

EQUILIBRIOS DE TRANSFERENCIA DE PROTONES

1. *Características de ácidos y bases. Evolución histórica de teorías sobre ácidos y bases.*
 - 1.1. *Características de ácidos y bases.*
 - 1.2. *Primeras teorías sobre ácidos y bases.*
 - 1.3. *Teoría de Arrhenius.*
 - 1.4. *Teoría de Brønsted y Lowry.*
2. *Estudio de ácidos y bases según Brønsted y Lowry.*
 - 2.1. *Ácidos y bases conjugados.*
 - 2.2. *Sustancias anfóteras.*
 - 2.3. *Fuerza relativa de ácidos y bases. Constante de disociación.*
 - 2.4. *Ácidos polipróticos.*
3. *Equilibrio iónico del agua. Concepto de pH.*
 - 3.1. *Equilibrio iónico del agua.*
 - 3.2. *Concepto de pH.*
4. *Indicadores.*
 - 4.1. *Zona de viraje de un indicador.*
5. *Hidrólisis de sales.*
 - 5.1. *Sales de ácido fuerte-base fuerte.*
 - 5.2. *Sales de ácido fuerte-base débil.*
 - 5.3. *Sales de ácido débil-base fuerte.*
 - 5.4. *Sales de ácido débil-base débil.*
6. *Valoraciones ácido-base.*
 - 6.1. *Curvas de valoración.*
7. *Disoluciones reguladoras.*
 - 7.1. *Definición.*
 - 7.2. *Funcionamiento.*

1. CARACTERÍSTICAS DE ÁCIDOS Y BASES. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LAS TEORÍAS ÁCIDO-BASE

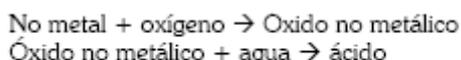
1.1 CARACTERÍSTICAS DE ÁCIDOS Y BASES

ÁCIDOS	BASES
Tienen sabor agrio	Tienen sabor amargo (cáustico)
Corrosivos para la piel	Untuosos al tacto, corrosivos para la piel
Vuelven rojo el papel tornasol	Vuelven azul el papel tornasol
Disuelven muchas sustancias	Precipitan sustancias disueltas en ácidos
Atacan a muchos metales, desprendiendo hidrógeno	Disuelven las grasas
Se neutralizan al reaccionar entre sí, perdiendo sus propiedades	

1.2 PRIMERAS TEORÍAS SOBRE ÁCIDOS Y BASES.

En el intento de explicar las propiedades observadas para las sustancias ácidas ó básicas, vista en la tabla anterior, y comprender el comportamiento químico de los ácidos y de las bases, la comunidad científica ha emitido distintas teorías a lo largo de la historia.

- **Lavoisier**, al observar que los ácidos se producían cuando el agua reaccionaba con los óxidos obtenidos al quemar no metales, como el carbono, el fósforo y el azufre, dedujo que las propiedades características de dichos ácidos, se debían a la presencia de oxígeno en sus moléculas.



- En 1811, **Humphrey Davy** comprobó que existían ácidos como el clorhídrico, HCl, o el cianhídrico, HCN, que no contenían oxígeno en sus moléculas, por lo que la teoría de Lavoisier no era válida. Davy propuso además que era el hidrógeno, y no el oxígeno, el elemento característico que se hallaba presente en la composición de todos los ácidos.

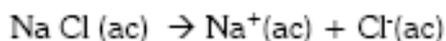
- En 1830, **Justus von Liebig** mostró que todos los ácidos conocidos contenían un átomo de hidrógeno que podía ser sustituido por un metal. Esta última limitación es necesaria, porque sustancias con átomos de hidrógeno no sustituibles por metales, como el metano, CH₄, o el benceno, C₆H₆, no son ácidas.

Estas primeras teorías no daban ninguna explicación de las fuerzas diferentes que presentan los ácidos, ni relacionaban el carácter básico con algún elemento o agrupación química específica.

1.3 TEORÍA DE ARRHENIUS.

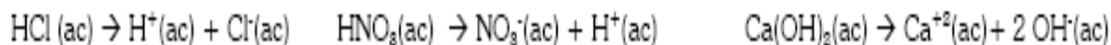
El primer modelo ácido-base utilizable cuantitativamente data del periodo 1880-1890, cuando el científico sueco **Svante A. Arrhenius** desarrolló su Teoría *de la disociación electrolítica*.

Según dicha teoría, hay sustancias, llamadas **electrolitos**, que manifiestan sus propiedades químicas y su conductividad eléctrica en disolución acuosa. Por ejemplo, las sales al disolverse en agua son conductoras de la corriente eléctrica, debido a la presencia de iones en la disolución:



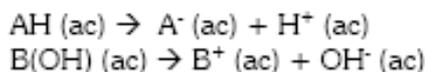
(Esta fue una teoría innovadora en la época, ya que propone la existencia de átomos con carga, en un momento en que aún no se habían descubierto los electrones).

Al ampliar su estudio, Arrhenius comprobó que, además de las sales, había otras sustancias que al disolverse en agua podían descomponerse en sus iones, y ser conductoras de la corriente eléctrica:



Así, un ácido es aquella sustancia que, al disolverse en agua, libera iones H^+ :

Una base es aquella sustancia que, en disolución acuosa, libera iones OH^- :



Existen **electrolitos fuertes**, que **se disocian completamente**. La mayoría de las sales, algunos ácidos inorgánicos (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), algunas bases (NaOH , KOH , Ca(OH)_2)

Por el contrario, son **electrolitos débiles** aquellos que **tienen un grado de disociación muy pequeño** ($\alpha \ll 1$, $K \ll 1$)

Esto explica:

- 1 La conductividad eléctrica de las disoluciones ácidas y básicas.
- 2 La neutralización entre disoluciones ácidas y básicas, en la proporción adecuada, ya que los iones A^- y B^+ forman una sal AB , y los iones H^+ y OH^- se unen para formar agua H_2O , con lo que desaparecen las características de ácido y base.
- 3 Permite hacer cálculos, aplicando el grado de disociación, distinguiendo entre ácidos (bases) fuertes y débiles. Así, una sal como NaCl , o un ácido como el HCl , se disocian completamente, son **electrolitos fuertes**, mientras que el ácido acético sólo se disocia en un 0,4%, es un **electrolito débil**.

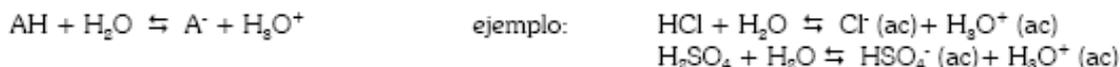
Sin embargo, esta teoría presenta inconvenientes:

- 1 **Limita el carácter básico a los hidróxidos**, y no explica el hecho de que sustancias como el amoníaco NH_3 , o el carbonato de sodio Na_2CO_3 se comporten como bases.
- 2 **Sólo explica el comportamiento ácido o básico en disoluciones acuosas**. No incluye disolventes como amoníaco, benceno, o alcohol etílico.
- 3 **El ión H^+ , constituido únicamente por un protón, es muy inestable**, y tiende a reaccionar rápidamente con las moléculas de agua de la disolución. Esto no lo explica la teoría de Arrhenius

1.4 TEORÍA DE BRÖNSTED-LOWRY

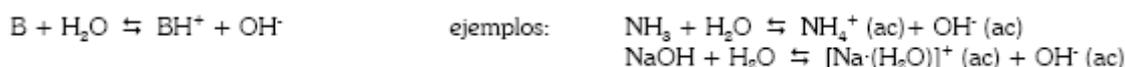
En 1923, el danés **J. Brønsted** y el británico **T. Lowry** proponen simultáneamente y de forma independiente una teoría que supera los inconvenientes de Arrhenius: **la teoría protónica**. Según esta, las reacciones ácido-base consisten en transferencias de protones entre unas sustancias y otras.

- Una sustancia ácida es aquella que tiene tendencia a ceder protones.
- Una sustancia básica es aquella que tiene tendencia a aceptar protones.
- Con esto, al disolverse un ácido en agua, cede un protón a la molécula de agua, que se comporta como base, aceptándolo:



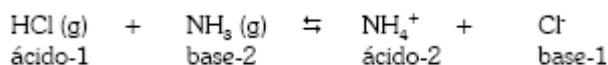
El ión H_3O^+ se denomina **ión hidronio** (también oxonio), y es mucho más estable que un protón aislado.

- Al disolver una base en agua, acepta un protón de la molécula de H_2O , que queda como OH^- .



Vemos que, según esta teoría, para que una sustancia se comporte como ácido, desprendiendo un protón, debe reaccionar con otra que se comporte como base, aceptándolo.

Esta teoría explica reacciones que transcurren sin la presencia de agua, como:



2 ESTUDIO DE ÁCIDOS Y BASES SEGÚN BRÖNSTED-LOWRY

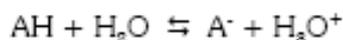
Como hemos visto en el apartado anterior, según la teoría de Brönsted-Lowry, las reacciones ácido-base se explican a partir de la transferencia de protones entre unas sustancias y otras.

- **Ácido es aquella sustancia que es capaz de desprenderse de un protón (H^+).**
- **Base es aquella sustancia que es capaz de aceptar un protón (H^+).**

A partir de esta teoría, comprobamos que los conceptos de ácido y base son relativos. Para que un ácido pueda ceder un protón (o más) es necesario que otra sustancia (una base) acepte el protón. Existen sustancias que pueden comportarse como ácido o como base, dependiendo de con qué sustancia reaccione. Dado que las reacciones más importantes se dan en disolución acuosa, a partir de ahora los conceptos de ácido y base los referiremos respecto al agua.

2.1 ÁCIDOS Y BASES CONJUGADOS.

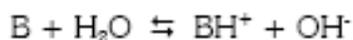
Supongamos un ácido **AH**, que reacciona con agua cediendo un protón H^+ :



El ión A^- resultante tiene tendencia a volver a aceptar un protón, por lo que será una base. **Se denomina *base conjugada del ácido AH***.

(puede dar las reacciones $A^- + H_3O^+ \rightleftharpoons AH + H_2O$; $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$)

Del mismo modo, dada una base B que tiende a aceptar protones:



El ión BH^+ tiene tendencia a volver a desprenderse del protón, por lo que será un ácido. **Se denomina *ácido conjugado de la base B***.

(puede dar las reacciones $BH^+ + OH^- \rightleftharpoons B + H_2O$; $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$)

Es decir, a todo ácido le corresponde una base conjugada, y a toda base le corresponde un ácido conjugado.

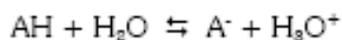
El par ácido/base conjugados, se escribe por este orden:



2.2 SUSTANCIAS ANFÓTERAS

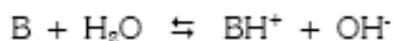
Se denominan **anfóteras** aquellas **sustancias que pueden comportarse como ácido o base, dependiendo de las sustancias con la que reaccionen.**

El ejemplo más característico de sustancia anfótera es el agua. Puede comportarse como base, aceptando un protón de un ácido.



De esta forma, el ión hidronio (H_3O^+) será el ácido conjugado del agua.

También puede comportarse como ácido, cediendo un protón



De esta forma, el ión hidróxido (OH^-) será la base conjugada del agua.

Otras sustancias anfóteras son: el amoníaco (NH_3), algunos iones procedentes de la disociación de ácidos polipróticos (HS^- , HCO_3^-) etc.

2.3 FUERZA RELATIVA DE ÁCIDOS Y BASES. CONSTANTE DE DISOCIACIÓN.

La tendencia a ceder o aceptar protones de una determinada sustancia es relativa. La intensidad con la que ácidos y bases desprenden o aceptan protones depende, en principio, de la propia sustancia, y en segundo lugar, de con qué sustancia reaccione. En adelante, siempre no referiremos a fuerza relativa al agua (es la que aparece reflejada en las tablas).

La fuerza de un ácido o una base se mide a partir de su *constante de disociación* K , que es la constante de equilibrio de su reacción con el agua. Hablaremos de **constante de acidez K_a , o de basicidad K_b** .

Un ácido o una base serán *fuertes* cuando tienen gran tendencia a ceder o aceptar protones.

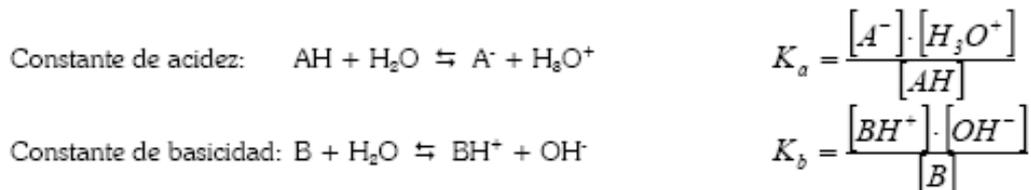
El equilibrio de su reacción con el agua estará muy desplazado hacia la derecha. Su constante de disociación será muy grande, del orden de 10^{20} , y la consideraremos infinita, es decir, su reacción con el agua se considera irreversible, el ácido (o la base) se disocia en su totalidad.

Algunos ácidos fuertes: HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄

Algunas bases fuertes: Hidróxidos de los grupos 1 y 2

Un ácido o una base será *débil*, cuando tiene poca tendencia a ceder o aceptar protones.

Su constante no puede ser considerada infinita (de hecho, suele ser mucho menor que uno). El equilibrio de su reacción con el agua estará normalmente desplazado hacia la izquierda.

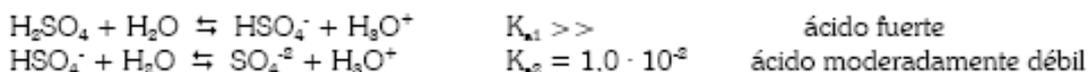


En ambos casos, la concentración del agua apenas varía (consideraremos disoluciones diluidas), por lo que $[\text{H}_2\text{O}]$ aparece incluido en la constante de disociación. Si un ácido o base es fuerte, su especie conjugada será muy débil.

Constantes de acidez (Ka) de algunos ácidos		
Ác. perclórico	HClO ₄ / ClO ₄ ⁻	Muy grande
Ác. nítrico	HNO ₃ / NO ₃ ⁻	Muy grande
Ác. bromhídrico	HBr / Br ⁻	Muy grande
Ác. clorhídrico	HCl / Cl ⁻	Muy grande
Ác. sulfúrico	H ₂ SO ₄ / HSO ₄ ⁻ HSO ₄ ⁻ / SO ₄ ⁻²	Muy grande 1,0 · 10 ⁻²
Catión hidronio	H ₃ O ⁺ / H ₂ O	1
Ác. fosfórico	H ₃ PO ₄ / H ₃ PO ₄ ⁻	7,5 · 10 ⁻³
Ác. fluorhídrico	HF / F ⁻	6,8 · 10 ⁻⁴
Ác. fórmico	HCOOH / HCOO ⁻	1,8 · 10 ⁻⁴
Ác. acético	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	1,8 · 10 ⁻⁵
Ác. Carbónico	H ₂ CO ₃ / HCO ₃ ⁻ HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ⁻²	4,4 · 10 ⁻⁷ 4,7 · 10 ⁻¹¹
Ác. sulfhídrico	H ₂ S / HS ⁻ HS ⁻ / S ⁻²	9,5 · 10 ⁻⁸ 1 · 10 ⁻¹⁵
Ác. cianhídrico	HCN / CN ⁻	6,2 · 10 ⁻¹⁰
Catión amonio	NH ₄ ⁺ / NH ₃	5,7 · 10 ⁻¹⁰
agua	H ₂ O / OH ⁻	1,0 · 10 ⁻¹⁴
Constantes de basicidad (Kb) de algunas bases		
Hidróx. sodio	NaOH / Na ⁺	Muy grande
Hidróx. potasio	NaOH / Na ⁺	Muy grande
Hidróx. Cesio	NaOH / Na ⁺	Muy grande
Hidróx. calcio	NaOH / Na ⁺	Muy grande
Hidróx. bario	NaOH / Na ⁺	Muy grande
Anión hidróxido	OH ⁻ / H ₂ O	1
Amoniaco	NH ₃ / NH ₄ ⁺	1,8 · 10 ⁻⁵
agua	H ₂ O / H ₃ O ⁺	1,0 · 10 ⁻¹⁴

2.4 ÁCIDOS POLIPRÓTICOS.

Algunos ácidos poseen varios átomos de hidrógeno en la molécula, y pueden ceder más de un protón. Sin embargo, no presentan la misma tendencia para desprenderse del primero que de los siguientes. Esto se refleja en las constantes de disociación.



Lo mismo ocurre para los diversos ácidos polipróticos. La tendencia a ceder el segundo protón es mucho menor que para el primero, y así sucesivamente.

3 EQUILIBRIO IÓNICO DEL AGUA. CONCEPTO DE PH

3.1 EQUILIBRIO IÓNICO DEL AGUA

En teoría, el agua pura no conduce la corriente eléctrica. Sin embargo, se comprueba experimentalmente que sí presenta una cierta conductividad, aunque muy pequeña.

Este hecho se explica por el carácter anfótero del agua. Puede comportarse como ácido o como base. Constantemente se están produciendo choques entre moléculas de agua, y un porcentaje muy pequeño de estos choques, produce la disociación de las moléculas.



Los iones presentes en el agua destilada explican su (pequeña) conductividad. La constante de equilibrio de la disociación del agua K_w , a 25 °C, es:

$$K_w, \text{ a } 25 \text{ °C, es } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2$$

Esta relación se conoce como **producto iónico del agua**, y se cumple en toda disolución acuosa.

En una disolución neutra:

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

Al introducir un ácido en la disolución, aumentamos $[\text{H}_3\text{O}^+]$, con lo que disminuye la de iones hidróxido OH^- , manteniéndose el producto iónico del agua en su valor 10^{-14} .

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

Algo similar sucede al introducir una base. Al aumentar la concentración de iones hidróxido, disminuye la de hidronio, para mantener el valor de la constante.

Dado un par ácido/base conjugados, de constantes K_a y K_b , se cumple que

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

3.2 CONCEPTO DE pH

La medida de la acidez o basicidad de una disolución, nos la da la concentración de iones hidronio $[\text{H}_3\text{O}^+]$ presentes en la misma. Dado que las disoluciones más usuales son muy diluidas, tendremos que trabajar con números muy pequeños, y potencias de 10 de exponente negativo.

Para evitar esto, se define el concepto de pH, mediante la operación:

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{Análogamente, definimos } pOH = -\log[\text{OH}^-]$$

(El concepto de pH fue introducido por S.P. Sørensen en 1909)

La misma operación matemática podemos aplicarla a la constante de acidez o basicidad, definiendo:

$$pK_a = -\log K_a \quad pK_b = -\log K_b \quad pK_w = -\log K_w$$

A partir del producto iónico del agua, es fácil probar, aplicando logaritmos, que, a una temperatura de 25 °C

$$pH + pOH = 14$$

La tabla siguiente es válida para T=25°C. En general, a cualquier temperatura, se cumple que:

$$pH + pOH = pK_w$$

Valores de Kw a diferentes T.	
0 °C	$0,11 \cdot 10^{-14}$
10 °C	$0,29 \cdot 10^{-14}$
20 °C	$0,67 \cdot 10^{-14}$
30 °C	$1,0 \cdot 10^{-14}$
40 °C	$1,47 \cdot 10^{-14}$
50 °C	$5,30 \cdot 10^{-14}$

(25°C)	$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
Ácida	$> 10^{-7}$	< 7	$< 10^{-7}$	< 7
Neutra	10^{-7}	7	10^{-7}	7
Básica	$< 10^{-7}$	> 7	$> 10^{-7}$	< 7

4 INDICADORES.

El control del pH de las disoluciones, es muy importante en industrias, tales como manufacturas de alimentos, purificación de aguas, etc, ya que el pH determina muchas características notables de la estructura y la actividad de las macromoléculas biológicas y, por tanto de las células y de los organismos. Esto hace que la medida y regulación del pH sea una operación muy importante y utilizada.

PH de algunas disoluciones			
Sustancia	pH	ácido ó base	Fórmula
juugo gástrico	1	ácido clorhídrico	HCl
juugo de limón	2,3	ácido cítrico	$H_2C_6H_7O_7$
vinagre	2,9	ácido acético	CH_3-COOH
gaseosa	4,1	ácido carbónico	$CO_2 + H_2O$
ortiga	4,5	ácido fórmico	HCOOH
lluvia ácida	5,6	sulfúrico, nítrico	H_2SO_4, HNO_3
orina	6	ácido úrico	$C_5H_4O_3N_4$
agua de lluvia	6,5	dióxido de carbono	CO_2
agua destilada	7	agua	H_2O
sangre	7,4	tampón carbonato	HCO_3^- / CO_3^{2-}
jabón	7,9	ácidos grasos, sosa	R-COONa
pasta de dientes	9,9	carbonato cálcico	$CaCO_3$
leche de magnesio	10,5	hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$
cal apagada	11	hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$
amoníaco doméstico	11,9	amoníaco	NH_3
limpiahornos	13	hidróxido de sodio	NaOH

La medida del pH de una disolución se realiza:

- Mediante unos aparatos llamados **pH-metros**, basados en métodos electroquímicos, que miden el pH directamente con gran rapidez y exactitud.
- Mediante **indicadores**, que sólo determinan el pH de forma aproximada.

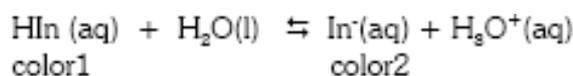
Muchos de estos indicadores son colorantes orgánicos complejos, que tienen la característica de presentar distinto color según la zona del pH de la disolución en la que se encuentren. Un indicador usual es la fenolftaleína, incoloro para un pH menor que 8,2 y que cambia progresivamente a color rojo en el intervalo de pH entre 8,2 y 10,0. En la tabla siguiente se pueden ver algunos de los más usados habitualmente.

Algunos indicadores	Color ácido/básico	Zona viraje
Violeta de metilo	Amarillo / rojo	0 - 2
Amarillo de metilo	Rojo / Amarillo	2 - 3
Dinitrofenol	Incoloro / Amarillo	2,4 - 4
Anaranjado de metilo	Rojo / Amarillo	3,1 - 4,4
Rojo congo	Azul / Rojo	3 - 5
Rojo de metilo	Rojo / Amarillo	4,4 - 6,2
Azul de bromotimol	Amarillo / Azul	6 - 7,6
Tornasol	Rojo / Azul	4,5 - 8,3
Rojo de fenol	Amarillo / Rojo	6,4 - 8,2
Fenolftaleína	Incoloro / Violeta	8,3 - 10
Amarillo de alizarina	Amarillo / Rojo	10,1 - 11,1
Trinitrobenceno	Incoloro / Naranja	12 - 14

Tabla de indicadores.

El indicador se comporta, generalmente, como un ácido débil o como una base débil. **La variación de color se debe a la existencia de un equilibrio ácido-base entre las dos formas del indicador, que presentan distintos colores.**

Si el indicador es un ácido débil, **HIn**, que se disocia según el equilibrio:



La forma ácida del indicador presenta el color 1, mientras que la base conjugada presenta el color 2.

El uso de un indicador adecuado permite distinguir una disolución ácida de una básica, así:

- **Cuando añadimos un indicador a una disolución ácida**, la concentración de iones H_3O^+ presente en la disolución es elevada, por lo que, por el principio de Le Châtelier, la reacción evolucionará hacia la izquierda, predominando en la disolución la especie HIn. Observaremos entonces el color 1.

- **Cuando a una disolución básica le añadimos un indicador**, debido a la baja concentración de iones H_3O^+ , la reacción evolucionará hacia la derecha, predominando en la disolución la especie In^- . Observaremos entonces el color 2.

El papel indicador o papel de pH es una mezcla de varios indicadores, que cambia de color a medida que cambia el pH. Luego el pH de una disolución se puede conocer, aproximadamente, a partir del color que toma el papel indicador cuando se sumerge en la disolución problema.

4.1 ZONA DE VIRAJE DE UN INDICADOR

Un indicador sólo puede medirnos el pH de forma aproximada, ya que debe producirse un cambio de color apreciable por el ojo, es decir, debe pasar de predominar la especie HIn (en un 80-90%) hasta que la especie mayoritaria sea In⁻, y esto ocurre en un rango de variación de pH de hasta 2 unidades, según el indicador.

La constante de ionización del indicador, K_{In}, será:

$$\text{La constante de ionización del indicador, } K_{\text{In}}, \text{ será: } K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}$$

$$\text{Despejando } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HIn}} \cdot \frac{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}{[\text{In}^-]_{\text{eq}}} \text{ tomando logaritmos } \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log \frac{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}$$

Suponiendo que observemos claramente el color 1 cuando $[\text{HIn}]_{\text{eq}} = 9 \cdot [\text{In}^-]_{\text{eq}}$, el pH correspondiente será

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log 9 = \text{p}K_{\text{HIn}} - 0,95$$

Observaremos el color 2 cuando $[\text{HIn}]_{\text{eq}} = 0,1 \cdot [\text{In}^-]_{\text{eq}}$, y el pH será $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log 0,1 = \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$

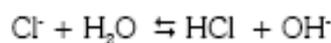
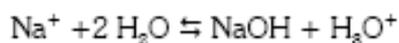
Evidentemente, cada indicador tendrá su propia zona de viraje, ya que depende de K_{HIn}, y de si existe mucha diferencia de color entre las formas ácida y básica del indicador.

5 HIDRÓLISIS DE SALES

Por hidrólisis (“rotura del agua”) se entiende la reacción que ocurre entre las moléculas de agua y los iones procedentes de la disolución de ciertas sales.

Al disolver una sal en agua, se disocia en cationes y aniones, que se reparten entre las moléculas de agua. Según las características de estos iones, pueden tener dos comportamientos distintos:

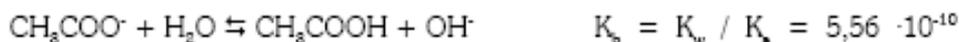
Los iones procedentes de **ácidos fuertes** (sus bases conjugadas, que son muy débiles) o de **bases fuertes** (sus ácidos conjugados, muy débiles), no reaccionan con el agua, no producen hidrólisis. Estos iones simplemente se hidratan, se rodean de moléculas de agua, debido a su carga eléctrica.



Estas reacciones están completamente desplazadas hacia la izquierda, es decir, no se produce la reacción con el agua.

Los iones procedentes de **ácidos o bases débiles** (sus bases o ácidos conjugados), reaccionan con el agua, producen hidrólisis, originando **H₃O⁺** u **OH⁻**, y modificando el **pH** de la disolución.

Ejemplo: anión acetato, proveniente del ácido acético, débil (K_a = 1,8 · 10⁻⁵).



Aunque es una constante pequeña, la reacción se produce en cierta medida, liberándose iones OH^- .

Ejemplo: catión amonio, proveniente del amoníaco, base débil ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

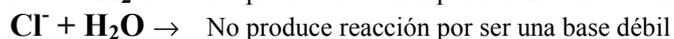
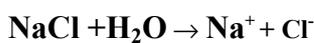


Aunque es una constante pequeña, la reacción se produce en cierta medida, liberándose iones H_3O^+ .

Por tanto, al disolver una sal en agua, debemos estudiar de qué ácidos o bases provienen los iones que la componen, y si éstos son fuertes o débiles.

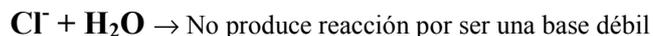
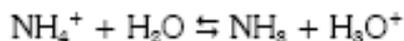
5.1 SALES DE ÁCIDO FUERTE-BASE FUERTE (EJEMPLO: NaCl)

Al disolverse, el NaCl se disocia en Na^+ (ácido conjugado de NaOH, base fuerte), y Cl^- (base conjugada de HCl, ácido fuerte). Ninguno de estos iones reacciona con el agua, no se produce hidrólisis. No se liberan en la disolución iones hidronio ni hidróxido, por lo que el pH de la disolución será neutro, 7.



5.2 SALES DE ÁCIDO FUERTE-BASE DÉBIL (EJEMPLO: NH_4Cl)

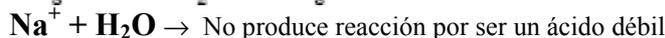
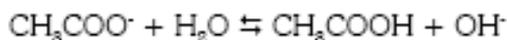
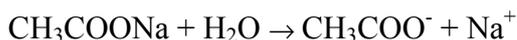
Al disolverse, el cloruro de amonio se disocia en NH_4^+ (ácido conjugado de NH_3 , base débil), y Cl^- (base conjugada de HCl, ácido fuerte). El anión Cl^- no produce hidrólisis, pero el NH_4^+ sí reacciona con el agua liberando iones H_3O^+ .



Por lo tanto, la disolución se volverá ligeramente ácida ($\text{pH} < 7$)

5.3 SALES DE ÁCIDO DÉBIL-BASE FUERTE (EJEMPLO: CH_3COONa)

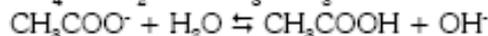
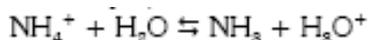
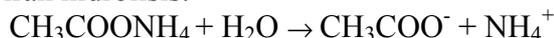
Al disolverse, el acetato de sodio se disocia en Na^+ (ácido conjugado de NaOH, base fuerte), y CH_3COO^- (base conjugada de CH_3COOH , ácido débil). El catión Na^+ no produce hidrólisis, pero el CH_3COO^- sí reacciona con el agua liberando iones OH^- .



Por lo tanto, la disolución se volverá ligeramente básica ($\text{pH} > 7$)

5.4 SALES DE ÁCIDO DÉBIL-BASE DÉBIL (EJEMPLO: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN)

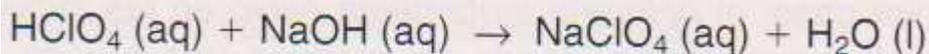
Vemos que, al disolver una sal de este tipo en agua, los dos iones formados producirán hidrólisis:



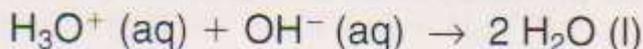
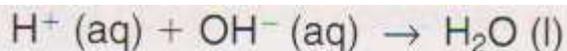
Para saber si el pH resultante será ácido o básico, debemos comparar las constantes de ambas reacciones de hidrólisis. Aquella con mayor valor de K, decidirá la acidez o basicidad de la disolución.

6 VALORACIONES ÁCIDO-BASE

La reacción completa de un ácido con una base en disolución acuosa, denominada genéricamente reacción de neutralización, da lugar a la formación de una sal y por lo general, de agua. Por ejemplo:



Ecuación que, una vez eliminados los iones espectadores, en forma iónica, se reduce a:

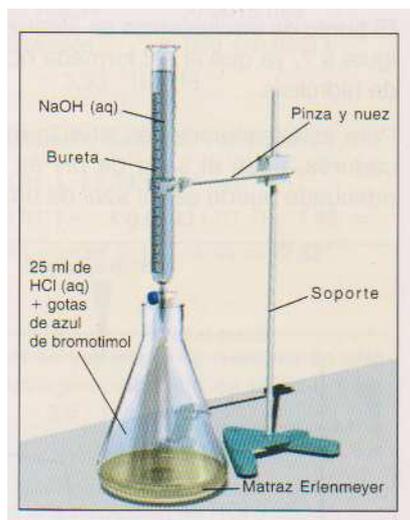


Una valoración ácido-base es la determinación de la concentración de un ácido en disolución a partir de la concentración conocida de una base, o viceversa, basándose en la reacción de neutralización.

La valoración de un ácido se denomina acidimetría y la valoración de una base, alcalimetría.

La valoración se realiza mezclando gradualmente el ácido y la base hasta alcanzar el punto de equivalencia, es decir, el momento en que la reacción de neutralización ha sido completa. En ese punto, el número de H_3O^+ procedentes del ácido es igual al de OH^- procedentes de la base.

El punto final de la valoración se alcanza cuando se produce el cambio de color de un indicador, que se adiciona previamente a los reactivos. Para que la valoración sea buena, el punto final debe coincidir con el de equivalencia.



El procedimiento será el siguiente:

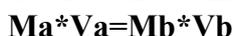
- 1 En una bureta se coloca la disolución de base (NaOH).
- 2 En un matraz Erlenmeyer se vierte un volumen conocido de la disolución de ácido (HCl), por ejemplo 10,0 mL, y unas gotas de disolución de un indicador ácido base. La disolución tomará el color del indicador en medio básico.
- 3 Se vierte lentamente el NaOH sobre el HCl hasta alcanzar el punto de equivalencia, sin dejar de agitar el matraz erlenmeyer. El viraje se produce cuando el indicador cambia de color.

El nombre de neutralización no implica que la disolución obtenida sea estrictamente neutra, es decir, de $\text{pH} = 7$, ya que el pH depende de la posible hidrólisis de la sal formada en la reacción.

El procedimiento empleado se denomina también volumetría de neutralización, ya que se reduce a medir el volumen de base necesario para la neutralización del ácido, o viceversa.

En el punto de neutralización se cumple:

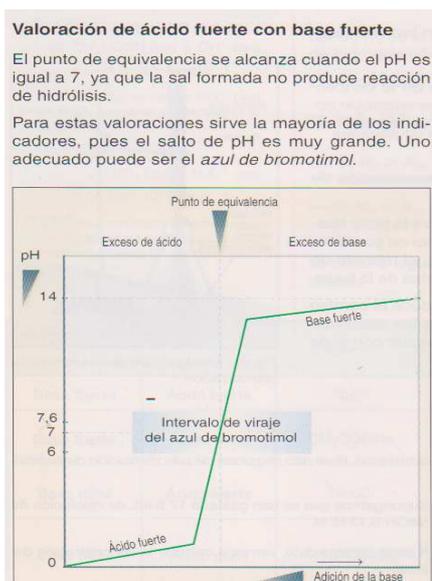
Nº de moles del ácido = nº de moles de la base



6.1 CURVAS DE VALORACIÓN

Durante el proceso de valoración ácido-base, el pH de la disolución resultante varía continuamente, si bien la forma concreta de esta variación depende del carácter fuerte ó débil tanto del ácido como de la base.

En cualquier caso, el pH varía lentamente salvo en las inmediaciones del punto de equivalencia, donde se produce una brusca variación del pH. Precisamente este hecho permite determinar el final de la valoración fácilmente.



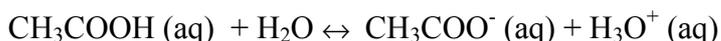
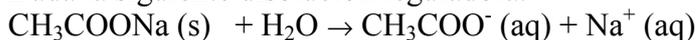
7 DISOLUCIONES REGULADORAS DEL pH.

7.1 DEFINICIÓN

Son disoluciones formadas por un ácido débil y una sal de dicho ácido como por ejemplo, ácido acético y acetato de sodio ó una base débil y una sal de dicha base. Se utilizan para regular el pH de una disolución ante la adición externa de ácidos y bases.

7.2 FUNCIONAMIENTO

Dada la siguiente disolución reguladora:



Si añadimos un ácido a la disolución reguladora según el principio de Le Châtelier el equilibrio $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ se desplazará hacia la izquierda manteniéndose el pH de la disolución. Si por el contrario añadimos una base, esta reaccionará con los iones hidronio y por tanto el equilibrio se desplazará hacia la derecha, manteniendo de nuevo constante el pH de dicha disolución.

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTONES

Conceptos básicos.

- 1.- a) Aplicando la teoría de Brønsted-Lowry, explique razonadamente, utilizando las ecuaciones químicas necesarias, si las siguientes especies químicas se comportan como ácidos o como bases: NH_3 , $\text{CH}_3\text{-COOH}$, CN^- , HCO_3^- . b) Señale en cada caso la base o el ácido conjugado.
- 2.- Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: a) "La velocidad de una reacción química conserva el mismo valor numérico durante todo el tiempo que dure la reacción". b) "El HCl en disolución acuosa diluida es un ácido débil".
- 3.- Indica cuales son las bases conjugadas de los ácidos así como los equilibrios entre la forma ácida y la básica: H_3O^+ , HNO_2 , HCN .
- 4.- Demuestra la relación matemática existente entre la constante de un ácido y la de la base conjugada de dicho ácido.
- 5.- Completar los siguientes equilibrios entre pares de ácidos y bases conjugados, de tal forma que el primer compuesto de cada ecuación actúe como ácido:

a) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{_____} + \text{_____}$ b) $\text{_____} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{_____} + \text{H}_2\text{O}$;

c) $\text{NH}_4^+ + \text{_____} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{_____}$; d) $\text{H}_2\text{O} + \text{CN}^- \leftrightarrow \text{_____} + \text{_____}$
- 6.- Completar los siguientes equilibrios ácido-base de Brønsted-Lowry; caracterizando los correspondientes pares ácido-base conjugado: a) $\text{_____} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; b) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{_____}$; c) $\text{_____} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.
- 7.- Cuando a una disolución de amoníaco se le añade cloruro de amonio: Decide si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones justificando las respuestas. a) Aumenta el grado de disociación del amoníaco; b) El grado de disociación del amoníaco no varía; c) el pH disminuye; d) aumenta el pH.

Cálculo del pH y constantes de acidez y basicidad.

- 8.- En un laboratorio se dispone de cinco matraces que contiene cada uno de ellos disoluciones de las que se tiene la siguiente información: 1º) $\text{pH} = 7$; 2º) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3}$; 3º) $\text{pOH} = 2$; 4º) $[\text{OH}^-] = 10^{-6}$; 5º) $\text{pH} = 1$. Ordena dichos matraces de mayor a menor acidez.
- 9.- Calcula el pH de las siguientes disoluciones. a) 250 ml de HCl 0,1 M; b) 250 ml de HClO 0,1 M si su $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ M.

- 10.- Calcular el pH de una disolución 0,1 M de NH_3 , sabiendo que $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
- 11.- Calcula el pH y la concentración de todas las especies presentes en una disolución 10^{-2} M de hidróxido de calcio.
- 12.- Calcular el pH de la siguiente mezcla: 100 ml de ácido fluorhídrico 1,5 M y 200 ml de agua destilada. Datos: Considerar que los volúmenes son aditivos. La constante de disociación ácida del ácido fluorhídrico a 25 °C es $8,8 \cdot 10^{-4}$.
- 13.- A 25°C una disolución 0,1 M de amoníaco tiene un pH de 11,12. Determina la constante de basicidad del amoníaco y la de acidez del ion amonio.
- 14.- a) A un estudiante de química le piden la concentración de ácido láctico, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, en un vaso de leche. Para ello determina la concentración de iones H_3O^+ obteniendo como resultado $3,09 \cdot 10^{-3}$ M. ¿Qué valor debería dar? b) Le dicen que el pH de una taza de café (a 25 °C) es 5,12. ¿Cuál será la concentración de iones H_3O^+ en el café? c) Si se mezclan 125 ml del café anterior con un volumen igual de leche, ¿cuál será el pH del café con leche obtenido? Datos (25 °C): Considera que la leche es una disolución acuosa y que toda su acidez se debe al ácido láctico y que éste es un ácido monoprotico. K_a (ácido láctico) = $1,40 \cdot 10^{-4}$. Supón volúmenes aditivos.

Cálculo de grado de disociación y de concentraciones.

- 15.- En 500 ml de agua se disuelven 3 g de ácido acético. Calcula: a) el pH de la disolución resultante; b) el porcentaje de ácido acético disociado. M_{at} : C=12; O=16; H=1. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
- 16.- La constante del ácido cianhídrico (HCN) es $4,9 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C; a) ¿cuál es la concentración de H_3O^+ de una disolución acuosa $1,2 \cdot 10^{-2}$ del ácido a dicha temperatura; b) su grado de ionización.
- 17.- Se sabe que 100 ml de una disolución de ácido hipocloroso que contiene 1,05 gramos, tiene un pH de 4,1. Calcula: a) La constante de disociación del ácido. b) El grado de disociación. Masas atómicas: Cl: 35,5; O: 16; H: 1.
- 18.- El pH de una disolución acuosa de ácido acético es 2,9. Calcular la molaridad y el grado de disociación del ácido acético en dicha disolución. $pK_a = 4,74$.
- 19.- Una disolución 10^{-2} M de ácido benzoico presenta un grado de disociación del 8,15 %. Determina: la constante de ionización del ácido y el pH de la disolución.
- 20.- Calcula el pH y la molaridad de cada especie química presente en el equilibrio de ionización del amoníaco 0,15 M: $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{OH}^-$. $K_b(\text{:NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$.

Hidrólisis de sales.

- 21.- *Discute razonadamente las siguientes afirmaciones: a) Si se añade agua destilada a una disolución de $\text{pH} = 4$, aumenta la concentración de protones. b) Si se añade cloruro amónico a una disolución de $\text{pH} = 7$, disminuye el pH .*
- 22.- *a) Cómo será el pH de una disolución de 150 ml de NaClO 0,1 M. b) ¿Cuánto valdrá? $K_a(\text{HClO}) = 3,2 \cdot 10^{-8}$*
- 23.- *Indica cómo será el pH de una disolución 1 M de: a) NaCl ; b) CH_3COONa ; c) NH_4Cl ; d) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. [$K_b(\text{NH}_3) = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$].*
- 24.- *a) Calcula el pH de una disolución 0,7 M de KCN sabiendo que K_a de HCN es de $7,2 \cdot 10^{-10} \text{ M}$. b) ¿Cual será el nuevo pH si a $\frac{1}{2}$ litro de la disolución anterior le añadimos $\frac{1}{4}$ de litro de una disolución 3 Molar de HCN ?*
- 25.- *En cada una de las disoluciones acuosas de los siguientes compuestos: a) carbonato de sodio, b) hidróxido de calcio, c) cloruro de amonio, d) dióxido de carbono, indique justificadamente si el pH será 7, mayor que 7 o menor que 7.*

Neutralización

- 26.- *Justificar si son correctas o no las siguientes afirmaciones: a) Una disolución de NH_4Cl siempre da lugar a una disolución básica; b) La mezcla estequiométrica de HCl y NaOH da lugar a una disolución ácida; c) La mezcla estequiométrica de HCl y NH_4OH da lugar a una disolución básica; d) Una disolución de CH_3COONa siempre tiene carácter básico. ☒*
- 27.- *A 80 ml de una disolución acuosa 0,10 M de NaOH , se le añaden 20,0 ml de una disolución acuosa 0,50 M de HCl . Calcular el pH de la disolución resultante.*
- 28.- *Calcula la riqueza de una sosa comercial (hidróxido de sodio), si 25 g de la misma precisan para neutralizarse 40 ml de ácido sulfúrico 3 M.*
- 29.- *Determina el volumen expresado en ml, que se precisan de una disolución 0,21 M de NaOH para que reaccionen completamente 10 ml de ácido (orto)fosfórico 0,1 M.*
- 30.- *Calcula el pH de la disolución formada cuando 500 ml de ácido clorhídrico 2,20 M reaccionan con 400 ml de disolución de hidróxido de sodio, de 1,200 g/ml de densidad y del 20 % en peso. Masas atómicas: Na: 23; O: 16; H: 1.*
- 31.- *250 ml de ácido nítrico concentrado del 32 % y densidad 1,19 g/ml, se colocan en un matraz aforado de 1 litro y se añade agua destilada hasta enrasar. ¿Cuántos ml de la disolución diluida de ácido nítrico serán necesarios para neutralizar 50 ml de una disolución de NaOH cuyo pH es 13,93? Masas atómicas: H: 1; O: 16; N: 14.*

- 32.- **Calcula el pH de la disolución que se forma cuando se mezclan 1,0 litro de amoníaco 0,25 M con 0,400 litros de ácido clorhídrico 0,30 M. K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.**
- 33.- **Se desea preparar 100 ml de una disolución de ácido nítrico de pH = 2,4. Para ello se dispone de otra disolución de ácido nítrico de pH = 0,3. a) ¿Qué volumen habrá que tomar de esta disolución para preparar la disolución deseada? b) ¿Cuántos miligramos de hidróxido sódico habrá que añadir a esos 100 ml de disolución para neutralizarla? Masas atómicas: Na: 23; O: 16..**
- 34.- **Se desea preparar 200 ml de ácido clorhídrico 0,4 M a partir de un ácido comercial de 1,18 g/ml de densidad y una riqueza del 36,2 % en peso. a) ¿Cuántos ml de ácido comercial se necesitan? b) Calcular el pH obtenido al añadir 15 ml de hidróxido sódico 0,15 M, a 5 ml de ácido clorhídrico 0,4 M. c) ¿Cuántos ml de hidróxido sódico 0,15 M neutralizan exactamente a 5 ml de ácido clorhídrico 0,4 M?**
- 35.- **Se mezclan 25 ml de HCl 0,3 M y 35 ml de NaOH 0,4 M. a) ¿Cuál es el pH de la mezcla resultante? b) ¿Qué volumen de HCl tendríamos que haber cogido desde el principio, para que el pH de la mezcla resultante fuese igual a 7?**
- 36.- **Se disuelven 6,8 g de amoníaco en la cantidad de agua necesaria para obtener 500 ml de disolución. Calcule: a) El pH de la disolución. b) Qué volumen de ácido sulfúrico 0,10 M se necesitará para neutralizar 20 ml de la disolución anterior. K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$. Masas atómicas: N: 14; H: 1.**
-