

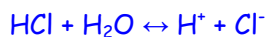


TEMA VI: ACIDOS Y BASES

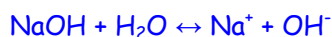
1.- Teorías de ácidos y Bases

1.1.- Teoría de Arrhenius:

Acido: Sustancia que en disolución acuosa se disocia dando H^+ .



Base: Sustancia que en disolución acuosa se disocia dando OH^- .



Según esta teoría, únicamente pueden ser ácidos los ácidos clásicos (HCl , HNO_3 , H_3PO_4 ,...) y bases los hidróxidos metálicos, principalmente de alcalinos y alcalinotérreos ($NaOH$, KOH ,...).

En la actualidad se considera que el agua se une al ión H^+ para dar H_3O^+ (ión hidronio), así que en muchas reacciones encontraremos los protones H^+ unidos al agua.

1.2.- Teoría de Brönsted-Lorry:

Acido: Es toda sustancia capaz de ceder protones.

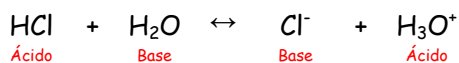
Base: Es toda sustancia capaz de captar protones.

Esta teoría amplía el concepto de Arrhenius haciéndolo extensivo a disoluciones no acuosas.

Si una sustancia acepta un protón, es porque otra lo cede, por lo tanto no puede haber reacciones de ácido o de base por separado, sino de ácido-base ó reacciones de transferencia de protones. Cuando un ácido pierde un protón, se transforma en su base conjugada, y cuando una base acepta un protón se transforma en su ácido conjugado.



En muchos casos, el concepto de ácido o de base para una sustancia es relativo, dependiendo de la sustancia con que reaccione. Las sustancias que pueden actuar unas veces como ácidos y otras como base, se llaman anfóteras o anfipróticas. Como por ejemplo el agua.



**Ejemplos:**

a) Indicar las bases conjugadas de los siguientes ácidos:

HCl	H ₂ O	NH ₄ ⁺	CH ₃ -COOH	H ₂ SO ₄	HS ⁻
Cl ⁻	OH ⁻	NH ₃	CH ₃ -COO ⁻	HSO ₄ ⁻	S ²⁻

b) Indicar los ácidos conjugados de las siguientes Bases:

NH ₃	H ₂ O	CO ₃ ²⁻	OH ⁻	SO ₄ ²⁻	HS ⁻
NH ₄ ⁺	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	CH ₃ -COO ⁻	HSO ₄ ⁻ ó H ₂ SO ₄	H ₂ S

2.- Fuerza Relativa de ácidos y Bases

Como hemos visto, el concepto de ácido y base es relativo, por tanto, puede ocurrir que una sustancia actúe como ácido fuerte frente a otra, y en cambio lo haga como ácido débil frente a otra tercera. Por ello, hay que tomar una sustancia como referencia que va a ser el agua.

De esta forma, ácidos o bases fuertes van a ser los que se disocian totalmente en disolución acuosa:

- **Ácidos fuertes son:** HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBr, HI, HClO₄, HIO₄, H₃O⁺
- **Bases fuertes son:** Hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y OH⁻.

Cuanto más disociado esté un ácido o una base, tanto más fuerte será, y cuanto más fuerte sea un ácido, tanto más débil será su base conjugada y viceversa.

Podemos medir la fuerza de un ácido o una base mediante el valor de la constante de equilibrio en su reacción con el agua.

Supongamos la disociación de un ácido débil: **HA + H₂O ↔ H₃O⁺ + A⁻**

En este equilibrio: $K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$

Como en disoluciones acuosas diluidas, la concentración del agua, permanece prácticamente constante, $[H_2O] = Cte$, la podemos incluir en la constante de equilibrio, de forma que:

$$K_c \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

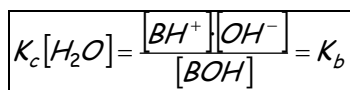
K_a es la **constante de ionización del ácido** y cuando mayor sea K_a , más fuerte será el ácido.

Si actuamos de forma análoga para una base: **BOH + H₂O ↔ BH⁺ + OH⁻**

$$\text{Aquí } K_c = \frac{[BH^+][OH^-]}{[BOH][H_2O]}$$



Como estamos en una disolución acuosa $[H_2O] = Cte$, la incluimos en la constante de equilibrio:

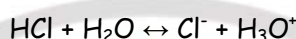


Cte. de ionización	Tipo de ácidos o bases
$K > 55,5$	Fuertes
$55,5 > K > 10^{-4}$	Moderados
$10^{-4} > K > 10^{-10}$	Débiles
$10^{-10} > K > 1,8 \cdot 10^{-16}$	Muy débiles
$1,8 \cdot 10^{-16} > K$	Extraordinariamente débiles

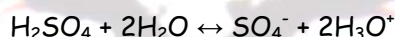
K_b es la *constante de ionización de la Base* y cuanto mayor sea K_b , más fuerte será la base.

3.- Ácidos monoproticos y poliproticos:

Se llaman **ácidos monoproticos** a los ácidos que solo tienen un átomo de hidrógeno, de forma que en disolución desprenden un protón. Un mol de ácido en disolución produce un mol de H_3O^+ .

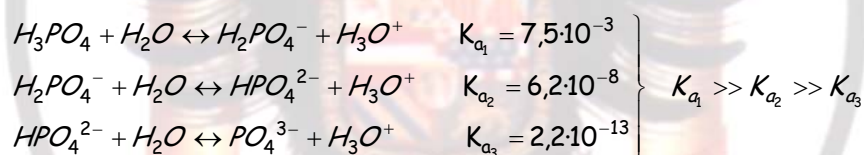


Se llaman **ácidos biproticos** a los ácidos que en disolución acuosa producen 2 moles de H_3O^+ .



En general se llaman ácidos poliproticos a los ácidos que contienen más de un electrón.

Los ácidos poliproticos no ceden todos sus protones de una vez, sino que lo hacen de forma escalonada, y cada vez con más dificultad. Veamos el caso del ácido ortofosfórico:



Por tanto en un ácido poliprotico, basta con tener en cuenta la primera disociación, ya que las cantidades disociadas en las disociaciones siguientes son despreciables frente a la obtenida en la primera.

4.- Grado de ionización o disociación:

Como hemos visto, un ácido está más o menos ionizado, dependiendo de su fortaleza. Se define *grado de ionización* a la fracción del ácido ionizado:

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles ionizados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles totales}}$$

Si tenemos el siguiente equilibrio: $AH \leftrightarrow A^- + H^+$

	AH	A ⁻	H ⁺
Moles Iniciales	C	0	0
Moles en Equilibrio	C(1-α)	Cα	Cα

La constante de ionización será:



$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

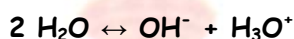
De donde $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$ que es conocida como **Ley de Dilución de Ostwald**

Si queremos calcular el grado de ionización, conocido el valor de K_a :

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot C \cdot K_a}}{2C}$$

5.- Producto iónico del Agua.

El agua pura no es un conductor, aunque si conduce la electricidad en muy poca cantidad, para que esto ocurra se supone que el agua estará algo dissociada de la siguiente forma:



En este equilibrio: $K_c = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$ de donde como $[\text{H}_2\text{O}] = Cte$

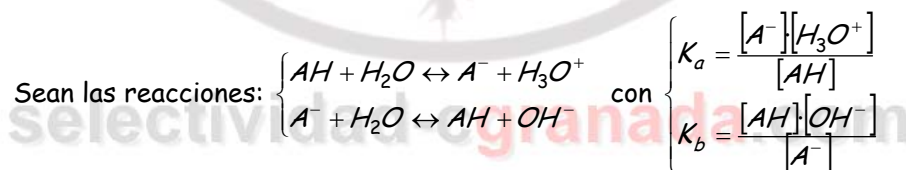
$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_w$$

La constante K_w se llama constante de ionización del agua ó producto iónico del agua y su valor solo depende de la temperatura. A 25°C su valor es de $K_w = 10^{-14}$.

Por tanto en cualquier disolución neutra se cumple: $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

- En **disolución ácida** se cumple: $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- En **disolución básica** se cumple: $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

A partir del producto iónico del agua, podemos relacionar las constantes K_a y K_b de un ácido y de su base conjugada respectivamente.



Si multiplicamos K_a y K_b :

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

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

Tenemos que: $10^{-14} = K_a \cdot K_b$ Si utilizamos la notación logarítmica: $\log(10^{-14}) = \log(K_a \cdot K_b)$

Operando:

$$-14 = \log(K_a) + \log(K_b)$$



Si llamamos
$$\begin{cases} pK_a = -\log K_a \\ pK_b = -\log K_b \end{cases}$$

Entonces

$$-14 = -PK_a - PK_b \text{ ó lo que es lo mismo: } 14 = PK_a + PK_b.$$

Hemos encontrado una relación entre las constantes de ionización:

$$PK_a = 14 - PK_b$$

6.- Concepto de pH

Se llama pH de una disolución al logaritmo de la concentración de iones hidronio cambiado de signo.

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \rightarrow \quad 10^{-pH} = [H_3O^+]$$

El valor del pH está comprendido entre los valores : $1 \leq pH \leq 14$.

$$\text{Si } \begin{cases} pH = 7 & \text{Neutro} \\ pH < 7 & \text{Acido} \\ pH > 7 & \text{Basico} \end{cases}$$

De forma análoga: $pOH = -\log[OH^-]$

$$pH + pOH = 14$$

Ejemplo: Calcular el pH, el pOH y el grado de disociación de una disolución de ácido etanóico 0,1M sabiendo que $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

La reacción de transferencia de electrones es: $CH_3-COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3-COO^- + H_3O^+$

Tenemos que:

	CH_3COOH	CH_3-COO^-	H_3O^+
Moles Iniciales	C	0	0
Moles en Equilibrio	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

$$K_a = \frac{[CH_3-COO^-][H_3O^+]}{[CH_3-COOH]} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Despejando: $C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$ y de aquí: $\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4C \cdot K_a}}{2C} = 1,22 \cdot 10^{-2}$

$$[H_3O^+] = C \cdot \alpha = 1,22 \cdot 10^{-3} M \rightarrow pH = 2,91 \text{ y } pOH = 14 - pH = 11,09$$

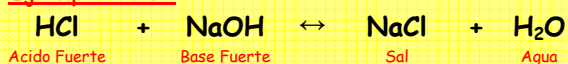
!!OJO!! Todo esto que hemos visto es para *disoluciones diluidas*, pero para disoluciones concentradas puede ocurrir lo siguiente: si $[H_3O^+] = 10 \text{ mol/l} \rightarrow pH = -1$ y $pOH = 15$.

7.- Hidrólisis

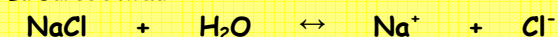
Tenemos hidrólisis cuando en una disolución acuosa de una sal neutra, de un ácido o de una base, alguno de sus iones reacciona con el agua. Las constantes de estos equilibrios reciben el nombre de *constante de hidrólisis* K_h . Existen 4 casos de hidrólisis:

**7.1.- Tipos de Hidrólisis:****7.1.1 Sal de ácido Fuerte y Base fuerte:**

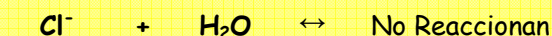
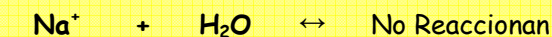
Ninguno de los iones de la sal reacciona con el agua porque proceden de ácido y base fuerte, por tanto la disolución resultante es **neutra**.

Ejemplo 7.1.1:

La Sal se Ioniza



Los Iones Reaccionan



NO REACCIONAN. Disolución NEUTRA

Otros ejemplos son: KI, NaNO₃, K₂SO₄,.....

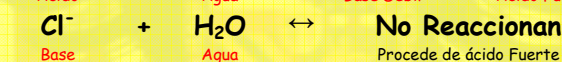
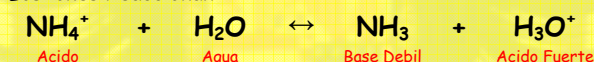
7.1.2.- Sal de ácido fuerte y Base débil: Solo reacciona el ión de la base, por tanto la disolución resultante es **ácida**. La constante de hidrólisis aquí será: $K_h = K_a = \frac{K_w}{K_b}$

Ejemplo:

La sal se ioniza



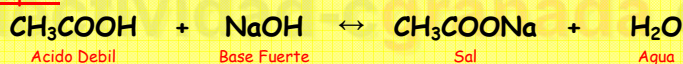
Los iones Reaccionan



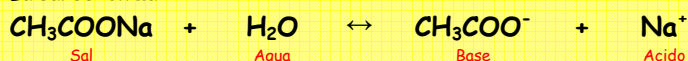
Disolución ACIDA.

Otros ejemplos son: NH₄NO₃

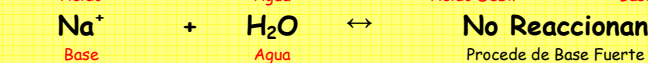
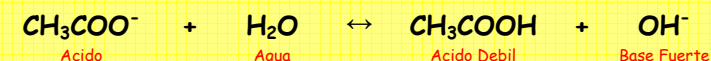
7.1.3.- Sal de ácido débil y base fuerte: Solo reacciona el ión del ácido, por tanto la disolución resultante será **básica**. La constante de hidrólisis en este caso es: $K_h = K_b = \frac{K_w}{K_a}$

Ejemplo:

La sal se ioniza



Los iones Reaccionan

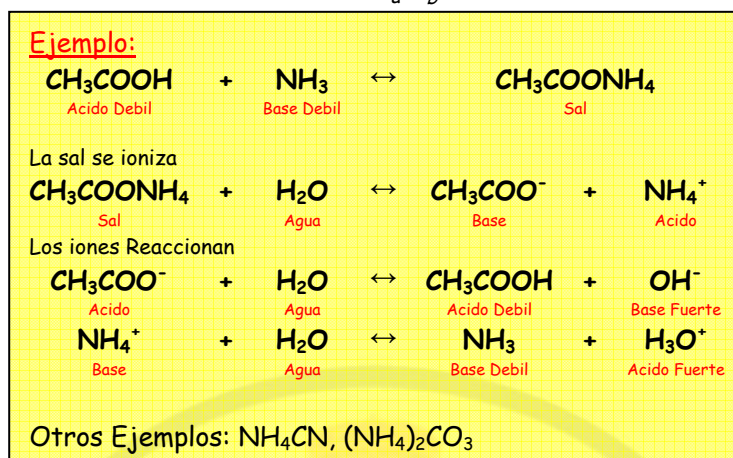


Disolución BASICA.

Otros ejemplos son: KCN, Na₂CO₃



7.1.4.- Sal de ácido débil y base débil: Reaccionan el ión del ácido y el de la base. La disolución resultante puede ser ácida, básica o neutra dependiendo de las constantes de cada ión. En este caso la constante de hidrólisis será: $K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$



En Resumen podemos decir que:

Tipo de Sal	Ejemplos	Hidrólisis	Carácter de la Disolución
Acido Fuerte + Base Fuerte	NaCl, KI, NaNO ₃ , KCl, NaClO ₄ ,	No hay	Netura
Acido débil + Base fuerte	CH ₃ -COONa, Na ₂ CO ₃ , KCN, Na ₂ S..	Anión	Basica
Acido fuerte + Base Débil	NH ₄ , NH ₄ NO ₃ , NH ₄ I,.....	Catión	Ácida
Adido Débil + Base Débil	CH ₃ -COONH ₄ , NH ₄ CN, (NH ₄) ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ S	Anión y Catión	Ligeramente ácida o ligeramente básica

Ejemplo: Calcular el pH de una disolución 0,5M de KCN, sabiendo que K_a del HCN es $7,1 \cdot 10^{-10}$.

La reacción que tenemos es:



Sabemos que la sal se disocia completamente:

	KCN	K ⁺	CN ⁻
Moles Iniciales	0,5	0	0
Moles Finales	0	0,5	0,5

Reacciona el Anión, porque proviene de ácido débil. $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$

	CN ⁻	HCN	OH ⁻
Moles Iniciales	0,5	0	0
Moles Equilibrio	0,5-x	X	X

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{10^{-14}}{7,1 \cdot 10^{-10}} = \frac{x^2}{0,5-x} = 1,4 \cdot 10^{-4} \rightarrow x = 2,6 \cdot 10^{-3}$$

De aquí, $[\text{OH}^-] = 2,6 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{pOH} = 2,59 \rightarrow \text{pH} = 14 - 2,59 = 11,41 \rightarrow$ Básico



7.2.- Grado de Hidrólisis y pH:

Grado de hidrólisis, α , es la fracción de moles de sal hidrolizados, es decir, la relación entre el número de moles que se hidrolizan y el número total de moles de sal.

Consideremos a continuación, el grado de hidrólisis de una sal de concentración C en cada uno de los casos posibles, así como la manera de calcular el pH de la disolución correspondiente: (En los cálculos, como para ácidos y bases débiles $K_h \ll 10^{-6}$, aproximamos $(1-\alpha) \approx 1$)

Tipo de Sal	Sal de Acido Débil + Base Fuerte	Sal de Acido Fuerte + Base débil	Sal de Acido débil + base débil
Disociación de la sal	$BA \rightarrow B^+ + A^-$	$BA \rightarrow B^+ + A^-$	$BA \rightarrow B^+ + A^-$
Reacción de Hidrólisis	$A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^-$	$B^+ + 2H_2O \leftrightarrow BOH + H_3O^+$	$B^+ + A^- \leftrightarrow HA + BOH$
Constante de Hidrólisis	$K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a}$	$K_h = \frac{[BOH] \cdot [H_3O^+]}{[B^+]} = \frac{K_w}{K_b}$	$K_h = \frac{[HA] \cdot [BOH]}{[B^+] \cdot [A^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$
Grado de Hidrólisis	$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$	$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$	$\alpha = \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}}$ $\alpha \approx \sqrt{K_h}$ si $K_h \ll 1$
pH	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$	$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C$	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C$ $\begin{cases} < 7 \text{ si } K_a > K_b \\ pH = 7 \text{ si } K_a = K_b \\ > 7 \text{ si } K_a < K_b \end{cases}$
Tipo de Disolución	BASICA	ACIDA	NO SABEMOS

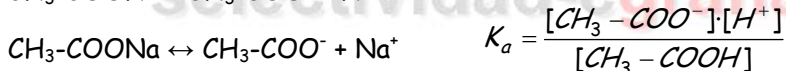
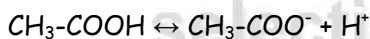
8.- Disoluciones Amortiguadoras

Se llaman disoluciones amortiguadoras, tampón, reguladoras o buffer a unas disoluciones formadas por un ácido débil y una sal derivada de él, o por una base débil y una sal derivada de ella.

En este tipo de disoluciones no intervienen los ácidos o bases fuertes.

Estas disoluciones tienen la propiedad de modificar muy poco su pH cuando se le añaden ciertas cantidades de ácido o de base.

Supongamos una disolución reguladora de un ácido, por ejemplo:



Aplicando la constante de equilibrio de la disociación del ácido:

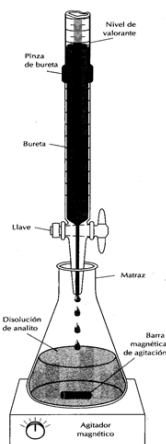
$$K_a = \frac{[AcNa] \cdot [H^+]}{[AcH]} \rightarrow [H^+] = K_a \frac{[AcH]}{[Sal]} \rightarrow \boxed{pH = pK_a + \log \frac{[sal]}{[Acido]}}$$

Procediendo de igual forma para cualquier disolución reguladora de base:

$$K_a = \frac{[AcNa] \cdot [H^+]}{[AcH]} \rightarrow [OH^-] = K_b \frac{[Base]}{[Sal]} \rightarrow \boxed{pH = 14 - pK_b + \log \frac{[sal]}{[Base]}}$$



9.- Neutralización:



Cuando una base y un ácido se ponen en contacto, las propiedades características de una y de otro se anulan. A este fenómeno se le conoce con el nombre de **neutralización** del ácido y de la base.

En una neutralización, tiene lugar una formación de Agua a partir de los iones H_3O^+ y OH^- .

Paralelamente a la formación de agua, se produce una sal que generalmente queda disociada en sus iones.

La capacidad de neutralización de un ácido o de una base será entonces función del número de protones que pueda ceder, caso del ácido, o número de protones que pueda aceptar, caso de la base.

- **Equivalente gramo de un ácido**, es la cantidad de dicho ácido que puede ceder un mol de protones.
- **Equivalente gramo de una base**, es la cantidad de dicha base que puede aceptar un mol de protones.

Los ácidos y las bases, reaccionan equivalente a equivalente, es decir, por cada equivalente de ácido se neutraliza un equivalente de base y viceversa.

En el momento que haya el mismo número de equivalentes de ácido que de base en la disolución, diremos que esta es neutra, y estaremos en el punto de equivalencia. En este punto el pH de la disolución puede ser ácido básico o neutro según la fortaleza de ácido y base. Véase tabla.

Neutralización	pH
Acido Fuerte + Base Fuerte	=7
Acido Fuerte + Base Débil	<7
Acido Débil + Base Fuerte	>7
Acido Débil + Base Débil	?

Puesto que los volúmenes de ácido y base, y la normalidad de uno de ellos son conocidos, podemos calcular fácilmente la normalidad desconocida mediante:

$$V_{ac} \cdot N_{ac} = V_{ba} \cdot N_{ba}$$

Ejemplo: Una muestra de ácido benzoico $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, pesa 1,84 gr. Se neutraliza con 20 ml de una disolución de NaOH. ¿Cuál será la normalidad de ésta última?

$$\text{Calculamos el número de equivalentes de ácido: } n^{\circ} eq = \frac{\text{masa}}{p_{eq}} = \frac{\text{masa}}{\frac{p_m}{\text{val}}} = \frac{1,84 \text{ g}}{\frac{121 \text{ g}}{1}} = 0,015 eq$$

Como la reacción es equivalente a equivalente, $n^{\circ} eq_{\text{-Base}} = N_b \cdot V_b$

$$\text{De donde: } N_b = \frac{N_a \cdot V_a}{V_b} = \frac{0,015}{0,020} = 0,76 N$$

10.- Indicadores ACIDO-BASE:

Los indicadores son sustancias que cambian de color dentro de un pequeño intervalo de pH. Se trata de ácidos o bases débiles, orgánicos, cuyo equilibrio de disociación queda desplazado hacia la izquierda o hacia la derecha dependiendo de la concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y que presentan distinto color en su forma ácida o básica.



El cambio de color (viraje del indicador) se produce dentro de un intervalo conocido, de esta forma puede conocerse el pH de una disolución de forma aproximada y así poder calcular el punto de equivalencia (neutralización).

Indicador	Intervalo de pH	Cambio de Color
Naranja de metilo	3,1 – 4,4	Rojo a amarillo
Azul de Bromofenol	3,0 – 4,6	Amarillo a azul

11.- Ácidos y bases de Lewis:

Según Lewis:

- ✓ **Base:** Sustancia portadora de un átomo capaz de ceder un par solitario de electrones.
- ✓ **Acido:** Sustancia portadora de un orbital atómico o molecular vacío que pueda aceptar un par de electrones.

Ejemplo: ¿Cuántos cc. de disolución de HCl al 40% de riqueza y de 1,2g/cc de densidad hacen falta para preparar 5l de disolución 0,1 N de dicho ácido?. Una vez preparada dicha disolución, se toman 150 cc. Y se valoran con disolución de NaOH 0,4N, gastándose 38,5 cc de esta última. ¿Cuál será la verdadera concentración de la disolución de HCl?.

Como $N = \frac{n^{\circ} eq}{Vol} = 0,1N$ entonces: $n^{\circ} eq = 5 / 0,1N = 0,5eq$

Si multiplicamos por el peso molecular de HCl, obtenemos la masa de HCl:

$$m_{HCl} = 0,5eq \cdot 36,5 = 18,25gr$$

Como conocemos la densidad, podemos calcular el volumen de esta masa:

$$V = m / d = \frac{18,25g}{1,2g/cm^3} = 15,2cm^3$$

Utilizando el dato de la riqueza, un 40%, obtenemos:

$$\frac{100cm^3}{x} = \frac{1cm^3}{15,2cm^3} \quad \rightarrow \quad x = 38 cm^3 \text{ de HCl}$$

Necesitamos 38 cm³ de disolución de HCl para preparar la disolución 0,1 N.

Para la valoración:

$$150cm^3 \cdot N = 38,5cm^3 \cdot 0,4N$$

De donde:

$$N = \frac{38,5cm^3 \cdot 0,4N}{140cm^3} = 0,101N$$