

TEMA 6: ÁCIDOS Y BASES.**INDICE:**

TEMA 6: ÁCIDOS Y BASES.....	1
1.- INTRODUCCIÓN HISTÓRICA:.....	1
2.- TEORÍA DE ARRHENIUS.....	2
2.1. Reacción de neutralización.....	3
2.2. Dificultades de la teoría de Arrhenius.....	3
3.- TEORÍA DE BRÖNSTED-LOWRY.....	3
3.1. Ácidos y bases conjugados.....	4
3.2. Reacción de neutralización.....	4
3.3. Anfóteros y sustancias anfóteras.....	5
4.- TEORÍA DE LEWIS.....	5
5.- FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES.....	6
6.- ÁCIDOS POLIPRÓTICOS.....	8
7.- IONIZACIÓN DEL AGUA.....	8
8.- DISOLUCIONES ÁCIDAS, BÁSICAS E NEUTRAS.....	9
9.- CONCEPTO DE pH.....	10
10.- CÁLCULO DEL pH DE DISOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES.....	11
10.1. Ácidos fuertes.....	11
10.2. Ácidos débiles.....	11
11.- PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS DISOLUCIONES DE SALES. HIDRÓLISIS.....	11
11.1. Disolución de una sal de ácido fuerte y base fuerte.....	11
11.2. Disolución de una sal de ácido débil y base fuerte.....	12
11.3. Disolución de una sal de ácido fuerte y base débil.....	12
11.4. Disolución de una sal de ácido débil y base débil.....	13
12.- DISOLUCIONES REGULADORAS O AMORTIGUADORAS.....	13
12.1. Cálculo del pH de una disolución reguladora:.....	14
12.2. Estudio de la acción reguladora.....	14
13.- INDICADORES.....	15
14.- VALORACIONES ÁCIDO-BASE.....	15
14.1. Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.....	16

1.- INTRODUCCIÓN HISTÓRICA:

Ya en las culturas de Babilonia y Egipto algunas de las sustancias que actualmente conocemos con el nombre de **ácidos** se empleaban en la metalurgia, en la producción de tintes y en el curtido de las pieles de animales.

Los alquimistas medievales usaron los ácidos como disolventes de los metales, paso previo para transmutarlos en oro. También emplearon ciertas aguas ardientes o álcalis (del árabe al kali = cenizas vegetales) cáusticos que hoy denominamos **hidróxidos** o **bases** (del griego basis = fundamento para la obtención de sales).

En el siglo XVII, el químico **Robert Boyle** realizó la primera descripción sistemática de las propiedades de los ácidos:

- a) Disuelven la muchas sustancias.
- b) Enrojecen el color azul de algunos pigmentos vegetales.
- c) Pierden sus propiedades al ponerlos en contacto con las bases.

Durante el siglo XVII se conoce el sabor agrio de sus disoluciones acuosas y la efervescencia que produce su acción sobre el mármol (carbonato de calcio) u otros carbonatos.

Lavoisier (1743-1794), en su *Tratado elemental de Química*, sistematizó todas las propiedades anteriores y desarrolló una primera teoría sobre estas sustancias, considerando que sus propiedades eran debidas a la existencia de oxígeno en su composición (ácido nítrico, ácido sulfúrico, etc.).

Posteriormente Humphry **Davy** (1778-1829) demostró que el cloruro de hidrógeno no poseía oxígeno en su composición y presentaba claras propiedades ácidas, así como otras sustancias (HBr, HI, HCN, etc.). Estos hechos llevaron a considerar que era la presencia de hidrógeno, en lugar del oxígeno, en la composición de las sustancias la responsable de que presentara propiedades ácidas, consideración que quedó establecida definitivamente por Justus von **Liebig** (1803-1873), que llegó a la conclusión de que en las reacciones de los ácidos con los metales, estos desplazan al hidrógeno de los ácidos formando las sales.

Michael **Faraday** descubrió en 1834 la conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas de ácidos y bases. Todo parecía dispuesto para la elaboración de una teoría de la disociación de electrólitos.

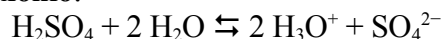
2.- TEORÍA DE ARRHENIUS.

Las sustancias que en disolución acuosa conducen la corriente eléctrica se llaman electrólitos.

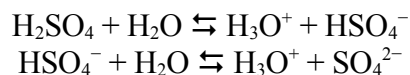
Svante August **Arrhenius** (1859-1927) fue el primero que estableció la hipótesis de la disociación iónica, dando solución teórica al enigma de la conducción eléctrica de las disoluciones acuosas de sustancias como los ácidos, las bases y las sales, frente al comportamiento de las demás sustancias (no electrólitos) en disolución acuosa. Arrhenius consideró que los electrólitos en contacto con el agua parten su molécula en dos corpúsculos materiales cargados electricamente, a los que llamó iones. Según su teoría, en medio acuoso los ácidos se disocian en **iónes positivos (H⁺, protones)** y **iones negativos (aniones)**. La disociación en iones de los ácidos puede expresarse mediante ecuaciones químicas:



En realidad, los iones H⁺ nunca se encuentran libres en disolución acuosa, sino unidos a varias moléculas de H₂O. Permanece aun abierta la cuestión de cuántas moléculas de agua están íntimamente ligadas a un ión H⁺. A partir de ahora representaremos un protón en disolución acuosa por la especie **H₃O⁺**, que denominaremos **ión oxonio**.

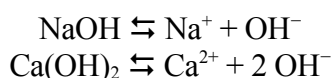


Este último proceso (ácidos polipróticos = ácidos con varios hidrógenos transferibles) se produce en dos etapas:

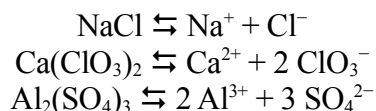


que de forma global está representada en la ecuación anterior.

Las bases se disocian en iones positivos (**cationes**) y iones negativos (**OH⁻, hidróxido**) según ecuaciones como:



La disociación iónica de las sales produce iones positivos, como en las bases, y iones negativos, como en los ácidos, como vemos en estos casos:

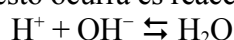


Estos iones o partículas cargadas son los vehículos de la conducción eléctrica en las disoluciones de electrolitos; las demás sustancias, al no producir iones en disolución, no son conductoras de la electricidad.

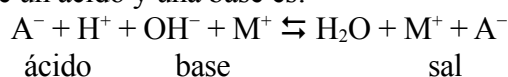
Por lo tanto, **ácidos** son las sustancias que en disolución acuosa se disocian produciendo iones H_3O^+ . Y **bases** son las sustancias que en disolución acuosa se disocian produciendo iones OH^- .

2.1. Reacción de neutralización.

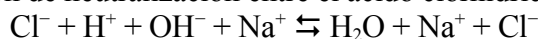
Si el ión H^+ es el causante de las propiedades ácidas y el ión OH^- lo es de las propiedades básicas, la **reacción de neutralización** entre un ácido y una base debe implicar la eliminación de los iones H^+ y OH^- . La única manera de que esto ocurra es reaccionando entre sí para dar agua. Es decir,



La reacción global entre un ácido y una base es:

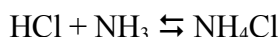


Por ejemplo la reacción de neutralización entre el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio es:



2.2. Dificultades de la teoría de Arrhenius.

La teoría de Arrhenius de los ácidos y bases sólo se puede aplicar en disoluciones acuosas; sin embargo, hay casos en los que se observan propiedades ácido-base en medios no acuosos, como por ejemplo la reacción



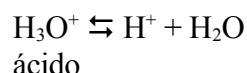
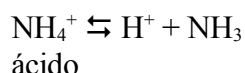
se trata de una reacción de neutralización en la que el HCl se comporta como ácido y el NH_3 como base, sin necesidad de la disociación respectiva en iones H_3O^+ y OH^- .

Existen muchas sustancias distintas de los ácidos y bases de Arrhenius que tienen propiedades ácidas y básicas como el amoníaco, los óxidos metálicos, el ión cloruro, los carbonatos,... y que no están consideradas por dicha teoría.

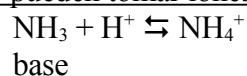
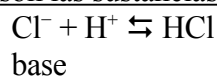
3.- TEORÍA DE BRÖNSTED-LOWRY.

Para encontrar una salida a las dificultades de la teoría de Arrhenius, el químico danés **Brönsted** y el inglés **Lowry** propusieron en 1923 una nueva teoría de ácidos y bases. Esta engloba todos los aspectos de la teoría de Arrhenius, elimina la necesidad de una solución acuosa y amplía las sustancias que pueden considerarse ácidas y básicas.

Según Brönsted y Lowry: **ácidos** son las sustancias (moleculares o iónicas) que pueden ceder iones H^+ :



Bases son las sustancias (moleculares o iónicas) que pueden tomar iones H^+ :



Son **ácidos** de Brönsted-Lowry:

* moléculas como: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2O ...

* cationes como: NH_4^+ , H_3O^+ ...

* aniones como: HSO_4^- , H_2PO_4^- , HS^- ...

Como se aprecia en la lista, se amplía la gama de sustancias ácidas a otros compuestos moleculares y sobre todo a especies iónicas.

Son **bases** de Brønsted-Lowry:

* moléculas como: NH_3 , H_2O , CH_3NH_2 ...

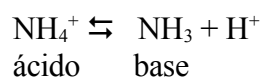
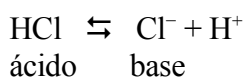
* aniones como: I^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , OH^- ...

* cationes como: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$...

También aquí se amplía la lista de bases respecto a la de Arrhenius.

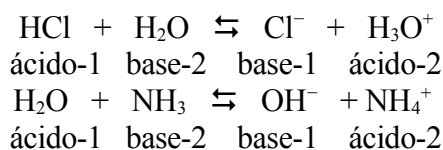
3.1. Ácidos y bases conjugados.

En la teoría de Brønsted y Lowry resulta fundamental el concepto de ácidos y bases conjugados. Cuando un ácido cede un protón se forma un anión negativo que tendrá la capacidad de capturar un protón para regenerar el ácido. El anión, en este caso, se comporta como una base. Se ilustra este comportamiento con el ácido clorhídrico y con el ión amonio (ambos ácidos de Brønsted-Lowry)



El mismo razonamiento se puede hacer con una base. Entonces podemos concluir que: Todos los ácidos al ceder un protón producen las bases conjugadas de dichos ácidos, y todas las bases que toman un protón producen ácidos conjugados de las bases.

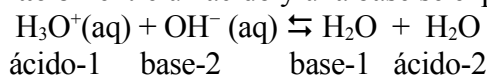
Como los iones H^+ no existen libres las propiedades de los ácidos y bases de Brønsted-Lowry se ponen de manifiesto al interaccionar un ácido y una base entre sí para dar las respectivas bases y ácidos conjugados:



Las reacciones entre ácidos y bases son reacciones de transferencia de protones, también llamadas protolíticas.

3.2. Reacción de neutralización.

La **reacción de neutralización** entre un ácido y una base se explica mediante la reacción

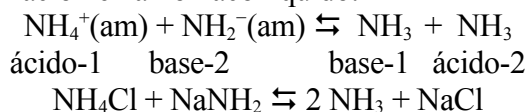


En esta teoría las sustancias consideradas ácidas en la teoría de Arrhenius continúan siendo ácidas, pero se hace evidente que para que el ácido se manifieste hace falta la presencia de una base. Además, permite considerar cómo reacciones ácido-base reacciones que no transcurren en medio acuoso. Ejemplos:

a) Reacción en fase gaseosa:



b) Reacción de neutralización en amoníaco líquido:

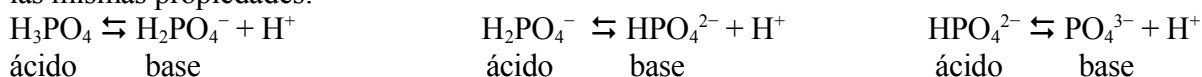


3.3. Anfolitos y sustancias anfóteras.

Algunhas sustancias, como el caso del agua, pueden actuar como aceptoras o donadoras de iones H^+ y, por tanto, como bases o ácidos de Brönsted:



Estas sustancias se llaman **anfolitos** o **sustancias anfipróticas**. Otras sustancias como: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , HS^- o HSO_4^- , procedentes de la disociación parcial de ácidos de Arrhenius también presentan las mismas propiedades:



En la teoría de Arrhenius sustancias de este tipo se llaman anfóteras, y pueden actuar como ácidos o como bases según la acidez o basicidad del medio donde se encuentren.

EJERCICIO 1: Identifica las siguientes especies químicas como ácidos o bases de Brönsted-Lowry cuando reaccionan con H_2O : a) F^- , b) NH_4^+ , c) $H_2PO_4^-$. Escribe las reacciones indicando la naturaleza de cada sustancia.

4.- TEORÍA DE LEWIS.

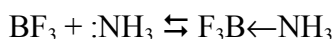
Al estudiar Lewis la distribución de los electrones en las moléculas de los ácidos y de las bases se dio cuenta de que la reacción de neutralización requería la formación de un enlace covalente coordinado (enlace en el que los dos electrones del enlace son aportados por el mismo átomo).



Como veremos, cuando estudiemos el enlace, el OH^- posee pares de electrones sin compartir que son susceptibles de ser donados a átomos con orbitales vacíos de baja energía, como el H^+ .

De este modo, de acuerdo con la teoría de Lewis, un ácido es toda sustancia que puede aceptar un par de electrones y una base es toda sustancia que puede ceder un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado.

Esta definición incluye a los ácidos y bases de las teorías de Arrhenius y Brönsted-Lowry, además de otras reacciones que tienen lugar en medio no acuoso y sin transferencia protónica. Como por ejemplo:



Cuadro comparativo de las teorías ácido-base

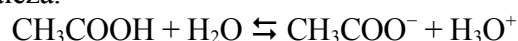
TEORÍA	Arrhenius (teoría iones en agua)	Brönsted-Lowry (teoría protónica)	Lewis (teoría electrónica)
Definición de ácido	Da iones H^+ en agua.	Dador de protones.	Aceptor par de electrones.
Definición de base	Da iones OH^- en agua.	Aceptor de protones.	Dador par de electrones.
Reacciones ácido-base	Formación de agua	Transferencia protónica.	Formación de enlace covalente coordinado.
Ecuación	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	$HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$	$A + :B \rightleftharpoons A:B$
Limitaciones	Aplicable únicamente a disoluciones acuosas	Aplicable únicamente a	Teoría general

		reacciones de transferencia protónica	
--	--	---------------------------------------	--

5.- FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES.

Según la teoría de Brønsted y Lowry, la fuerza relativa de los ácidos y de las bases depende de su mayor o menor tendencia a ceder o aceptar iones H^+ . Según Arrhenius dependería de la mayor o menor tendencia a ceder iones H^+ y OH^- , respectivamente, en disolución acuosa.

Las disoluciones de los ácidos y bases son equilibrios químicos para los que los valores de sus constantes de equilibrio K_a y K_b (constantes de disociación para un ácido y una base) representan una medida cuantitativa de su fortaleza.



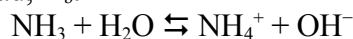
La ley de acción de masas permite calcular la constante de este equilibrio

$$K_e = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

pero como la concentración de H_2O es siempre la misma, se puede pasar al primero miembro y englobarla en la constante de equilibrio, K_e , con lo que se obtiene la que denominaremos constante de acidez, K_a .

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Para el amoníaco, base de Brønsted, se puede hacer lo mismo, hasta obtener la que denominaremos constante de basicidad, K_b .



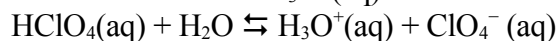
y se obtiene

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Valores de K_a y K_b mucho mayores que la unidad representan concentraciones de las formas iónicas grandes, y valores mucho menores que la unidad lo contrario (pequeña disociación).

Teóricamente se consideran ácidos y bases fuertes aquellos que están totalmente disociados en disoluciones diluidas. De suerte que la concentración de las formas moleculares tendería a ser nula y los valores de K_a y K_b infinitamente grandes.

En realidad, para los ácidos y bases fuertes en disolución acuosa no pueden determinarse con exactitud los valores de K_a y K_b por el efecto nivelador del agua. Como por ejemplo el $HClO_4$ es un ácido más fuerte que el HCl , ambos están completamente disociados en el agua y parece, por lo tanto, que tienen la misma fuerza. A este fenómeno se le denomina efecto nivelador del disolvente. En agua la fuerza de ambos ácidos se reduce a la del ácido $H_3O^+(aq)$



El ácido más fuerte que puede existir en un disolvente dado es el ácido conjugado del disolvente. Así, en $NH_3(l)$ la fuerza de todos los ácidos se reduce a la fuerza del ácido NH_4^+ . Del mismo modo, la base más fuerte que puede existir en una disolución dada es la base conjugada del disolvente. En el agua, la base más fuerte es el ión OH^- y en amoníaco líquido la base más fuerte es el ión NH_2^- .

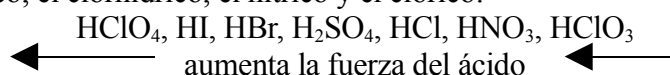
Ácidos y bases débiles son los que están disociados parcialmente y en ellos coexisten en el equilibrio las formas iónicas y moleculares.

En los ácidos y bases débiles se define el **grado de disociación α** como la fracción de moléculas disociadas inicialmente del ácido o de la base que se puede expresar en tanto por uno o en tanto por cien.

Cuanto más pequeño sea el grado de disociación, más débil será el ácido o la base, teniendo en cuenta que $\alpha=100\%$ o $\alpha=1$ en los ácidos y bases fuertes. Los valores de K_a pueden establecer una clasificación aproximada de los ácidos según:

Valores de K_a	$K_a > 55$	$55 > K_a > 10^{-4}$	$10^{-4} > K_a > 10^{-14}$	$K_a < 10^{-14}$
Fuerza del ácido	Fuerte	Intermedio	Débil	Muy débil

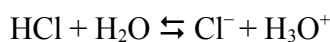
En este sentido pueden citarse como ácidos fuertes el ácido perclórico, el yodhídrico, el bromhídrico, el sulfúrico, el clorhídrico, el nítrico y el clórico:



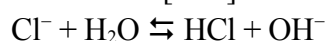
En la siguiente tabla se dan los valores de K_a para otros ácidos menos fuertes e incluso débiles.

Ácido	Valor de K_a
HIO_3	$1,9 \cdot 10^{-1}$
H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$
HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$
HF	$7,4 \cdot 10^{-4}$
H_2CO_3	$3,0 \cdot 10^{-7}$
HClO	$1,1 \cdot 10^{-8}$
HBrO	$2,5 \cdot 10^{-9}$
HIO	$4,5 \cdot 10^{-13}$

Para parejas ácido-base conjugadas de Brønsted-Lowry, si el ácido es fuerte la base conjugada es muy débil, y viceversa:



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



$$K_b = \frac{[\text{HCl}][\text{OH}^-]}{[\text{Cl}^-]}$$

Aparece una relación inversa entre K_a y K_b , y por lo tanto entre los ácidos y bases conjugados, como se aprecia en la tabla:

Ácido fuerte	K_a	K_b	Base débil
HClO_4	muy grande	muy pequeña	ClO_4^-
HCl	muy grande	muy pequeña	Cl^-
HNO_3	muy grande	muy pequeña	NO^-
H_2SO_4	muy grande	muy pequeña	HSO_4^-
H_3O^+	1,00	$1,0 \cdot 10^{-14}$	H_2O
HSO_4^-	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$7,69 \cdot 10^{-13}$	SO_4^{2-}
H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-13}$	HSO_3^-
H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-12}$	H_2PO_4^-
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-11}$	CH_3COO^-

HSO_3^-	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	SO_3^{2-}
H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-8}$	HCO_3^-
H_2S	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	HS^-
HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	CN^-
NH_4^+	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	NH_3
HS^-	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	S^{2-}
H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	muy grande	OH^-
NH_3	muy pequeña	muy grande	NH_2^-
OH^-	muy pequeña	muy grande	O^{2-}
Ácido débil	K_a	K_b	Base fuerte

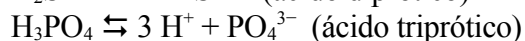
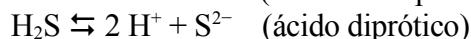
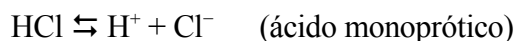
EJERCICIO 2: En una disolución 0,050M de un ácido HA monoprótico se determina que la concentración de H_3O^+ en la disolución es $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Calcula el valor de la constante de ionización del ácido.

EJERCICIO 3: Calcula el grado de disociación y la concentración de las especies presentes en el equilibrio en una disolución de ácido acético, CH_3COOH , 0,25M. La constante de disociación del ácido es $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

EJERCICIO 4: Calcula el grado de disociación y la concentración de las especies presentes en el equilibrio en una disolución de amoníaco, NH_3 , 0,40M. La constante de disociación del amoníaco es $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$

6.- ÁCIDOS POLIPRÓTICOS.

La fuerza de los ácidos no depende del número de protones que cedan en su disociación cada una de sus moléculas:



Los ácidos polipróticos no ceden a la vez, y con igual facilidad, todos los protones. El ácido sulfhídrico presenta dos disociaciones medidas por las constantes K_1 e K_2 .



K_1 es mucho mayor que K_2 , por lo que prácticamente todos los iones H^+ que suministra la disociación de H_2S proceden de la primera disociación de H_2S .

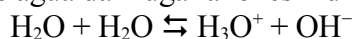
En el ácido fosfórico se producen tres disociaciones:



En general, en todas las sustancias polipróticas se producen disociaciones graduales con constantes de disociación tales que la primera es mayor que las demás.

7.- IONIZACIÓN DEL AGUA.

Al disociarse las moléculas de agua dan lugar a iones hidróxido OH^- y iones oxonio H_3O^+ :



Como cualquier equilibrio este proceso vendrá gobernado por una constante

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,2 \cdot 10^{-18}$$

y puesto que la concentración del agua sin disociar puede considerarse prácticamente constante,

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1.000}{18} = 55,5 \text{ mol/l}$$

se puede pasar al primero miembro y englobarla en la constante de equilibrio:

$$K_e \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

La nueva constante que resulta se llama **producto iónico del agua** y se representa por K_w .

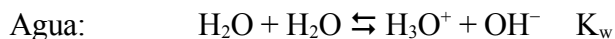
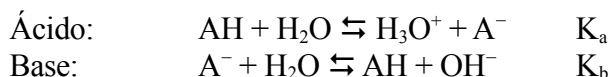
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Esta expresión del **producto iónico del agua**, que a 25°C tiene el valor de 10^{-14} , indica que el producto de las concentraciones de los iones oxonio e hidróxido en el agua pura es una constante a cualquier temperatura.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

La relación que existe entre los iones H_3O^+ y OH^- no sólo se cumple en el agua, sino en cualquier disolución acuosa de un ácido y una base, y permite relacionar también los valores de las constantes K_a (disociación de un ácido) y K_b (disociación de la base conjugada) en cualquiera par ácido-base conjugado.

Sea un ácido monoprótico débil de fórmula general AH y su base conjugada A^- . Las disociaciones en agua se pueden expresar mediante las ecuaciones



Las expresiones de K_a y K_b son:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad K_b = \frac{[\text{AH}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

si multiplicamos K_a por K_b queda

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Esta relación permite calcular K_a conocido K_b , o viceversa, de ahí que en las tablas de fuerza relativa de pares ácido-base conjugados solamente se pone uno de los dos valores, normalmente el de K_a .

EJERCICIO 5: La constante de ionización del ácido hipocloroso, HClO, es $3,2 \cdot 10^{-8}$. Calcula el valor de K_b de su base conjugada. Formula las reacciones de ionización de esta y del ácido HClO y escribe las expresiones de sus constantes de ionización.

8.- DISOLUCIONES ÁCIDAS, BÁSICAS E NEUTRAS.

Puesto que el agua es neutra y por cada ión oxonio se obtiene un ión hidróxido, las concentraciones de ambos deben ser iguales:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

por lo que

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$$

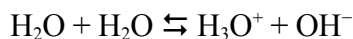
de donde

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

lo cual indica que la condición para que una disolución sea neutra es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Si a una disolución neutra de agua le añadimos una pequeña cantidad de ácido, aumentamos la concentración de iones oxonio, H_3O^+ , y puesto que el producto iónico del agua, K_w , debe mantenerse constante, el equilibrio



evolucionará de forma que se consuman iones hidróxido, OH^- , disminuyendo su concentración.

En las disoluciones ácidas se cumplirá que

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \quad [\text{OH}^-] < 10^{-7}$$

En el caso de que a la disolución neutra de agua le añadamos una pequeña cantidad de base, aumentamos la concentración de iones hidróxido, OH^- , y por el razonamiento anterior concluimos que debe disminuir la concentración de iones oxonio, H_3O^+ .

En las disoluciones básicas se cumplirá que

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \quad [\text{OH}^-] > 10^{-7}$$

9.- CONCEPTO DE pH.

El pH o índice de hidrógeno se define como el logaritmo del inverso de la concentración de iones oxonio contenidos en una disolución.

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Una disolución neutra, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$, tendrá un $\text{pH} = 7$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} = -7(-\log 10) = 7$$

Una disolución ácida, $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$, dará un $\text{pH} < 7$

por ejemplo $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5}$ implica que $\text{pH} = 5$

Una disolución básica, $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$, dará un $\text{pH} > 7$

por ejemplo $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}$ implica que $\text{pH} = 9$

De manera semejante, se define el concepto de pOH como el logaritmo del inverso de la concentración de iones hidróxido contenidos en una disolución.

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = -\log[\text{OH}^-]$$

Tomando logaritmos en la expresión del producto iónico del agua,

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

obtenemos que

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

El pH y pOH resultan muy útiles para establecer de manera rápida la acidez y basicidad de una sustancia.

10.- CÁLCULO DEL pH DE DISOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES.

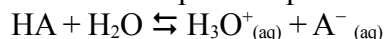
10.1. Ácidos fuertes

Un ácido se considera fuerte si su constante de disociación K_a es muy elevada. En este caso se puede considerar que la reacción de transferencia protónica es total, es decir, el ácido está totalmente disociado. La concentración de H_3O^+ se calcula fácilmente a partir de la concentración inicial del ácido.

EJERCICIO 6: Calcula el pH de una disolución 0,1M de HCl.

10.2. Ácidos débiles.

Si la constante de equilibrio K_a es pequeña el ácido es débil. Las concentraciones de las especies que intervienen están relacionadas por la expresión de equilibrio.



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

El problema consiste en calcular $[H_3O^+]$, $[A^-]$ y $[HA]$ en el equilibrio.

Para estimar $[H_3O^+]$ se hacen dos aproximaciones:

1) Se supone despreciable la cantidad de H_3O^+ aportada por la disociación del agua. Esto es razonable ya que la $[H_3O^+]$ dada por la disociación del agua no puede ser mayor que 10^{-7} mol/l. Esta aproximación es válida siempre que el valor de K_a no sea del orden de K_w . Teniendo en cuenta esta aproximación y la estequiometría de la reacción, se deduce:

$$[H_3O^+] = [A^-] = x \quad [HA] = c - x$$

donde c es la concentración inicial de HA.

2) Se puede despreciar la cantidad de ácido disociado en la expresión de $[HA]$, debido al pequeño valor de K_a . Esta aproximación es válida solo si $c \gg K_a$. De esta forma, $[HA] \approx c$

Con las dos aproximaciones anteriores se obtiene la relación:

$$K_a = \frac{x^2}{c} \quad \text{de donde} \quad x = \sqrt{K_a c}$$

Para las bases se sigue el mismo razonamiento, solo que hablaremos de K_b en vez de K_a .

EJERCICIO 7: Calcula el pH de una disolución 0,10M de ácido acético. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

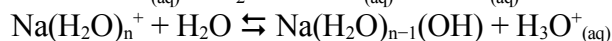
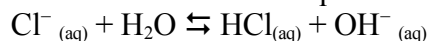
EJERCICIO 8: Calcula el pH de una disolución $3,0 \cdot 10^{-3}$ M de $Ba(OH)_2$

EJERCICIO 9: Calcula el pH de una disolución 0,10M de NH_3 . $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$

11.- PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS DISOLUCIONES DE SALES. HIDRÓLISIS.

11.1. Disolución de una sal de ácido fuerte y base fuerte.

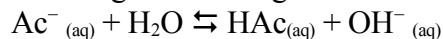
La disolución acuosa de una sal como el NaCl, que proviene de un ácido fuerte y una base fuerte, es neutra. Esto se explica fácilmente si se considera que las reacciones



tienen lugar en una extensión despreciable, ya que el ión Cl^- es una base muy débil (su ácido conjugado es muy fuerte) y el catión $Na(H_2O)_n^+$ es un ácido muy débil. En consecuencia, el pH de la disolución no se modifica por las reacciones anteriores y es el mismo que el del agua pura, es decir, 7, a 25°C.

11.2. Disolución de una sal de ácido débil y base fuerte.

Una disolución acuosa de acetato de sodio, $[\text{CH}_3\text{COONa}]$, o NaAc , sal que proviene de un ácido débil y una base fuerte, tiene un carácter básico. Como el ácido acético es débil, su base conjugada, el ión Ac^- , capta protones del agua dando lugar a iones OH^- según la reacción:



Los iones OH^- confieren a la disolución el carácter básico. Esta reacción también se denomina reacción de hidrólisis, que no es más que un tipo de reacción ácido-base de Brønsted-Lowry.

La reacción del catión $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ con el agua prácticamente no tiene lugar, por lo que no se aportan iones H_3O^+ . El efecto neto es que la disolución acuosa adquiere carácter básico.

La constante de equilibrio de la reacción del ión acetato con el agua viene dada por la expresión:

$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

donde K_b es la constante de basicidad del ión acetato, también denominada constante de hidrólisis.

La constante K_b puede evaluarse fácilmente a partir de la constante de acidez K_a del ácido conjugado AcH . Multiplicando el numerador y el denominador de la expresión anterior por $[\text{H}_3\text{O}^+]$ tendremos:

$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a} \frac{[\text{HAc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

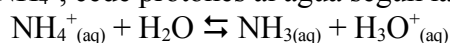
De este forma:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

EJERCICIO 10: Calcula el pH de una disolución 0,10 M de CH_3COONa .

11.3. Disolución de una sal de ácido fuerte y base débil.

Una disolución acuosa de cloruro de amonio, NH_4Cl , sal que proviene de un ácido fuerte y una base débil, tiene carácter ácido. Anteriormente se dijo que el ión cloruro, Cl^- , es una base muy débil y por lo tanto no aportaba iones OH^- a la disolución. Como el amoníaco, NH_3 , es una base débil, su ácido conjugado, el ión amonio, NH_4^+ , cede protones al agua según la reacción:



La formación de H_3O^+ explica el carácter ácido de la disolución.

La constante de equilibrio de la reacción anterior es:

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

Donde K_a es la constante de acidez del ión NH_4^+ . Dicha constante puede calcularse fácilmente a partir de la constante de disociación básica K_b de la base conjugada correspondiente, NH_3 . Multiplicando numerador y denominador de la expresión anterior por $[\text{OH}^-]$, tendremos:

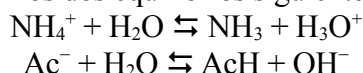
$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

EJERCICIO 11: Calcula el pH de una disolución 0,10 M de NH_4Cl .

11.4. Disolución de una sal de ácido débil y base débil.

En una disolución acuosa de una sal que proviene de un ácido débil y de una base débil, tienen lugar dos reacciones que afectan al pH. Como por ejemplo, en una disolución de acetato de amonio, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, o NH_4Ac , tienen lugar los dos equilibrios siguientes:



En este caso, el cálculo del pH de la disolución es más complejo que en los casos anteriores, ya que se han de considerar simultáneamente ambos equilibrios.

Si las constantes K_b y K_a de las reacciones anteriores son parecidas, el pH de la disolución se aproxima a 7, es decir, la disolución es prácticamente neutra.

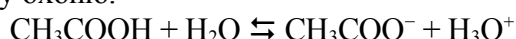
12.- DISOLUCIONES REGULADORAS O AMORTIGUADORAS.

Las disoluciones que están formadas por ácidos débiles y una de sus sales (que provenga de una base fuerte) o bases débiles y una de sus sales (que provenga de un ácido fuerte), se denominan **disoluciones reguladoras o amortiguadoras**.

Estas disoluciones presentan gran resistencia a variar la concentración de iones H_3O^+ , y por lo tanto el pH, incluso añadiendo pequeñas cantidades de ácido o de base, que sobre el agua pura modificarían varias unidades el pH de la misma.

Las disoluciones amortiguadoras tienen aplicación en procesos de análisis químico en los que se precisen condiciones constantes de pH, y gran importancia en los procesos bioquímicos de los organismos vivos. La sangre presenta un pH de 7,4 y variaciones de pH de 0,4 unidades suponen alteraciones que producirían la muerte. Otros líquidos biológicos de animales y vegetales presentan también sistemas amortiguadores de la acidez para regular las concentraciones de iones minerales y proteínas.

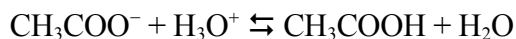
¿Cómo se produce la función amortiguadora? Consideremos un ácido débil, como el acético, disociado en sus iones acetato y oxonio.



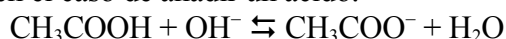
Al añadir acetato de sodio al ácido acético, el ión acetato aumenta su concentración en el equilibrio en gran proporción, ya que la sal está totalmente disociada en la disolución.



Este aumento de la concentración de ión acetato hace que se desplace el equilibrio de disociación del ácido acético hacia izquierda (principio de Le Chatelier) con el fin de hacer disminuir la concentración de ión acetato. Este hecho se conoce como efecto de ión común y es la causa de la acción amortiguadora de la disolución. Si ahora se añade una cierta cantidad de ácido, aumenta la cantidad de ión oxonio, H_3O^+ , en una proporción grande pero la existencia de ión acetato de la sal hace que unido al oxonio produzca acético molecular hasta alcanzar las nuevas concentraciones del equilibrio de disociación del ácido acético, de acuerdo con su constante K_a . Con ello disminuye la proporción de H_3O^+ y, por lo tanto, la variación del pH de la disolución es mucho menor que la que se produciría sobre el agua pura.



Si se añade una base, el ácido acético se disocia en mayor proporción neutralizándose buena parte de los iones OH^- a expensas del H_3O^+ formado, con el que se produce un efecto similar de variación menor del pH como en el caso de añadir un ácido.



12.1. Cálculo del pH de una disolución reguladora:

Calculemos el pH de una disolución reguladora formada por mezcla de un ácido débil HA de concentración c_a y su base conjugada A^- de concentración c_{sal} (que proviene de la sal NaA). Podemos reordenar la expresión para K_a de esta forma:

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

Tomando logaritmos en los dos miembros y cambiando de signo:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_e}{[\text{HA}]_e}$$

Puesto que ni el ácido ni el anión de la sal reaccionan apreciablemente con el agua, sus concentraciones en el equilibrio son prácticamente las iniciales.

$$[\text{HA}] \approx c_a \quad [\text{A}^-] \approx c_{\text{sal}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx K_a \cdot \frac{c_{\text{sal}}}{c_a}$$

de donde

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{sal}}}{c_a}$$

Para una disolución reguladora básica, por ejemplo, $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{Cl}$ la expresión es muy similar

$$\text{pOH} \approx \text{p}K_b + \log \frac{c_{\text{sal}}}{c_b}$$

de donde

$$\text{pH} \approx \text{p}K_w - \text{p}K_b - \log \frac{c_{\text{sal}}}{c_b}$$

EJERCICIO 12: ¿Cuál es el pH de una disolución 0,200M de ácido nitroso, HNO_2 , y 0,050M de nitrito de sodio? Para el HNO_2 , $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.

EJERCICIO 13: ¿Cuál es el pH de una disolución que es 0,030M en $\text{NH}_3(\text{aq})$ y 0,070M en NH_4NO_3 ?; $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ para el $\text{NH}_3(\text{aq})$.

12.2. Estudio de la acción reguladora.

La capacidad de resistir las variaciones de pH debidas a la adición de bases fuertes o de ácidos fuertes que presentan las disoluciones reguladoras se debe a que contienen protones en reserva, en forma de ácido débil, que pueden anular la acción de la base y que contienen una reserva de base, en forma de anión, que puede reaccionar con los protones añadidos por un ácido fuerte.

EJERCICIO 14: Una disolución es 0,200M en ácido acético y 0,200M en acetato de sodio. (a) ¿Cuál es su pH? ¿Qué cambio de pH se produce al añadir a 1L de esta disolución 0,050 moles (b) de HCl y (c) de NaOH? (Ignórense los cambios de volumen). (d) ¿Cuál sería el pH de añadir estas cantidades a 1L de agua destilada?

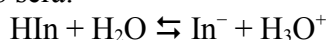
13.- INDICADORES.

Se llaman indicadores ciertas sustancias generalmente orgánicas de carácter ácido (o básico) débil, que tienen la propiedad de cambiar de color al variar el pH entre valores bien determinados. Cada indicador cambia de color en distinto intervalo de pH, pudiéndose cubrir casi toda la escala de 1 a 14.

Para que un indicador sea útil debe cambiar bruscamente de color en un intervalo pequeño de pH (dicho intervalo es de 2 a 3 unidades de pH).

El cambio de color de los indicadores es debido a la distinta coloración que ofrece la forma molecular (HIn) y la forma iónica (In⁻) del mismo. En los indicadores existe un equilibrio entre ambas formas, predominando una u otra según la concentración de los iones oxonio (H₃O⁺) que presente el sistema.

Puesto que el indicador se disocia como un ácido débil (alguno es débilmente básico), la ecuación que representa este equilibrio será:



Si por adición de ácido al sistema aumentamos la concentración de iones oxonio, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, predominando la forma molecular del indicador y, por lo tanto, presentando coloración propia de esta.

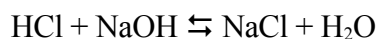
Si, por el contrario, disminuimos la concentración de iones oxonio por adición de iones hidróxido, el equilibrio anterior se desplaza hacia la derecha, predominando la forma iónica del indicador y, consecuentemente, aparecerá su coloración propia.

INDICADORES DE pH MÁS EMPLEADOS.

Indicador	Intervalo de viraje (pH)	Cambio de color de ácido a base.
Naranja de metilo	3,1 - 4,6	naranja - amarillo
Verde de bromocresol	3,8 - 5,4	amarillo - azul
Rojo de metilo	4,2 - 6,3	rojo - amarillo
Azul de bromotimol	6,0 - 7,6	amarillo - azul
Rojo de fenol	6,6 - 8,6	amarillo - rojo
Fenolftaleína	8,0 - 9,8	incoloro - rojo
Timolftaleína	9,4 - 10,6	incoloro - azul

14.- VALORACIONES ÁCIDO-BASE.

Las reacciones de neutralización son las que tienen lugar entre un ácido y una base, dando como productos el agua y la sal correspondiente:



En realidad, el proceso de neutralización consiste en la reacción entre el ión oxonio procedente del ácido y el ión hidróxido procedente de la base para dar lugar al agua, ya que la sal está completamente disociada en sus iones:

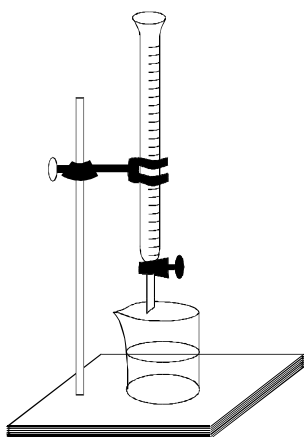


o más propiamente



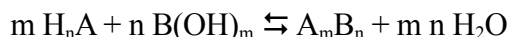
Estas reacciones son de utilidad para determinar la concentración de una disolución mediante **volumetrías de neutralización**, que se dividen en **acidimetrías** y **alcalimetrías**, según que la sustancia que se analice sea un ácido o una base.

Al final de cualquier neutralización siempre se cumple que:



Nº de H⁺ del ácido = Nº de OH⁻ de la base.

Para la reacción genérica:



$$\mathbf{M_a \cdot V_a \cdot n = M_b \cdot V_b \cdot m}$$

donde n es el nº de H⁺ del ácido y m el nº de OH⁻ de la base, fórmula de aplicación general en todos los procesos volumétricos.

El problema de una valoración consiste en determinar el **punto de equivalencia**, situación en la cual el número de protones del ácido coincide con el número de hidróxidos de la base. Para lo cual hace falta conocer el pH en el punto de equivalencia, con el fin de escoger un indicador que vire alrededor de este pH. Al punto correspondiente al cambio de color en una valoración se le denomina **punto final**, ya que es entonces cuando el indicador señala que la valoración ha terminado. La cantidad de indicador que se utiliza debe ser pequeña, porque de lo contrario se consumiría parte de la base o del ácido a valorar.

La variación de pH en la cercanía del punto de equivalencia, en algunos casos es tan brusca que puede utilizarse sin error apreciable un indicador con un intervalo de viraje que no coincida con el pH del punto de equivalencia.

En otros casos, por el contrario, la variación de pH no es tan acusada y es necesario conocer la curva de valoración, es decir, la curva que se obtiene al representar gráficamente el pH de la disolución a valorar frente al volumen de reactivo añadido, para decidir el intervalo más conveniente.

Puedes ver una valoración en la siguiente práctica:

http://www.alonsoformula.com/videoteca/video_352.htm

14.1. Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.

Consideraremos la valoración de 50 ml de una disolución de HCl 0,10M con una disolución de NaOH 0,10M. Veremos cuál es el cambio que experimenta el pH de la disolución a valorar durante la adición de la disolución de NaOH. Evidentemente esta valoración no es necesaria para determinar la concentración de HCl que ya se conoce, pero sirve de modelo para observar la variación de pH durante la valoración.

a) Cálculo del pH inicial:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,10 = 1$$

b) Cálculo del pH, antes del punto de equivalencia, después de añadir un volumen V_a de disolución de NaOH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V}\right) = -\log\left(\frac{n_o(\text{H}_3\text{O}^+) - n_a(\text{OH}^-)}{V_o(\text{H}_3\text{O}^+) + V_a(\text{OH}^-)}\right)$$

donde n(H₃O⁺) = moles de H₃O⁺ en exceso

n_o(H₃O⁺) = moles iniciales de H₃O⁺

n_a(OH⁻) = moles de OH⁻ añadidos

V = volumen total de disolución

V_o(H₃O⁺) = volumen inicial de HCl

V_a(OH⁻) = volumen añadido de disolución NaOH

c) Cálculo del pH en el punto de equivalencia: Cuando se llevan añadidos 50 ml de disolución de NaOH, los moles de ácido y los moles de base añadidos son iguales, por lo que se alcanzó el punto de equivalencia. En este momento se tiene una disolución de NaCl en agua

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(10^{-7}) = 7$$

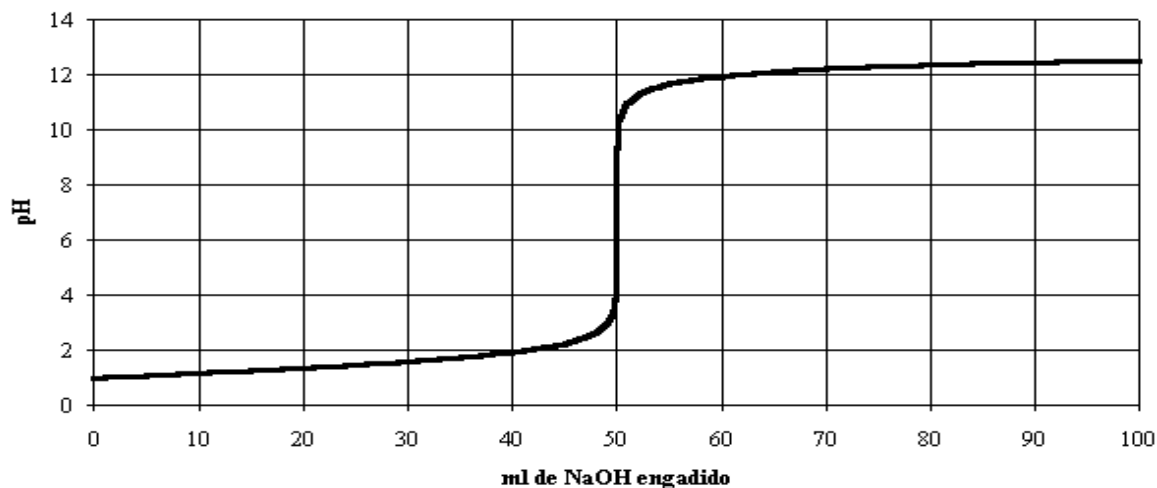
d) Cálculo del pH después del punto de equivalencia:

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{n(\text{OH}^-)}{V}\right) = 14 + \log\left(\frac{n_a(\text{OH}^-) - n_o(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_o(\text{H}_3\text{O}^+) + V_a(\text{OH}^-)}\right)$$

Volumen en ml de NaOH añadido	pH
0,0	1,00
10,0	1,18
25,0	1,48
40,0	1,95
49,0	3,00
49,9	4,00
49,99	5,00
50,00	7,00
50,01	9,00
50,1	10,00
51,0	11,00
60,0	11,96
75,0	12,30
100,0	12,52

Como puede verse hay un gran cambio de pH en las cercanías del punto de equivalencia, que se aprecia mejor en la gráfica:

Curva de valoración dun ácido forte cunha base forte



El cambio brusco de pH en las cercanías del punto de equivalencia permite utilizar para detectarlo cualquier indicador que vire entre $\text{pH}=3$ y $\text{pH}=10$; como por ejemplo, fenolftaleína, azul de bromotimol o naranja de metilo. Por lo tanto, la no coincidencia del punto final con el punto de equivalencia no supone en este caso un error apreciable.