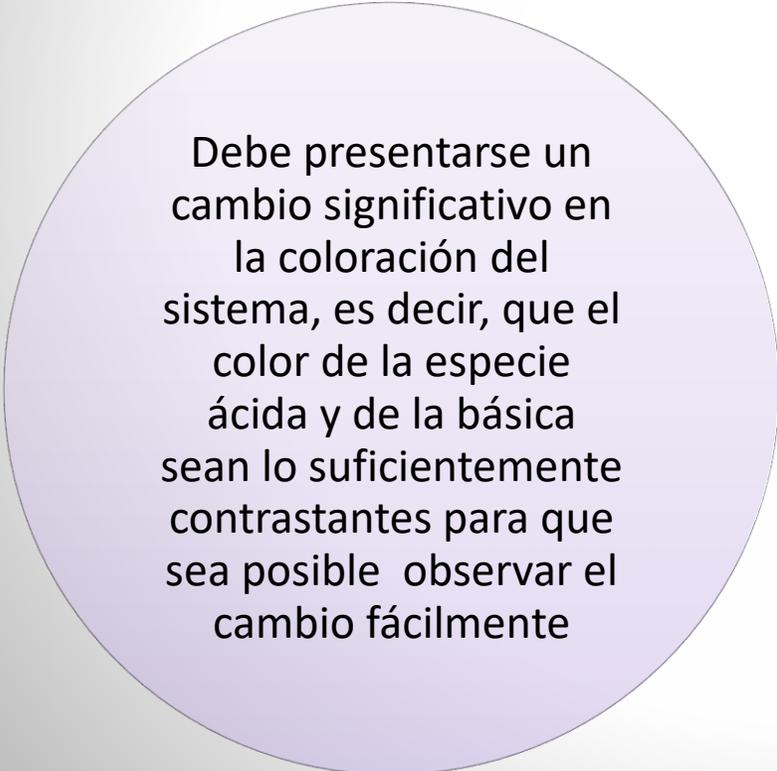
Curva de valoración de un ácido diprótico con una base fuerte



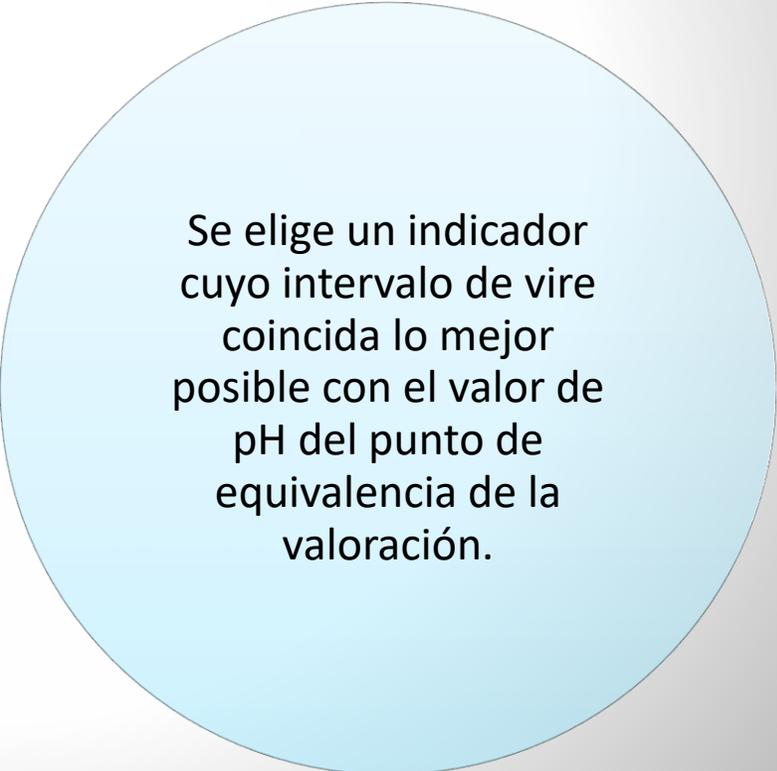
Indicadores ácido-base

Para ayudarnos a determinar el punto final (punto de equivalencia) de una valoración se pueden emplear indicadores ácido-base; que son sustancias que en su forma ácida presentan una coloración y en su forma básica una coloración distinta.

Para elegir adecuadamente el indicador a utilizar en una titulación, se debe tener en cuenta lo siguiente:



Debe presentarse un cambio significativo en la coloración del sistema, es decir, que el color de la especie ácida y de la básica sean lo suficientemente contrastantes para que sea posible observar el cambio fácilmente



Se elige un indicador cuyo intervalo de vire coincida lo mejor posible con el valor de pH del punto de equivalencia de la valoración.

En la siguiente tabla se muestran algunos indicadores y su intervalo de vire:

Indicador	Intervalo de vire (pH)	Color de forma ácida	Color de forma básica
Azul de timol	1.2-2.8	Rojo	Amarillo
Púrpura de m-cresol	1.2-2.8	Rojo	Amarillo
4-Dimetilaminoazo-benzol	2.9-4.0	Rojo	Amarillo
Azul de bromofenol	3.0-4.6	Amarillo	Violeta rojizo
Rojo Congo	3.0-5.2	Violeta azulado	Anaranjado rojizo
Naranja de metilo	3.1-4.4	Rojo	Anaranjado amarillento
Verde de bromocresol	3.8-5.4	Amarillo	Azul

Indicador	Intervalo de vire (pH)	Color de forma ácida	Color de forma básica
Rojo de metilo	4.4-6.2	Rojo	Anaranjado amarillento
Tornasol	5.0-8.0	Rojo	Azul
Púrpura de bromocresol	5.2-6.8	Amarillo	Púrpura
Rojo de bromofenol	5.2-6.8	Amarillo anaranjado	Púrpura
Azul de bromotimol	6.0-7.6	Amarillo	Azul
Rojo de fenol	6.4-8.2	Amarillo	Rojo
Rojo neutro	6.8-8.0	Rojo	Amarillo anaranjado
Rojo de cresol	7.0-8.8	Amarillo	Púrpura
Púrpura de m-cresol	7.4-9.0	Amarillo	Púrpura
Azul de timol	8.0-9.6	Amarillo	Azul
Fenolftaeína	8.2-9.8	Incoloro	Violado rojizo
Timolftaleína	9.3-10.5	Incoloro	Azul
Azul épsilon	11.6-13	Anaranjado	Violeta

Institución

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán
Universidad Nacional Autónoma de México

Autores

Guadalupe Martínez Juárez
Julio César Botello Pozos
Berenice Gómez Zaleta

Agradecimiento

Se agradece el apoyo para la elaboración de este trabajo a los proyectos
PAPROTUL 2015 C2015-7
DGAPA PAPIME PE 201818