

## **8.- REACCIONES ACIDO-BASE.**

<b>8.1.- <u>Introducción.</u></b> .....	<b>200</b>
<b>8.2.- <u>Concepto ácido-base según Arrhenius.</u></b> .....	<b>201</b>
<b>8.3.- <u>Teoría de Brönsted-Lowry.</u></b> .....	<b>203</b>
<b>8.4.- <u>Definición ácido-base según Lewis.</u></b> .....	<b>206</b>
<b>8.5.- <u>Autoionización del agua. Escala pH.</u></b> .....	<b>208</b>
<b>8.6.- <u>Cálculo del pH de disoluciones ácidas y básicas.</u></b> .....	<b>209</b>
8.6.1.- Ácidos y bases fuertes. ....	209
8.6.2.- Ácidos y bases débiles. ....	209
<b>8.7.- <u>Hidrólisis.</u></b> .....	<b>209</b>
8.7.1.- Sales de ácido fuerte y base fuerte. ....	210
8.7.2.- Sales de ácido fuerte y base débil. ....	210
8.7.3.- Sales de base fuerte y ácido débil. ....	212
8.7.4.- Sales de ácido débil y base débil. ....	214
<b>8.8.- <u>Indicadores.</u></b> .....	<b>215</b>
<b>8.9.- <u>Volumetrías ácido-base.</u></b> .....	<b>216</b>
8.9.1.- Valoración ácido fuerte-base fuerte. ....	217
8.9.2.- Valoración ácido débil-base fuerte. ....	218
8.9.3.- Valoración base débil-ácido fuerte. ....	219
<b>8.10.- <u>Disoluciones amortiguadoras.</u></b> .....	<b>219</b>
<b>8.11.- <u>Problemas y cuestiones.</u></b> .....	<b>222</b>

## 8.1.- Introducción.

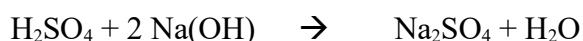
Hay tres tipos fundamentales de reacciones químicas en función de su mecanismo de reacción:

- Ácido – base: tiene lugar una transferencia de protones.
- Redox: tiene lugar una transferencia de electrones.
- Precipitación: se forma un compuesto insoluble que precipita en estado sólido.

En este tema, vamos a estudiar las reacciones ácido-base y en los dos siguientes, las Redox y las de precipitación.

Los ácidos y las bases son familias de compuestos químicos. Todos los ácidos, al igual que las bases, poseen un similar comportamiento químico.

Los ácidos tienen un sabor característico agrio, enrojecen el papel de tornasol, son capaces de disolver el mármol y reaccionan fácilmente con las bases obteniéndose la sal correspondiente. Por ejemplo:



también los ácidos reaccionan con los óxidos de los metales (los llamados óxidos básicos), dando asimismo, la sal correspondiente, por ejemplo:



y reaccionan con muchos metales, disolviéndolos y desprendiendo hidrógeno; por ejemplo:



Por su parte, las bases o álcalis (del árabe “al kali” que significa cenizas vegetales), tienen un sabor amargo, una sensación jabonosa al tacto, colorean de azul el papel de tornasol y reaccionan con los ácidos para formar las sales correspondientes.

Este comportamiento químico similar tanto en los ácidos como en las bases, se debe a razones derivadas de la estructura química de sus moléculas.

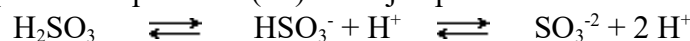
Vamos a ver en primer lugar cómo ha ido evolucionando el concepto de ácido y de base a lo largo de la historia.



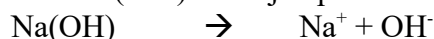
## 8.2.- Concepto de ácido - base según Arrhenius.

El concepto de ácido y base que, hoy en día sigue prevaleciendo con algunas mejoras, fue propuesto por Svante Arrhenius en 1884 como parte de otra teoría, también propuesta por él: la teoría de la ionización.

- Ácido: Es cualquier sustancia que en disolución acuosa es capaz de dar protones ( $H^+$ ). Por ejemplo:

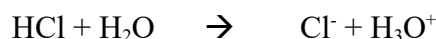


- Base: Es cualquier sustancia que en disolución acuosa es capaz de dar iones oxidrilo ( $OH^-$ ). Por ejemplo:

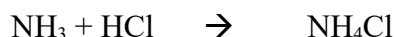


Fue la primera teoría que sugirió la causa de las propiedades comunes de los ácidos y las bases, (la producción de  $H^+$  para los ácidos y  $OH^-$  para las bases) lo que conduce a identificar reacciones ácido - base por ser estos iones los causantes de las mismas. Sin embargo surgieron algunas dificultades:

- En disolución acuosa, el ion  $H^+$  no existe ya que al tener un radio pequeño y no poseer electrones, se solvata con mucha facilidad:

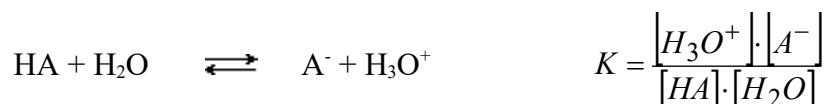


- Existen sustancias que no poseen grupos  $OH^-$  y son capaces de comportarse como las bases. Por ejemplo:



el  $NH_3$  reacciona con los ácidos para dar una sal.

A pesar de todo, la teoría de Arrhenius permite dar una explicación satisfactoria de la fuerza de un ácido, por ejemplo en la reacción:



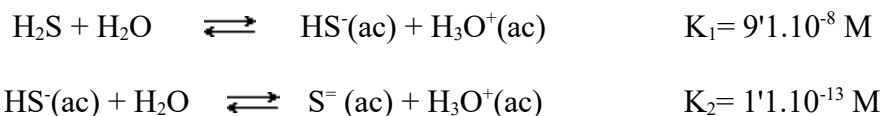
pero, el agua al ser el disolvente de una disolución acuosa diluida, está en exceso, siendo su concentración prácticamente constante, entonces se define una nueva constante de equilibrio llamada constante de acidez ( $K_a$ ) como:

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

donde  $K_a$  es la constante de disociación de un ácido.

Un ácido fuerte será aquel que ceda muchos protones ( $H^+$ ), por lo tanto, a mayor  $K_a$ , el ácido será más fuerte.

Los ácidos polipróticos poseen varias constantes de ionización, tantas como protones puedan ceder en disociaciones sucesivas, siendo cada vez más pequeñas. Por ejemplo:



De forma similar, la disociación de una base será:



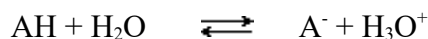
a mayor  $K_b$ , la base será más fuerte.

Con frecuencia se utiliza, en lugar de  $K_a$  y  $K_b$ , las constantes  $pK_a$  y  $pK_b$ , que se definen en una escala logarítmica decimal de la siguiente manera:

$$pK_a = -\log K_a \quad \text{y} \quad pK_b = -\log K_b$$

y al ser  $pK_a$  inversamente proporcional a  $K_a$ , también lo es la fuerza relativa del ácido. Lo mismo ocurre con las bases.

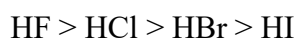
Existen ácidos y bases que se disocian totalmente. En este caso, la teoría de Arrhenius no da una explicación clara de su fuerza, ya que si:



cuando se alcance el equilibrio, la concentración de AH será igual a cero, ya que la reacción está totalmente desplazada, luego:

$$\text{si } [AH] = 0 \quad \text{entonces} \quad K_a = \infty$$

En líneas generales los hidrácidos son ácidos más fuertes que los oxoácidos, debido a que en los hidrácidos, la polaridad del enlace es muy grande y dicho enlace es más atacable, por lo que el protón se libera con mayor facilidad:



en cuanto a los oxoácidos, a medida que tienen más número de oxígenos, la unión X-O es más fuerte y la unión O-H es más débil, por lo que aumenta la fuerza del ácido, ya que el hidrógeno se puede desprender con mayor facilidad.

Un procedimiento que nos permite, de forma aproximada, determinar la fuerza de un oxoácido es la llamada “Fuerza relativa de ácido”, o FRA. Consiste en restar al número de átomos de oxígeno el de los hidrógenos y establecer la siguiente relación:

F.R.A.	Fuerza del ácido	Ejemplos
3	Ácido muy fuerte	HClO <sub>4</sub>
2	Ácido fuerte	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	Ácido débil	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
0	Ácido muy débil	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>

evidentemente, es una forma aproximada de comparar fuerzas relativas de unos ácidos con otros, pero no me permite saber cuál es más fuerte si el cálculo anterior es el mismo. Desde luego, la mejor forma de comparar la fuerza de los ácidos (o de las bases) es a través sus constantes de acidez (o de basicidad).

### 8.3.- Teoría de Brønsted - Lowry.

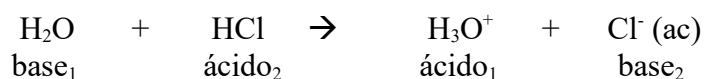
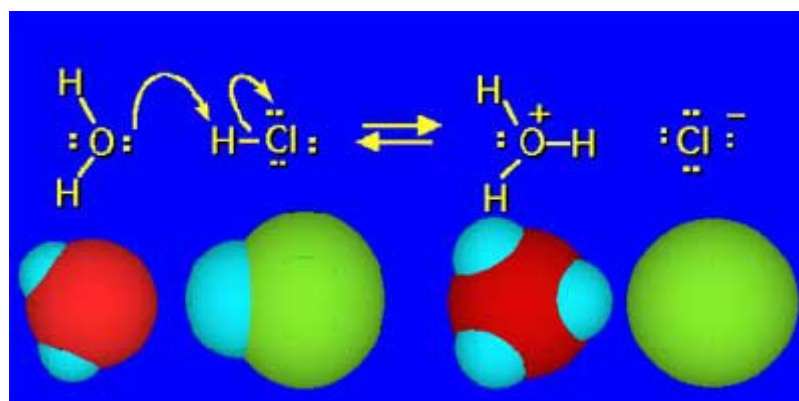


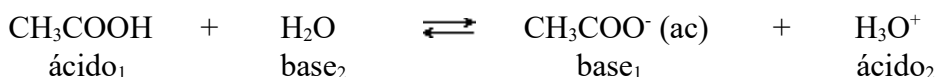
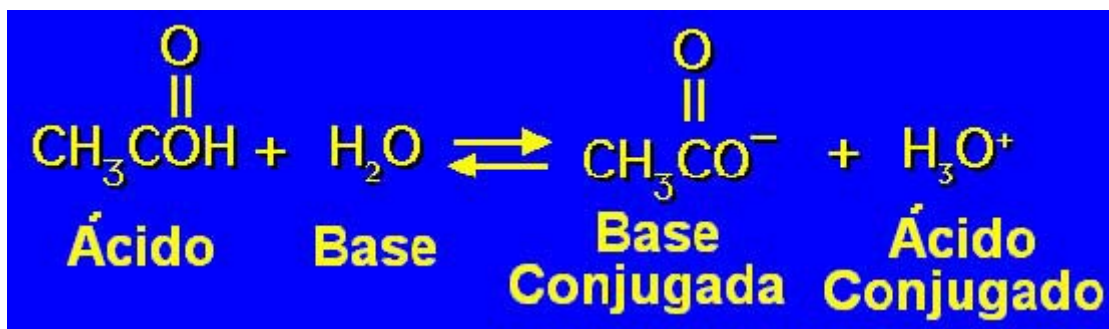
La teoría de Arrhenius sólo servía para ácidos y para bases en solución acuosa. En 1923, de forma independiente y casi simultánea, N. Brønsted (a la izquierda) y T. M. Lowry (a la derecha) elaboraron un concepto más amplio, que puede resumirse de la siguiente manera:



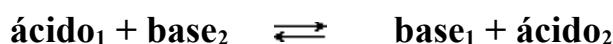
- Ácido: Sustancia que tiende a dar protones a otra.
- Base: Sustancia que tiende a aceptar protones cedidos por un ácido.

Por ejemplo:



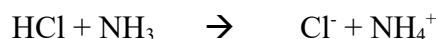


Esta teoría plantea que cuando una sustancia pierde un protón, se está comportando como un ácido, pero una vez se ha desprendido de él, como las reacciones son de equilibrio, podría volver a cogerlo por lo que se transforma en una base, la base conjugada del ácido. De manera similar, una base acepta protones, pero una vez lo ha captado, puede desprenderse de él, transformándose en un ácido, su ácido conjugado:



el ácido<sub>1</sub> y la base<sub>1</sub> forman lo que se denomina un par ácido - base conjugado, (al igual que el ácido<sub>2</sub> y la base<sub>2</sub>).

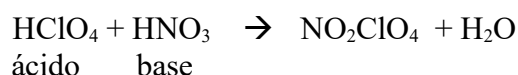
Según esta definición, en la reacción:



el amoníaco es una base ya que tiende a aceptar los protones cedidos por un ácido.

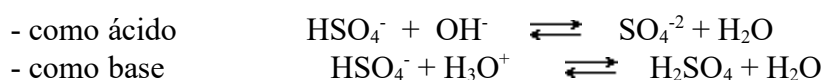
Estructuralmente una sustancia es un ácido en potencia si posee átomos de hidrógeno; mientras que, una sustancia es una base en potencia si posee algún átomo con un par o más de electrones no enlazantes, en los que el protón queda unido mediante un enlace covalente coordinado o dativo.

La principal ventaja de esta teoría es que permite ordenar de mayor a menor la fuerza de los ácidos. Toda sustancia capaz de ceder protones a otra, será un ácido más fuerte que ésta. Según la citada teoría, una sustancia actuará como ácido frente a otra de menor acidez y como base frente a otra de mayor acidez, es decir, que hasta un ácido puede actuar como base; por ejemplo:

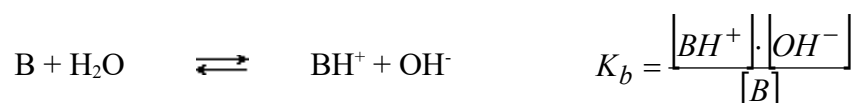
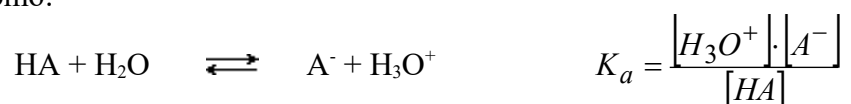


el ácido perclórico libera un protón por lo que se comporta como ácido, mientras que el ácido nítrico aquí actúa como base ya que lo capta. Por lo tanto, una sustancia actuará como base frente a cualquier otra sustancia que sea un ácido más fuerte que él, (en este caso, el ácido perclórico es más fuerte que el ácido nítrico).

Se denominan sustancias anfóteras o anfipróticas a aquellas que pueden actuar como ácido o como base según el medio en el que se encuentren. Este es el caso del agua o del ion bisulfato entre otros:



De forma análoga a la teoría de Arrhenius, también se definen las constantes de acidez y basicidad como:



que permiten ordenarlos según su fuerza relativa respecto al agua.

A continuación te mostramos dos tablas con las constantes de acidez y basicidad de los ácidos y las bases más comunes:

Para los ácidos:

Fuerza	Ácido	Base conjugada	$K_a$	$pK_a$
<b>ácidos fuertes</b> $K_a > 55,55$	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	-
	HCl, HBr, HI	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	-	-
	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	-
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	55'55	- 1'74
<b>ácidos semifuertes</b> $55,55 > K_a > 10^{-4}$	HIO <sub>3</sub>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1'9.10 <sup>-1</sup>	0'72
	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1'7.10 <sup>-2</sup>	1'77
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1'2.10 <sup>-2</sup>	1'92
	HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1'0.10 <sup>-2</sup>	2'00
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7'5.10 <sup>-3</sup>	2'12
	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	1'8.10 <sup>-4</sup>	3'74
<b>ácidos débiles</b> $10^{-4} > K_a > 10^{-10}$	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1'8.10 <sup>-5</sup>	4'74
	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4'3.10 <sup>-7</sup>	6'37
	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	9'1.10 <sup>-8</sup>	7'04
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6'2.10 <sup>-8</sup>	7'21
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	5'6.10 <sup>-10</sup>	9'25
	HCN	CN <sup>-</sup>	4'9.10 <sup>-10</sup>	9'31
<b>ácidos muy débiles</b> $K_a < 10^{-10}$	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6'0.10 <sup>-11</sup>	10'22
	HIO	IO <sup>-</sup>	1'0.10 <sup>-11</sup>	11'00
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4'8.10 <sup>-13</sup>	12'32
	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	1'0.10 <sup>-13</sup>	13'00
	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	1'8.10 <sup>-16</sup>	15'74

y para las bases:

Fuerza	Base	Ácido conjugado	K <sub>b</sub>	pK <sub>b</sub>
<b>Bases fuertes</b>	Li(OH), K(OH)	Li <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	-	-
	Na(OH)	Na <sup>+</sup>	-	-
	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca <sup>+2</sup>	-	-
	Ba(OH) <sub>2</sub>	Ba <sup>+2</sup>	-	-
<b>Bases débiles</b>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1'7. 10 <sup>-4</sup>	3'77
	CN <sup>-</sup>	HCN	2'0. 10 <sup>-5</sup>	4'69
	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1'8. 10 <sup>-5</sup>	4'75
	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	9'0. 10 <sup>-7</sup>	6'05
<b>Bases muy débiles</b>	NH <sub>2</sub> OH	NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	1'0. 10 <sup>-9</sup>	9'00
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3'8. 10 <sup>-10</sup>	9'42

de las dos tablas anteriores se puede observar fácilmente que a medida que un ácido es más fuerte, su base conjugada será más débil y viceversa, si un ácido es muy débil, su base conjugada será muy fuerte.

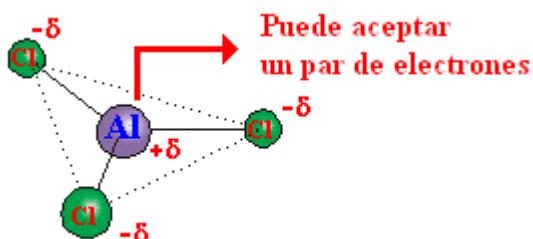
La teoría de Brønsted - Lowry también tiene sus limitaciones, ya que hay sustancias con un comportamiento típicamente ácido y que no poseen átomos de hidrógeno.

#### 8.4.- Definición de Lewis.

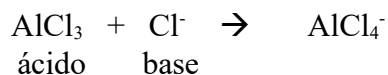
También en 1923, G. N. Lewis da una definición más amplia de ácido y de base:

- Ácido: Sustancia electrónicamente deficiente, capaz de aceptar un par de electrones.
- Base: Sustancia capaz de ceder un par de electrones.

Vamos a ver un ejemplo: el tricloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>). Su estructura de Lewis será:

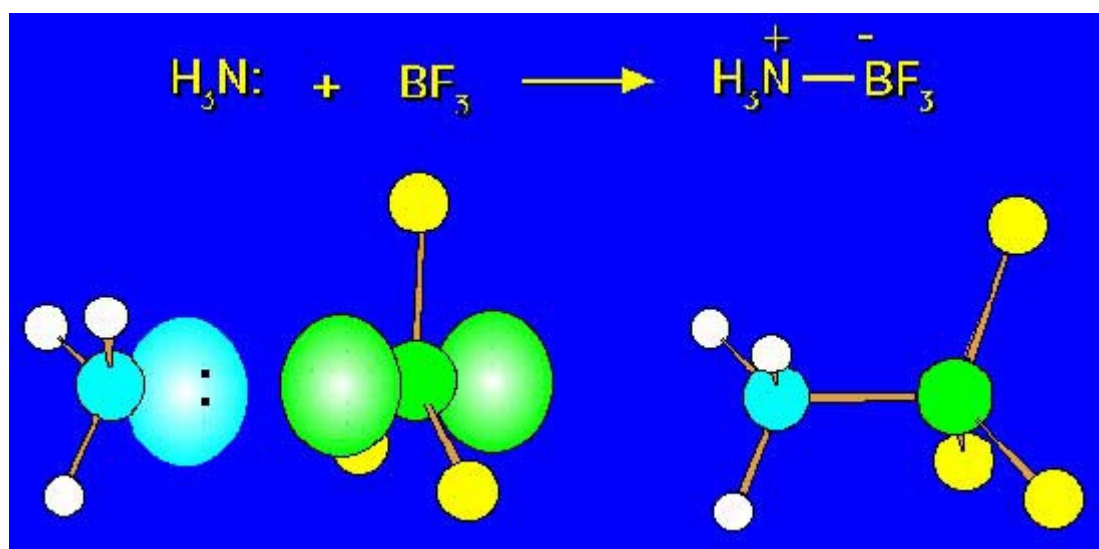


el Aluminio es deficitario en electrones, sólo tiene 6 de electrones a su alrededor, 3 suyos y otros tres compartidos por sendos átomos de cloro, por tanto, el átomo de Aluminio dispone de un orbital vacío que puede albergar electrones, por lo que actuará como un ácido de Lewis, por ejemplo:

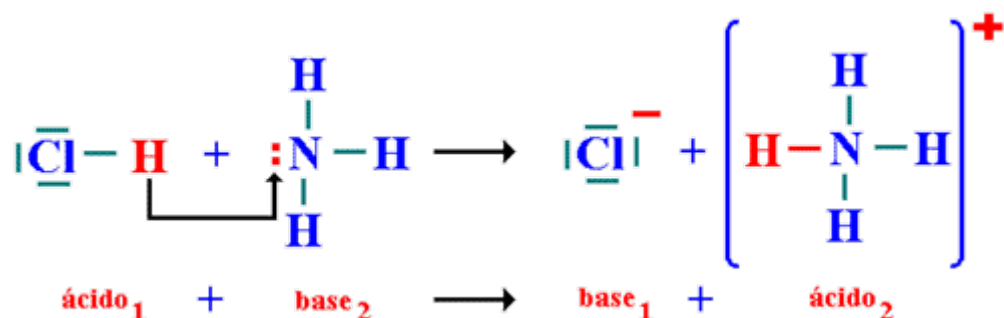




Lo mismo le ocurre al trifluoruro de boro, ya que también es deficitario en electrones, tal y como se muestra en el siguiente gráfico:



Las reacciones ácido - base según la teoría de Brønsted - Lowry, también pueden explicarse con la teoría de Lewis, por ejemplo:

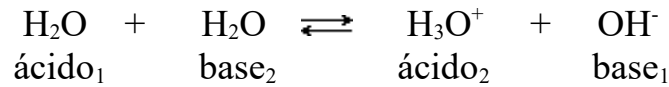


está claro que las bases de Brønsted - Lowry reaccionan dando electrones a un protón, luego coinciden con la definición de base de Lewis; sin embargo, un ácido de Brønsted - Lowry necesita de un protón para transferirlo a otra molécula, mientras que la definición de Lewis no lo requiere.

Pero como nosotros estamos más interesados en las disoluciones acuosas en donde las reacciones ácido - base implican la transferencia del protón, las definiciones de Brønsted - Lowry nos serán de mayor utilidad.

## 8.5.- Autoionización del agua. Escala de pH.

Según Brønsted-Lowry hay sustancias que actúan como bases y otras como ácidos, y esto depende de con quién actúen. Por ejemplo:



esta autoionización del agua es pequeña pero medible. Si escribimos la ley de equilibrio:

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

considerando la  $[\text{H}_2\text{O}]$  como constante, resulta:

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

que es la constante de autoionización del agua, que a 25°C toma el valor de:

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

En una disolución, se pueden dar las siguientes situaciones:

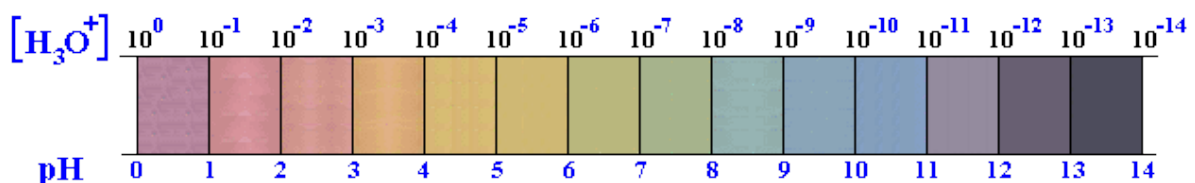
- si  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ , es decir  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$  disolución ácida.
- si  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  disolución neutra.
- si  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ , es decir  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$  disolución básica.

Sin embargo, para expresar la acidez o basicidad de una disolución, es más cómodo utilizar un parámetro llamado pH, que se define como:

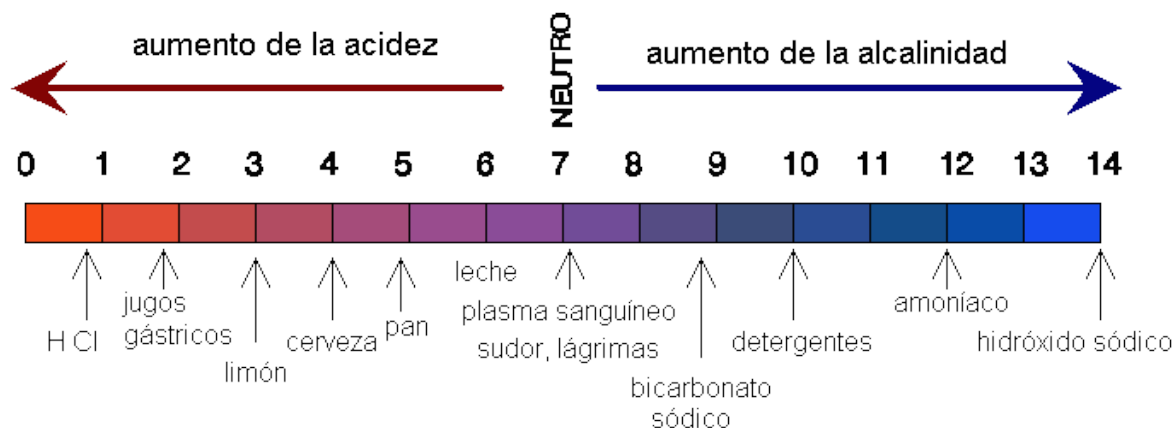
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

entonces:

- Para disoluciones neutras  $\text{pH} = 7$
- Para disoluciones ácidas  $\text{pH} < 7$
- Para disoluciones básicas  $\text{pH} > 7$



En este esquema te mostramos el pH aproximado de algunas disoluciones de sustancias comunes:



También se puede definir el pOH como:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$

y, a 25 ° C, se debe cumplir la relación:

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

Cuando se trata de disoluciones acuosas de ácidos, la contribución de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  del agua, en general, es despreciable, siempre que la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  debida al ácido sea mayor o igual a  $10^{-6}$  M.

Es importante saber que existe una relación entre la constante de acidez de un ácido ( $K_a$ ) y la constante de basicidad ( $K_b$ ) de su base conjugada:

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

ecuación que demostraremos en el punto 8.7 cuando tratemos el problema de la hidrólisis de sales. De momento puedes limitarte a comprobar la veracidad de ésta ecuación con los datos de las constantes que te dimos en el punto 8.3.

## 8.6.- Cálculo del pH de disoluciones ácidas y básicas.

### 8.6.1.- Ácidos y bases fuertes.

Los ácidos y bases fuertes se disocian completamente, por lo tanto, al final de la disolución no quedará nada del ácido (o de la base) y de acuerdo con la estequiometría de la reacción es fácil calcular la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  (o de  $\text{OH}^-$ ) y a partir de ahí su pH.

### 8.6.2.- Ácidos y bases débiles.

Si el ácido o la base son débiles, el problema se reduce a calcular la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  (o de  $\text{OH}^-$ ) teniendo en cuenta que se trata de un equilibrio que viene determinado por su constante de acidez ( $K_a$ ) o de basicidad ( $K_b$ ).

## 8.7.- Hidrólisis.

La hidrólisis es una reacción ácido-base que se produce al disolver determinadas sales en agua. La reacción tiene lugar entre uno de los iones de la sal y el agua y, hay que tener en cuenta que se trata de una reacción de equilibrio. Sólo pueden dar hidrólisis los siguientes iones:

- a) Los aniones, (carga negativa), procedentes de los ácidos débiles ( $K_a$  pequeñas).
- b) Los cationes, (carga positiva), procedentes de las bases débiles ( $K_b$  pequeñas).

Cabe distinguir cuatro casos:

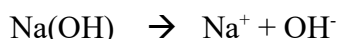
### 8.7.1.- Sales de ácido fuerte y base fuerte.

Estas sales no se hidrolizan. Todas las sales se disocian completamente en sus iones (ya que son compuestos iónicos), pero en el caso de las sales de ácido fuerte y base fuerte, estos iones no reaccionan con el agua. Por ejemplo:



al ser un ácido fuerte, esta reacción también estará muy desplazada, por lo tanto la reacción inversa, es decir, la del anión con el agua para volver a dar el ácido, no se podrá dar (y ésta sería la reacción de hidrólisis).

Para el otro ion de la sal ( $\text{Na}^+$ ), al proceder de una base fuerte, le ocurrirá lo mismo:



esta reacción está totalmente desplazada a la derecha, por lo que la reacción inversa, la del catión con el agua para volver a dar el hidróxido sódico, nunca se dará.

Otro ejemplo de este tipo de sales es:



el cloruro magnésico proviene del ácido clorhídrico, que es un ácido fuerte, y del hidróxido magnésico, que es una base fuerte, por lo que ni el catión magnesio  $\text{Mg}^{+2}$ , ni el anión cloruro  $\text{Cl}^-$ , se hidrolizarán.

Al disolver este tipo de sales en agua, el pH resultante es igual a 7, ya que al producirse ni un exceso de protones ni de iones hidroxilo, el pH será el del agua.

**8.7.2.- Sales de ácido fuerte y base débil.**

En este caso, el anión no se hidrolizará ya que proviene de un ácido fuerte, pero si se hidrolizará el catión ya que proviene de una base débil.

Darán lugar a soluciones acuosas ácidas puesto que el catión reacciona con el agua para dar protones.

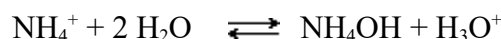
Vamos a ver un ejemplo con la sal de cloruro amónico ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ):



el anión no reaccionará con el agua al provenir de un ácido fuerte:



el catión al provenir de una base débil reacciona con el agua de la siguiente manera (y ésta es la reacción de hidrólisis):



la constante de esta reacción de hidrólisis será:

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

si multiplicamos y dividimos por  $[\text{OH}^-]$  resulta:

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

por otra parte:

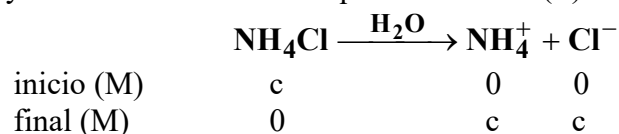


luego:

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

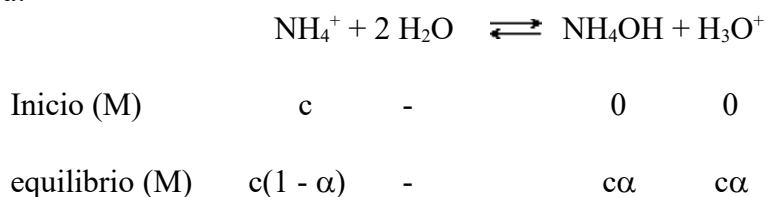
esta ecuación nos permite calcular la constante de hidrólisis conociendo  $K_w$  y la constante de disociación de la base débil ( $K_b$ ).

Es fácil calcular la concentración de protones si se conoce la concentración de la sal en disolución ( $c$ ) y la fracción de dicha sal que se hidroliza ( $\alpha$ ). Vamos a verlo con un ejemplo:



ya que la reacción está totalmente desplazada.

Como el catión proviene de una base débil se hidrolizará según la siguiente ecuación química:



sustituyendo en la constante de hidrólisis resulta:

$$K_h = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c \cdot (1 - \alpha)}$$

si  $K_h < 10^{-4}$ , entonces  $\alpha$  se puede despreciar frente a 1 y resulta que:

$$K_h = c \cdot \alpha^2$$

de donde:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha = c \cdot \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{K_h \cdot c}$$

y una vez determinado la concentración de protones, ya podemos calcular el pH que dejará la disolución de dicha sal (y el pOH).

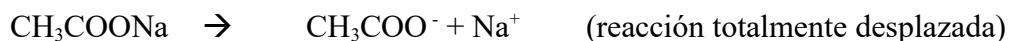
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

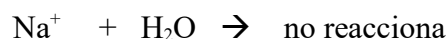
recordemos que en la hidrólisis de sales de ácido fuerte – base débil, la disolución resultante debe ser ácida, por lo que el pH calculado debe ser inferior a 7.

**8.7.3.- Sales de base fuerte y ácido débil.**

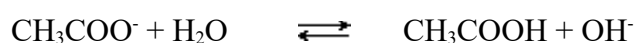
En este caso es el anión procedente del ácido el que reacciona con el agua hidrolizándose y dará lugar a disoluciones básicas porque el anión al reaccionar con el agua producirá aniones  $\text{OH}^-$  como veremos en el siguiente ejemplo:



como el catión proviene de una base fuerte no se hidrolizará:



pero el anión al provenir de un ácido débil si reaccionará con el agua según la siguiente reacción de hidrólisis:

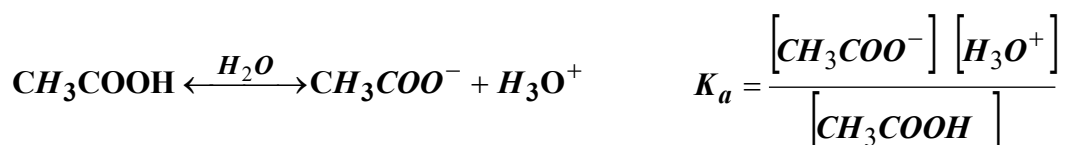


$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

multiplicando y dividiendo por  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  resulta:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}}$$

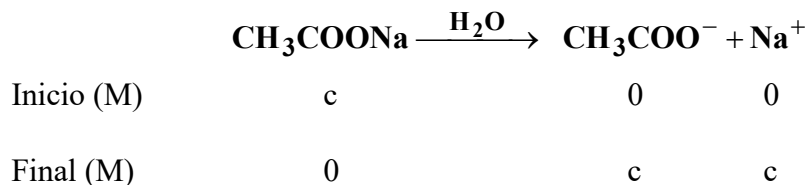
por otra parte:



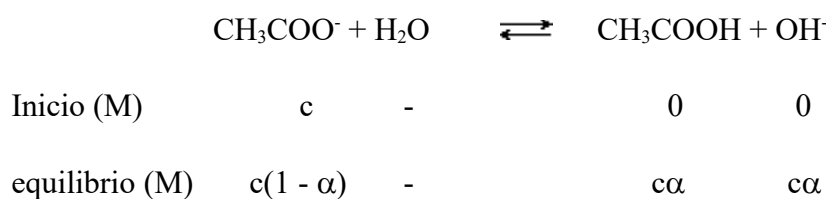
luego:

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

de la misma forma que en el caso anterior, para calcular el pH de la disolución de una sal de este tipo:



ya que la reacción está totalmente desplazada. Como el anión proviene de un ácido débil se hidrolizará según la siguiente ecuación química:



sustituyendo en la constante de hidrólisis resulta:  $K_h = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c \cdot (1 - \alpha)}$

si  $K_h < 10^{-4}$ , entonces  $\alpha$  se puede despreciar frente a 1 y resulta que:

$$K_h = c \cdot \alpha^2$$

de donde:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \quad \rightarrow \quad [\text{OH}^-] = c\alpha = c \cdot \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{K_h \cdot c}$$

y una vez determinado la concentración de iones hidroxilo, ya podemos calcular el pOH, y a partir de él, el pH que dejará la disolución de dicha sal.

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

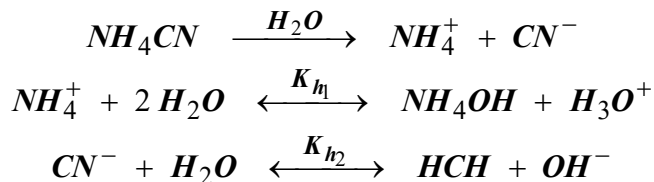
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

recordemos que en la hidrólisis de sales de ácido débil – base fuerte, la disolución resultante debe ser básica, por lo que el pH calculado debe ser superior a 7.



### 8.7.4.- Salas de ácido débil y base débil.

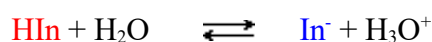
Tanto el anión como el catión se hidrolizan, por lo tanto, el carácter ácido o básico de la disolución resultante dependerá de cuál de las dos reacciones de hidrólisis tenga lugar con mayor extensión, (mayor  $K_h$ ). Vamos a ver un ejemplo:



en este caso, dado que  $K_a < K_b$  se cumplirá que  $K_{h1} < K_{h2}$  (puesto que son inversamente proporcionales a las constantes  $K_a$  y  $K_b$  respectivamente), luego la disolución tendrá un pH básico.

### 8.8.- Indicadores.

Los indicadores son compuestos orgánicos de carácter ácido o básico débil y que tienen la propiedad de cambiar de color según el pH, es decir, que la forma ionizada tiene distinto color a la forma no ionizada, por ejemplo:



donde  $HIn$  e  $In^-$  poseen distinta coloración. Dicho cambio de coloración se produce en un intervalo de pH definido y relativamente estrecho.

Si se añade  $OH^-$  el equilibrio se desplaza hacia la derecha y se verá el color de la forma  $In^-$ , en caso contrario, si se añaden protones, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y se verá el color de la forma  $HIn$ . Este cambio de color tendrá lugar a un determinado pH según el tipo de indicador utilizado.

Del equilibrio anterior se obtiene:

$$K_a = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]}$$

pero, en el instante de viraje o de cambio de color del indicador, ambas formas coloreadas coexisten, siendo sus concentraciones iguales:

$$[In^-] = [HIn]$$

sustituyendo y simplificando de la  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]} \rightarrow K_a = [H_3O^+] \rightarrow pK_a = pH$$

es decir, el pH de viraje del indicador es igual a la  $pK_a$  de éste.

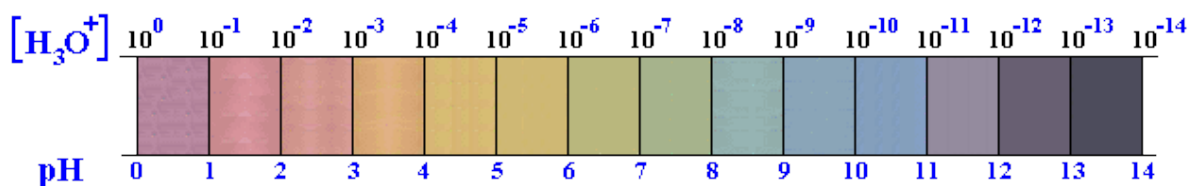
Ahora bien, si en la disolución hay 10 veces más de concentración de un ion que del otro (por lo menos), el ojo humano apreciará el color de la especie que exista en mayor cantidad, por lo tanto es fácil demostrar que el indicador tendrá un intervalo de cambio viraje de:

$$pH = pK_a \pm 1$$

Hay una gran gama de indicadores ácido-base que cambian de color entre pH 0 y 14. Aquí te presentamos algunos de ellos con los intervalos de viraje y el cambio de coloración:



Si se quiere conocer de forma aproximada el pH de una disolución, se utiliza el indicador universal, que es una mezcla en volúmenes iguales de rojo de metilo, timolftaleína, fenolftaleína,  $\alpha$ -naltolftaleína y azul de bromotimol, que da un color rojo a pH = 4 pasando a violeta para pH = 11.



## 8.9.- Volumetrías ácido-base.

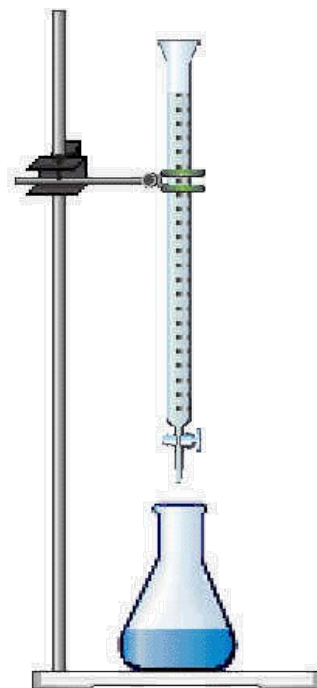
Muchas veces, necesitaremos calcular la concentración de una disolución. Si la disolución es ácida o básica, un método muy utilizado es la volumetría (medición de volúmenes). Se denomina:

- Alcalimetría: Valoración de una disolución básica mediante una disolución ácida de concentración conocida.
- Acidimetría: Valoración de una disolución ácida mediante una disolución básica de concentración conocida.

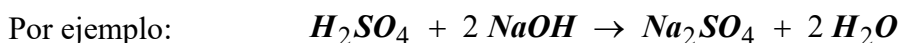
El material a utilizar es siempre el mismo:

- a) Vaso matraz erlenmeyer.
- b) Una bureta.
- c) Un indicador adecuado.

Se pueden presentar varios casos:



### 8.9.1.- Valoración ácido fuerte - base fuerte.



la sal formada se ioniza y ni el catión ni el anión se hidrolizan (ya que provienen de un ácido fuerte y una base fuerte).

Supongamos que tenemos 1 mol de ácido sulfúrico en disolución. Como por cada mol de ácido sulfúrico se forma un mol de sal, el punto de equivalencia se alcanzará cuando se haya añadido la suficiente sosa como para formar ese mol de sal (por estequiometría sabemos que serían 2 moles de NaOH).

El hecho de que las relaciones molares no sean siempre 1:1, (en este caso es 1:2), llevó a introducir el concepto de equivalente para utilizarlo en lugar de mol y así los ácidos y las bases reaccionan siempre equivalente a equivalente. En este caso:

$$\text{Peso equivalente del ácido} = \frac{M_r}{n^\circ H^+ \text{ que se disocian}} = \frac{98}{2} = 49$$

$$\text{Peso equivalente de la base} = \frac{M_r}{n^\circ OH^- \text{ que se disocian}} = \frac{40}{1} = 40$$

También se define otra forma de calcular la concentración que es la normalidad (N):

$$N = \frac{n^\circ \text{ equivalentes}}{\text{litros de disolución}}$$

Luego el punto de equivalencia es aquel en el que se han añadido una cantidad de equivalentes de base igual a los del ácido que tenemos.

El pH de equivalencia, si la valoración es de un ácido fuerte con una base fuerte, será de 7, luego habrá que buscar un indicador que cambie de color alrededor de estos pHs neutros.

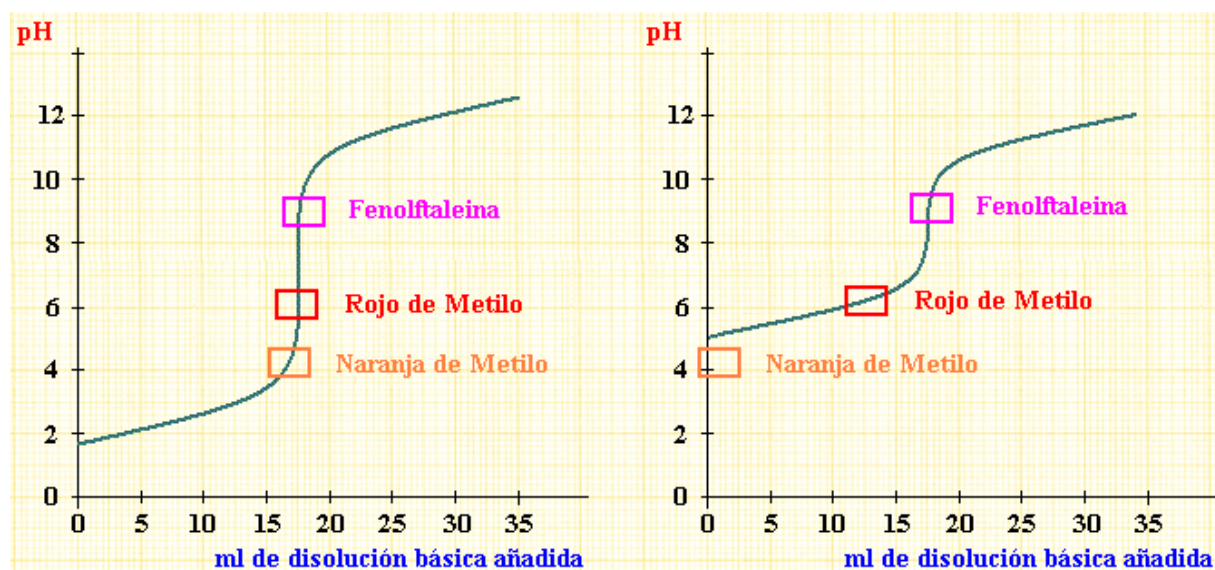
El proceso a seguir es el siguiente: tenemos en un vaso de precipitados una disolución ácida de concentración perfectamente conocida y le añadimos unas gotas de indicador. Luego, gota a gota, mediante una bureta, vamos añadiendo la base cuya concentración queremos conocer. Al principio la base añadida reaccionará con el ácido y desaparecerá formando la sal. Como el ácido también irá desapareciendo, el pH irá aumentando. Cuando nos acerquemos al punto de equivalencia y ya no quede ácido en la disolución, la siguiente gota de base hará que el indicador cambie de color ya que el pH subirá considerablemente y sabremos que hemos llegado a ese punto de equivalencia. En ese momento, medimos el volumen de base que hemos añadido y aplicando la ecuación:

$$n^{\circ} \text{ equivalentes ácido} = n^{\circ} \text{ equivalentes base}$$

$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b$$

podremos calcular  $N_b$  que es lo único que desconocemos.

Es importante saber elegir el indicador adecuado para cada volumetría y para ello es conveniente construirse una curva de valoración que nos da el pH en función del volumen de base añadido:



en la primera gráfica los tres indicadores serían válidos, pero en la segunda, el naranja de metilo y el rojo de metilo no se podrían utilizar ya que cambian de color a pHs lejos del punto de equivalencia (que se encuentra en el punto de inflexión de la curva de valoración).

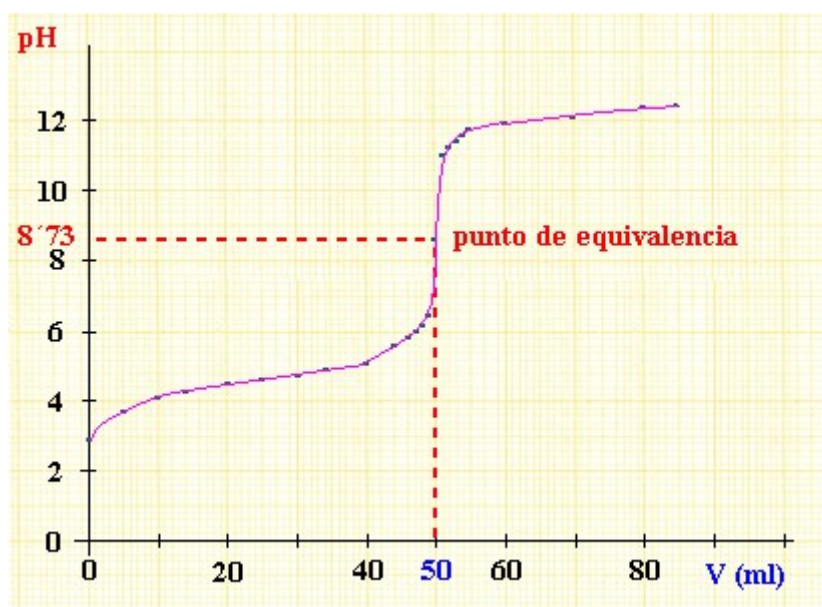
### 8.9.2.- Valoración ácido débil - base fuerte.

Se forma la sal de un ácido débil y base fuerte, cuyo anión sufre hidrólisis y por lo tanto el pH final de equivalencia será básico, es decir,  $\text{pH} > 7$ . Hay que utilizar un indicador de la zona básica.

Un ejemplo de este tipo de valoraciones puede ser el propuesto en el ejercicio 455 de este tema. En él se pretende valorar 50 ml de ácido acético 0'1 M con hidróxido sódico también 0'1 M. Los datos del pH resultante de la disolución, a medida que se va añadiendo volumen de sosa, son:

Vol Na(OH) ml	pH	Vol Na(OH) ml	pH	Vol Na(OH) ml	pH
0	2'88	40	5'36	52	11'29
5	3'80	45	5'71	53	11'46
10	4'15	46	5'82	54	11'57
15	4'39	47	5'95	55	11'68
20	4'58	48	6'13	60	11'96
25	4'76	49	6'44	65	12'11
30	4'93	50	8'73	70	12'22
35	5'12	51	11'0	75	12'30

y si representamos estos datos en papel milimetrado:



se observa que, en torno al punto de equivalencia, que evidentemente se produce cuando se ha añadido 50 ml de hidróxido sódico (ya que las concentraciones del ácido acético y de la sosa son iguales), los saltos de pH son mucho más bruscos, y que el pH de neutralización es de 8'73, que obviamente es un pH básico, luego el indicador adecuado a elegir para esta valoración debe virar en la zona básica, por ejemplo la fenolftaleína.

### 8.9.3.- Valoración base débil - ácido fuerte.

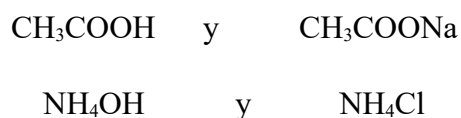
Se forma la sal de un ácido fuerte y una base débil cuyo catión sufre hidrólisis y por lo tanto el pH final de equivalencia será ácido, es decir,  $\text{pH} < 7$ . Hay que utilizar un indicador que cambie de color en la zona ácida como puede ser el naranja de metilo.

### 8.10.- Disoluciones amortiguadoras.

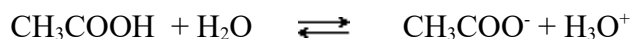
Algunas reacciones, de tipo bioquímico especialmente, requieren medios en los que el pH no varíe.

Las disoluciones amortiguadoras, también llamadas tampón, cumplen este fin, mantienen el pH constante al añadirles pequeñas cantidades de ácido o de base.

Estas soluciones son siempre de un ácido débil y su sal con una base fuerte o viceversa, es decir de una base débil y su sal con un ácido fuerte. Por ejemplo:



Para ver cómo actúa una disolución amortiguadora, vamos a fijarnos en el primer ejemplo, donde se produce el siguiente equilibrio:



que es el responsable de la regulación del pH, siempre que sean grandes las concentraciones del ácido acético y de su base conjugada frente a la cantidad de ácido o de base añadidos.

Si añadimos una pequeña cantidad de ácido, aumentamos la concentración de protones  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, consumiéndose algo de iones  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , que se combinan con los protones en exceso, con lo que en la nueva situación de equilibrio apenas ha variado la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y por lo tanto el pH.

De forma análoga, si añadimos una pequeña cantidad de base, se combina con los protones y disminuye su concentración. Entonces el equilibrio se desplaza hacia la derecha, consumiéndose algo de ácido acético, con lo que se restituyen los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y se mantiene casi constante su concentración.

Vamos a comprobar como funciona una disolución tampón resolviendo el siguiente ejercicio:

Calcular la variación de pH que se produce al añadir 1 ml. de HCl 1 M a un litro de:

a) agua pura.

b) una disolución tampón de ácido acético 0'5 M y acetato sódico 0'5 M.

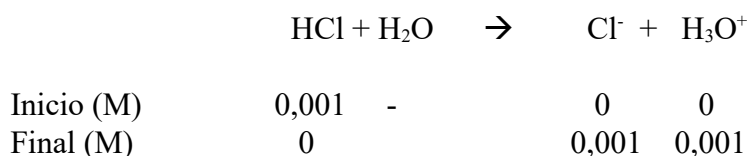
DATO:  $K_a = 1'85 \cdot 10^{-5}$

a) al añadir 1 ml. de HCl 0'1 M a un litro de agua, la nueva concentración de HCl será:

$$\text{moles} = M \cdot V = 1 \cdot 0'001 = 0'001 \text{ moles de HCl}$$

$$M = n/V = 0'001/(1+0'001) \approx 0'001 \text{ M de HCl}$$

como el ácido clorhídrico, al ser un ácido fuerte, se disocia completamente:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0'001 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}(0'001) = 3$$

y como el pH original del agua es de 7, podemos decir que el pH de la disolución resultante ha descendido en 4 unidades.

b) Para la disolución reguladora, tenemos:

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

- antes de añadir el HCl:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0'5 \text{ M} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0'5 \text{ M}$$

ya que al ser grande la concentración de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , apenas estará disociado el ácido acético, mucho menos que en agua pura por el efecto del ion común. Por lo tanto, sustituyendo en la constante de acidez:

$$K_a = 1'85 \cdot 10^{-5} = \frac{0'5 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{0'5}$$

luego:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1'85 \cdot 10^{-5} \quad ; \quad \text{pH} = 4'733$$

- después de añadir el HCl: como 1 cc. de HCl 1 M contiene 0'001 moles de HCl (ácido fuerte), éste reacciona con 0'001 moles de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (base fuerte) para formar 0'001 moles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido débil), y por lo tanto, aproximando el volumen total que es de 1'001 litros a 1 litro:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0'499 \text{ M} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0'501 \text{ M}$$

y sustituyendo en la constante de acidez:

$$K_a = 1'85 \cdot 10^{-5} = \frac{0'499 \cdot [H_3O^+]}{0'501}$$

luego:

$$[H_3O^+] = 1'857 \cdot 10^{-5} \quad ; \quad \text{pH} = 4'731$$

vemos que el pH, ahora solamente ha variado en 2 milésimas, es decir, que prácticamente se ha mantenido constante.