

TEMA 7: ÁCIDOS Y BASES

1. Ideas generales sobre ácidos y bases.

Desde la antigüedad se conocen numerosas sustancias de gran interés y que hoy denominamos *ácidos y bases*. Su presencia en nuestra vida diaria es continua y, en muchas facetas, de vital importancia, no solo porque son la base de muchos medicamentos, sino porque muchos procesos bioquímicos o la supervivencia de un determinado ecosistema dependen de la acidez del medio en el que se encuentran.

Las primeras definiciones de ácidos y de bases estaban basadas en *propiedades sensoriales*, los ácidos tienen sabor agrio y las bases sabor a lejía y tacto jabonoso, y en los cambios de color que producían en algunos pigmentos vegetales.

Desde fines del siglo XVII se pretendió relacionar las propiedades de los ácidos y de las bases con su composición química. Al observar que los ácidos se producían cuando el agua reaccionaba con los óxidos obtenidos al quemar no metales en atmósfera de oxígeno, Lavoisier dedujo que las propiedades características de los ácidos se debían a la presencia de oxígeno en sus moléculas. (La palabra oxígeno procede de las raíces griegas oxýs, ácido, y genos, generación).

En 1811, 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 presente en la composición de todos los ácidos.

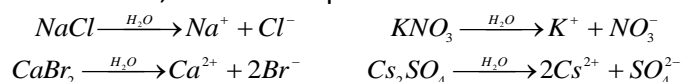
En 1830, Liebig mostró que todos los ácidos conocidos contenían un átomo de hidrógeno que podía ser sustituido por un metal. Esta última limitación es necesaria porque sustancias con átomos de hidrógeno no sustituibles por metales, como el metano, CH₄, o el benceno, C₆H₆, no son ácidos.

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 determinada.

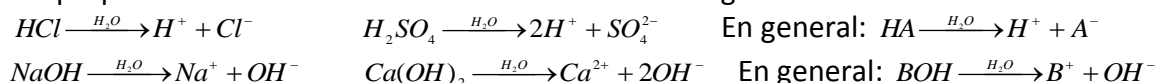
2. Teoría de Arrhenius. Sus limitaciones.

El primer modelo ácido-base utilizable cuantitativamente data del período 1880-1890, cuando el científico sueco Svante 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:



A partir de la teoría de la disociación electrolítica, y tomando el caso particular de las disoluciones acuosas de ácidos y de bases, por ejemplo, el ácido clorhídrico, HCl, y el hidróxido de sodio, NaOH, Arrhenius propuso la disociación iónica de estas sustancias según:

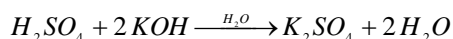
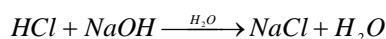


Y de aquí estableció su definición de ácido y de base:

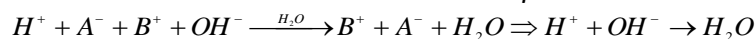
Un ácido es una sustancia que en disolución acuosa se disocia en sus iones, liberando H⁺.

Una base es una sustancia que en disolución acuosa se disocia en sus iones, liberando iones OH⁻.

La reacción de *neutralización* tiene lugar cuando un ácido reacciona completamente con una base produciéndose una sal y agua:



En realidad, el ácido, la base y la sal están disociados en la disolución acuosa, por lo que podemos escribir esta reacción eliminando de ella los llamados *iones espectadores*:



La *reacción de neutralización* consiste en la combinación del ion H^+ propio del ácido con el ion OH^- propio de la base para producir H_2O no disociada.

La teoría de Arrhenius, a pesar de los éxitos obtenidos, presenta una serie de limitaciones:

1. Según la teoría de Arrhenius, los conceptos de ácido y base dependen de la *presencia de agua como disolvente*. En realidad, se conocen abundantes sustancias que se comportan como ácidos o como bases en ausencia de agua.
2. Hay sustancias que tienen carácter ácido a pesar de no poseer hidrógeno en su molécula, como sucede con los óxidos ácidos (CO_2 , SO_3 ...). Muchas sustancias tienen carácter básico sin contener iones OH^- como amoníaco, NH_3 , o ciertas sales, como Na_2CO_3 y NaHCO_3 .
3. El ion H^+ , debido a la carga que posee y a su pequeño tamaño, crea un intenso campo eléctrico que atrae a las moléculas polares de agua. Por tanto, los iones H^+ en presencia de agua se hidratan, es decir, se rodean de una o varias moléculas de agua, formando iones hidronio (u oxonio), H_3O^+ .

3. Teoría de Brönsted-Lowry.

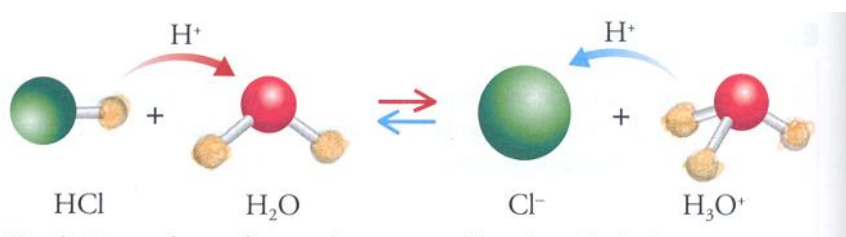
En 1923, casi simultáneamente pero siguiendo líneas de trabajo diferentes, dos científicos, el danés Brönsted y el inglés Lowry, propusieron una definición más amplia que la de Arrhenius sobre la naturaleza de los ácidos y de las bases. Según esta teoría:

- *Ácido es toda especie química, molecular o iónica, capaz de ceder un ion H^+ , es decir un protón, a otra sustancia.*
- *Base es toda especie química, molecular o iónica, capaz de aceptar un ion H^+ , es decir un protón, de otra sustancia.*

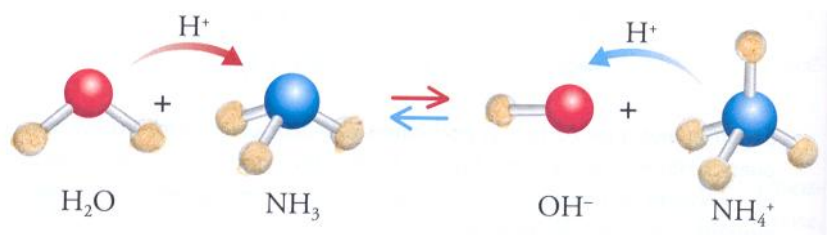
Con estas dos definiciones, Brönsted-Lowry señalaron que las reacciones ácido-base se pueden considerar como reacciones de *transferencia de protones* entre ambas sustancias.

Los conceptos de ácido y base son complementarios. El ácido sólo actúa como dador de protones en presencia de alguna sustancia capaz de aceptarlos, es decir, la base. A su vez, la base sólo puede aceptar algún protón si reacciona con un ácido que se lo transfiera.

De esta manera el ácido clorhídrico, un ácido según Arrhenius, también puede definirse como ácido Brönsted-Lowry, debido a que es capaz de transferir un protón al agua, que actuaría como base al aceptarlo.



Teniendo en cuenta este proceso, se puede justificar inmediatamente el comportamiento básico del amoníaco en agua, ya que el NH_3 aceptaría un protón de la molécula de agua que, ahora, se comportaría como un ácido de Brönsted-Lowry!



Y de estos dos procesos, conviene señalar que:

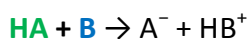
1. Hemos colocado una doble flecha en la ecuación química. Esto significa que el proceso es reversible en mayor o menor cuantía, justo lo que determine el valor de su constante de equilibrio.

2. Una misma sustancia puede comportarse como ácido o como base en función de con qué sustancia reaccione; es decir, de que tenga mayor o menor característica ácido/base que ella.

Por último, el concepto de *neutralización*, según esta teoría, no es más que la transferencia de un protón de un ácido a una base. Por ejemplo, el HCl (ácido) cedería un protón al NH₃ (base), formándose una molécula de NH₄Cl.

3.1. Pares conjugados ácido-base

Veamos el proceso de transferencia de protones entre un ácido genérico monoprótico (aquel que tiene un solo protón ácido), que representaremos por HA, y una base genérica, B. La ecuación que representa el proceso es:



Ácido Base

Pero si el proceso es reversible, la especie HB⁺ puede ceder el protón a la especie A⁻ según la ecuación:



Base Ácido

Y ahora en ambas ecuaciones podemos observar que las especies HA, ácido y A⁻ son interconvertibles mediante la ganancia o pérdida de un protón. Decimos de ellas que forman un *par ácido-base conjugado*, representándose por HA/A⁻. De la misma forma, las especies HB⁺ y B forman el segundo par ácido-base conjugado. Y si la primera sustancia le damos el número 1, los dos procesos anteriores se resumen en:

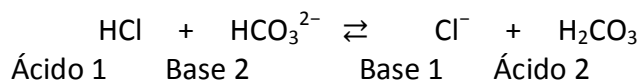
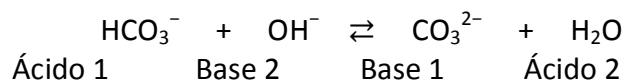


Por último, parece razonable entender que cuanto mayor sea la tendencia de un ácido a ceder protones (ácido fuerte), menor será la tendencia de su par conjugado a aceptarlos (base débil).

3.2. Sustancias anfóteras.

La teoría de Brønsted-Lowry permite justificar por qué muchas sustancias pueden actuar a veces como ácidos y otras, como bases. Así, por ejemplo, hemos visto como el agua se comporta como una base frente al ácido clorhídrico, pero, sin embargo, actúa como ácido frente al amoníaco. A este tipo de sustancias se las denomina *anfóteras*.

Otro ejemplo muy característico es el ion HCO₃⁻. Así, frente a una base fuerte, como, por ejemplo, los iones hidróxido, OH⁻, actúa como ácido, pero ante el ácido clorhídrico, un ácido más fuerte que él, lo hace como una base.



3.3. Comparación con la teoría de Arrhenius.

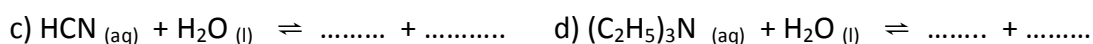
La teoría de Brønsted-Lowry es más completa que la de Arrhenius, por lo que los ácidos y las bases de Arrhenius también lo serán en esta nueva teoría. Pero, además, presenta los siguientes avances:

- 1) Las definiciones de Brønsted-Lowry no se limitan a disoluciones acuosas; son válidas para cualquier otro disolvente o para procesos que no transcurran en disolución.
- 2) Aunque respecto al concepto de ácido (en disolución acuosa), ambas definiciones son muy parecidas, la definición de base presenta notables diferencias de una teoría a otra. La nueva teoría permite añadir un numeroso grupo de sustancias incapaces de ser clasificadas por Arrhenius como bases. Por ejemplo, NH_3 , CO_3^{2-} , S^{2-} , CN^- , aminas,....
- 3) Permite dar una explicación a la existencia de sustancias anfóteras.

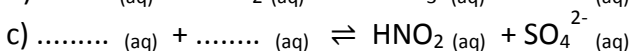
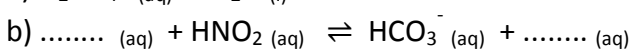
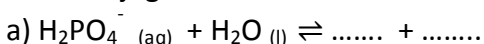
A.1. Justifica, mediante su reacción con el agua: a) El carácter ácido de las especies químicas H_3O^+ y H_2SeO_4 ; b) El carácter básico de las especies químicas SO_4^{2-} y HSO_3^- . Escribe las correspondientes reacciones.

A.2. Indica: a) Las bases conjugadas de cada uno de los ácidos: HBr , H_2S , HSO_4^- ; b) Los ácidos conjugados de cada una de las bases: HCO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} .

A.3. Identifica los pares ácido-base conjugados de Brønsted-Lowry en cada una de las siguientes ecuaciones:



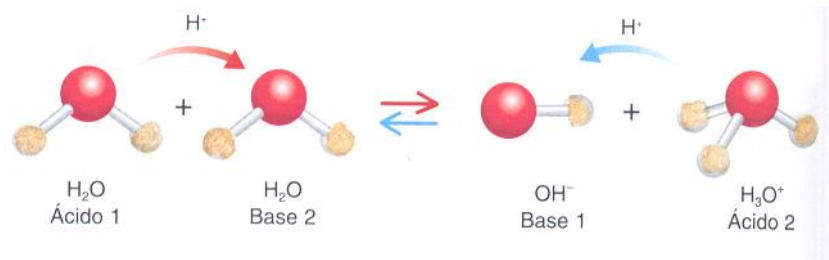
A.4. Complete las siguientes reacciones ácido-base e identifique los correspondientes pares ácido-base conjugados:



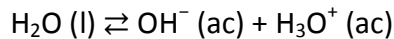
4. Equilibrio iónico del agua.

Se ha comprobado experimentalmente que el agua pura presenta una ligerísima conductividad eléctrica, lo que está sugiriendo que en ella deben existir iones (cargas eléctricas) aunque sean en escasa concentración.

La baja conductividad eléctrica del agua se puede justificar si tenemos en cuenta su carácter anfótero. Esta propiedad permite que entre dos moléculas de agua haya un proceso de transferencia de protones, denominado autoprotólisis, que origina una débil *autoionización*:



Es decir:



Como estamos ante un proceso reversible, podremos aplicarle la ley del equilibrio químico. Puesto que la cantidad de moléculas disociadas es muy pequeña, es válido suponer que la concentración de agua no varía (55,6 mol/L) e incluirla dentro de la constante de equilibrio K_c . Es decir:

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

Al producto $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$, que es constante se le denomina *constante de ionización del agua o producto iónico del agua* y suele representarse por K_w . Por tanto, la expresión de la constante de equilibrio quedaría:

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

Como cualquier constante de equilibrio, su valor solo depende de la temperatura, siendo de $1,00 \cdot 10^{-14}$ a 25° C. También hemos de observar que en la reacción de autoionización se forma igual número de iones hidronio que de iones hidróxido, esto es:

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

Se dice que *cualquier disolución acuosa que cumpla esta condición es neutra*.

En este caso se debe cumplir:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (K_w)^{1/2} = (10^{-14})^{1/2} = 10^{-7} \text{ M}$$

En las *disoluciones ácidas* hay un exceso de iones H_3O^+ respecto de los iones OH^- , pero el valor constante de K_w exige que la concentración de los iones OH^- disminuya en la misma cantidad que el aumento de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Es decir:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ M (a 25° C)}$$

Por el contrario, en las *disoluciones básicas* hay un exceso de iones OH^- respecto a los iones H_3O^+ , aunque manteniéndose constante el valor de K_w :

$$[\text{OH}^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ M (a 25° C)}$$

4.1. Medida de la acidez de una disolución: Concepto de pH

En las disoluciones acuosas, las concentraciones de los iones hidronio, H_3O^+ , e iones hidróxido, OH^- , están relacionadas a través del producto iónico del agua, por lo que, conocida la concentración de uno de ellos, podemos determinar inmediatamente la concentración del otro. Normalmente se suele utilizar la concentración de iones hidronio.

Pero ocurre que, en general, los valores de estas concentraciones son pequeños y muy variados, por lo que es conveniente introducir una escala más sencilla para conocer la acidez (o basicidad) de un medio sin tener que manejar continuamente potencias negativas de diez. Por esto, el químico danés S.P. Sørensen introdujo en 1909 el *concepto de pH*, definiéndolo como el *logaritmo decimal de la concentración de iones H_3O^+ cambiado de signo*. Es decir:

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

Análogamente se puede definir: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$. Teniendo en cuenta la expresión del producto iónico del agua y su valor a 25° C, para esta temperatura se tiene:

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

Por tanto a dicha temperatura, podemos establecer que si:

	pH	[H ₃ O ⁺]	[OH ⁻]	pOH
Disolución básica ↑	14	10 ⁻¹⁴	1	0
	13	10 ⁻¹³	10 ⁻¹	1
	12	10 ⁻¹²	10 ⁻²	2
	11	10 ⁻¹¹	10 ⁻³	3
	10	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	4
	9	10 ⁻⁹	10 ⁻⁵	5
	8	10 ⁻⁸	10 ⁻⁶	6
	7	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	7
	6	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸	8
	5	10 ⁻⁵	10 ⁻⁹	9
Neutro	4	10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰	10
	3	10 ⁻³	10 ⁻¹¹	11
	2	10 ⁻²	10 ⁻¹²	12
	1	10 ⁻¹	10 ⁻¹³	13
	0	1	10 ⁻¹⁴	14
Disolución ácida ↓				

Fig. 7 Escalas de pH, [H₃O⁺] y [OH⁻]

pH < 7, la disolución es ácida
 pH = 7, la disolución es neutra
 pH > 7, la disolución es básica.

Debido al signo menos que lleva delante el logaritmo, la escala de pH va en sentido contrario al de la concentración de iones H₃O⁺. Es decir, cuanto más ácida sea una disolución, la concentración de iones H₃O⁺ es cada vez mayor, pero el valor del pH es menor.

Hay que señalar que son posibles valores negativos de pH y valores mayores que 14. El primer caso corresponde a disoluciones donde siempre es [H₃O⁺] > 1 mol/L, y el segundo cuando sea [OH⁻] > 1 mol/L. El conocimiento de la acidez de un medio es muy importante, ya que numerosas reacciones químicas de extraordinaria importancia, tanto en procesos industriales como en organismos vivos, sólo se llevan a cabo en ciertos intervalos de pH. Por eso conviene disponer de

aparatos que midan con exactitud el valor de dicha propiedad.

En el laboratorio, y de una forma muy aproximada, se puede conocer la acidez de un medio mediante la utilización de *indicadores*, sustancias de las que hablaremos más adelante.

Un indicador muy utilizado es el *papel indicador universal*. En realidad está constituido por una mezcla de indicadores, lo que permite disponer de una amplia gama de colores en función del pH del medio. Si esta gama de colores se calibra, se puede conocer, de forma aproximada, el pH de una disolución.

Pero la forma más precisa de medir el pH es mediante el uso de un aparato llamado *pehachímetro*. El funcionamiento de este aparato, que, en suma, es un potenciómetro, está basado en la medida de la diferencia de potencial eléctrico que se establece entre dos electrodos: uno de referencia, y otro, sensible a los iones hidronio, que va introducido en la disolución cuyo pH se quiere medir. El aparato mide este potencial y luego lo lee en una escala calibrada en unidades de pH.

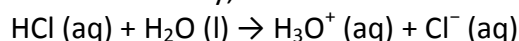
A.5. Ordena, de la más ácida a la más básica, las siguientes disoluciones: [H₃O⁺] = 10⁻³; pOH = 2,7; [OH⁻] = 10⁻⁴; [H₃O⁺] = 10⁻⁸; [OH⁻] = 10⁻⁶; pH = 3,5; [OH⁻] = 10⁻²; pH = 7; [H₃O⁺] = 10⁻¹³.

5. Fuerza relativa de los ácidos y de las bases.

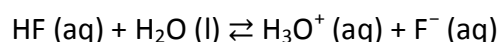
Hemos visto que Arrhenius, en su teoría de la disociación electrolítica, introduce el concepto de grado de disociación, lo que permitió en su momento hacer una primera comparación de la fuerza de un ácido o de una base, ya que podemos decir:

Un ácido (o una base) es fuerte cuando en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado. Por el contrario, será ácido (o base) débil cuando esté poco disociado.

Según la teoría de Brønsted-Lowry, un ácido es una sustancia que tiene tendencia a ceder un protón, mientras que una base tiene tendencia a aceptarlo. Esta tendencia de los ácidos a ceder protones es muy variable. Por ejemplo, el ácido clorhídrico, HCl, un electrólito fuerte, muestra tanta tendencia a cederlos que en las disoluciones acuosas diluidas sus moléculas están ionizadas casi en su totalidad. Por este motivo, en la teoría de Brønsted-Lowry, el ácido clorhídrico se denomina ácido fuerte.



A diferencia del HCl, el ácido fluorhídrico es un ácido débil, con poca tendencia de ceder protones a las bases. Como, a su vez, los iones F⁻ formados por ionización tienden a reaccionar con los iones H₃O⁺, se establece el equilibrio:

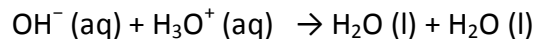


- Los *ácidos fuertes* se ionizan completamente en las disoluciones acuosas diluidas, debido a su gran tendencia a ceder iones H^+ . Son ácidos fuertes el HCl, el $HClO_4$, el HBr, el HI, el H_2SO_4 y el HNO_3 .
- Los *ácidos débiles* sólo se ionizan parcialmente, a causa de su débil tendencia a ceder iones H^+ , apareciendo un equilibrio entre las moléculas no ionizadas y los iones formados.

De modo semejante, distinguimos las bases fuertes de las débiles:

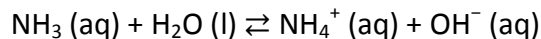
- Las *bases fuertes* muestran gran tendencia a recibir iones H^+ de los ácidos. Son bases fuertes el LiOH, el NaOH, el RbOH, el $Ca(OH)_2$, el $Sr(OH)_2$ y el $Ba(OH)_2$.

Una disolución acuosa diluida de hidróxido de sodio, NaOH, electrólito fuerte, contiene casi exclusivamente iones Na^+ y OH^- . Como consecuencia, es una base fuerte, ya que el ion hidróxido, muestra una gran tendencia de recibir el ion H^+ .



- Las *bases débiles* tienen poca tendencia a recibir iones H^+ , apareciendo un equilibrio entre las moléculas no ionizadas y los iones formados.

Hay muy pocas bases débiles solubles en agua; una de ellas es el amoníaco, NH_3 . Una disolución acuosa de NH_3 contiene en equilibrio las moléculas no ionizadas y los iones NH_4^+ y OH^- formados en la reacción con el agua:

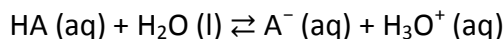


5.1. Medida de la fuerza relativa de los ácidos y de las bases.

La ionización de un ácido o de una base es una reacción de equilibrio que lleva asociada una constante de equilibrio. De forma cuantitativa, las fuerzas de los ácidos o de las bases pueden establecerse comparando las tendencias que tienen a ceder o a ganar protones frente a una misma sustancia. De forma habitual, para medir la fuerza de los ácidos y de las bases, elegiremos el agua como sustancia de referencia.

Fuerza relativa de los ácidos.

Cuando un ácido monoprótico se halla en disolución acuosa, existe un equilibrio entre las moléculas de ácido no disociadas y sus iones en disolución.



Si aplicamos la ley de acción de masas a dicho equilibrio:

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

La concentración de agua en disoluciones diluidas y poco disociadas permanece prácticamente constante, $[H_2O] = 55,5 \text{ mol/L}$, al variar la concentración de ácido. Por tanto, podemos incluir este valor dentro de la constante de equilibrio:

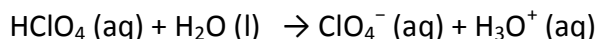
$$K_a = K' \cdot [H_2O] = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

La constante K_a característica del ácido se llama *constante de ionización* o *constante de acidez*. Como otras constantes de equilibrio, sólo depende de la temperatura.

El valor de la constante de ionización de un ácido, K_a , indica el grado en que se produce la transferencia de protones entre el ácido y el agua.

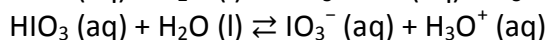
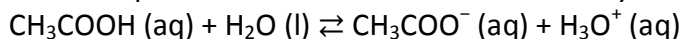
- Si el valor de la constante de ionización del ácido es muy elevado, $K_a \gg 1$, como en el caso del $HClO_4$, el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha y, en consecuencia, el *ácido es muy*

fuerte. La ecuación correspondiente se suele representar con una sola flecha (\rightarrow), que indica que el ácido se encuentra prácticamente disociado en su totalidad.



- Si el valor de la constante de ionización es pequeño o muy pequeño, como en el caso del HIO_3 o del CH_3COOH , las moléculas están poco o muy poco disociadas, y el ácido es débil o muy débil.

En estos casos se establece un equilibrio entre las moléculas de ácido y sus iones en disolución:



Podemos concluir que un ácido será más débil cuanto menor sea su constante de ionización. Por el contrario, cuanto mayor sea la constante de ionización, mayor será la fuerza del ácido.

ACTIVIDAD RESUELTA

El "agua fuerte" es una disolución acuosa que contiene un 25% en masa de HCl y tiene una densidad de $1,09 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Se disuelven 15 mL de la misma añadiendo agua hasta un volumen final de 250 mL. Calcule las concentraciones de H_3O^+ , OH^- y el pH de la disolución diluida

El ácido clorhídrico, HCl, es un ácido fuerte por lo que se encuentra totalmente disociado:

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Debemos calcular, pues, cuál es la concentración de dicho ácido:

$$15 \text{ mL disoluc.} \cdot \frac{1,09 \text{ g disoluc.}}{1 \text{ mL disoluc.}} \cdot \frac{25 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disoluc.}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,11 \text{ mol HCl} \rightarrow$$

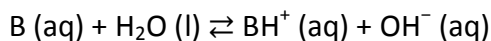
$$[\text{HCl}] = \frac{0,11 \text{ mol}}{0,25 \text{ L}} = 0,45 \text{ M} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,45 \text{ M} \rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{0,45} = 2,23 \cdot 10^{-14} \text{ M} \rightarrow$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,45 = 0,34$$

A.6. Calcula la concentración de H_3O^+ y el pH de una disolución de H_2SO_4 0,01 M.

Fuerza relativa de las bases.

La fuerza relativa de las bases en disolución acuosa se puede deducir observando sus constantes de ionización. Cuando una base cualquiera, B, se halla en disolución acuosa, se establece el siguiente equilibrio:



De acuerdo con la ley de acción de masas, la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Si suponemos que la concentración de agua permanece constante, al igual que ocurriría en los ácidos débiles, podemos incluirla en la constante de equilibrio:

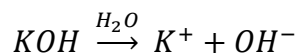
$$K_b = K_c [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

La constante K_b , característica de la base, se llama *constante de ionización de la base* o *constante de basicidad*. Un alto valor de K_b indica que estamos hablando de una base fuerte; por el contrario, un valor pequeño de la K_b indica que la base es débil.

ACTIVIDAD RESUELTA

- a) Calcule los gramos de KOH necesarios para preparar 250 mL de una disolución acuosa para que su pH sea 10.
 b) ¿Cuál es el pH de 100 mL de una disolución 0,25 M de hidróxido de calcio?

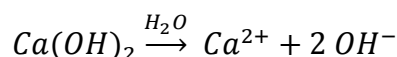
a) El hidróxido de potasio, KOH, es una base fuerte por lo que está totalmente disociada:



Si $pH = 10 \rightarrow pOH = 14 - pH = 4$, por lo que $[OH^-] = 10^{-4} M$, que será también la concentración de KOH. En 250 mL de dicha disolución habrá:

$$250 \text{ mL} \cdot \frac{10^{-4} \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{56 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ g de KOH}$$

b) El hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, es una base fuerte por lo que está totalmente disociada:



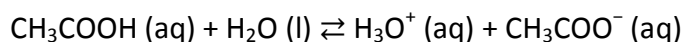
$$[OH^-] = 2 \cdot 0,25 = 0,5 M \rightarrow pOH = -\log[OH^-] = -\log 0,5 = 0,6 \rightarrow pH = 14 - pOH = 13,4$$

5.2. Relación entre K_a y K_b .

Las constantes de ionización de las bases con frecuencia no están tabuladas, porque las podemos deducir fácilmente a partir de las constantes de ionización de los ácidos correspondiente.

En el proceso de ionización de un ácido débil, por ejemplo el ácido acético, CH_3COOH , la constante de ionización del ácido, K_a , y la constante de ionización de su base conjugada, K_b , se pueden relacionar de forma cuantitativa.

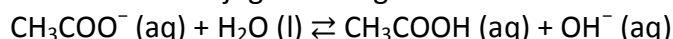
El ácido acético es un ácido débil:



La constante valdrá:

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

El equilibrio de disociación de su base conjugada en agua será:



La constante K_b valdrá:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Si multiplicamos y dividimos la constante K_b por la concentración H_3O^+ , queda la siguiente expresión:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow K_a \cdot K_b = K_w$$

Conocidas la constante de ionización de un ácido, K_a , y el producto iónico del agua, K_w , podemos calcular la constante de basicidad, K_b , de su base conjugada. Esta relación confirma que cuanto más débil es un ácido, más fuerte es su base conjugada.

ACTIVIDAD RESUELTA

Una disolución 0,05 M de ácido láctico, $HC_3H_5O_3$, tiene un pH igual a 2,95. Calcule:

- a) La concentración molar de todas las especies en disolución.

b) El valor de la constante K_a del ácido láctico y el valor de la constante K_b de su base conjugada.

	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Concentración inicial	0,05	0	0
Se transforman	- x	+ x	+ x
Concentración equilibrio	$0,05 - x$	x	x

Puesto que el $\text{pH} = 2,95$ querrá decir que $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 10^{-2,95} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y como $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-] = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3] = 0,05 - 1,12 \cdot 10^{-3} = 0,048 \text{ M}$

b)

$$K_a = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} = \frac{(1,12 \cdot 10^{-3})^2}{0,048} = 2,61 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a \cdot K_b = K_W \rightarrow K_b = \frac{K_W}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,61 \cdot 10^{-5}} = 3,83 \cdot 10^{-10}$$

A.7. Una disolución 0,1 M de fluoruro de hidrógeno, HF, tiene un pH de 2,0. Calcule:

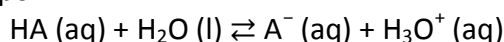
- Las concentraciones en el equilibrio de todas las especies presentes en la disolución
- El valor de la constante K_a del HF y el valor de la constante K_b de su base conjugada.

5.3. Grado de disociación.

Otra forma de comparar la fuerza de los ácidos y las bases es utilizar el *grado de ionización*, α , que representa la fracción de moles de ácido o de base que están disociados (es decir, la relación entre la concentración del ácido o de la base ionizados en el equilibrio y su concentración inicial).

$$\alpha = \frac{[\text{HA}]_{\text{disociado}}}{[\text{HA}]_{\text{inicial}}}$$

En general, para un ácido del tipo HA:



La concentración del ácido que se ioniza es igual a la concentración en el equilibrio de los iones H_3O^+ , y a la concentración en el equilibrio de la base conjugada, A^- , de donde:

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{inicial}}}$$

Si conocemos el valor de la constante de acidez de un ácido débil, podemos calcular fácilmente su grado de disociación en agua, y viceversa.

ACTIVIDAD RESUELTA

El ácido metanoico, HCOOH , es un ácido débil. Al disolver 0,23 g de ácido metanoico en 50 mL de agua, obtenemos una disolución de $\text{pH} = 2,3$. Calcula: a) La constante de disociación de dicho ácido; b) El grado de disociación.

a) La concentración inicial del ácido metanoico será: $\frac{0,23 \text{ g HCOOH} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}}}{0,05 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$

	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Concentración inicial	0,1	0	0
Se transforman	- x	+ x	+ x
Concentración equilibrio	$0,1 - x$	x	x

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,3 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = x = 10^{-2,3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M y } [\text{HCOOH}] = 0,1 - 5 \cdot 10^{-3}$$

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(5 \cdot 10^{-3})^2}{(0,1 - 5 \cdot 10^{-3})} = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

b)

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]_{in}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

ACTIVIDAD RESUELTA

Una disolución acuosa de amoníaco 0,1 M tiene un pH de 11,1. Calcule: a) La constante de disociación del amoníaco; b) El grado de disociación del amoníaco. (Sol.: $1,67 \cdot 10^{-5}$; 0,013).

a)

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
Concentración inicial	c	0	0
Se transforma	- x	+ x	+ x
Concentración equilibrio	$c - x$	x	x

$$\text{Si } \text{pH} = 11,11 \rightarrow \text{pOH} = 14 - 11,1 = 2,9, \text{ por lo que } [\text{OH}^-] = 10^{-2,9} \text{ M} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{NH}_4^+]$$

Sustituyendo las concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]} = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{0,1 - 1,26 \cdot 10^{-3}} \approx \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{0,1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

b)

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]_{equilibrio}}{[\text{NH}_3]_{inicial}} = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,0126$$

A.8. Se disuelven 5,0 gramos de metilamina (CH_3NH_2) hasta obtener 300 mL de una disolución cuyo pH es 12,2. Determine:

- a) El grado de disociación de la metilamina en la disolución
- b) La constante de basicidad de dicha sustancia

Datos: Masas atómicas: C=12; N=14; H=1

A.9. Se desean preparar 250 mL de una disolución de ácido nitroso cuyo pH sea 3'5. Determine:

- a) La masa de ácido nitroso que se precisa para prepararla.
- b) El grado de disociación del ácido en dicha disolución.

DATOS: $K_a (\text{HNO}_2) = 7'1 \cdot 10^{-4}$; H = 1; N = 14; O = 16

5.4. Relación entre la fuerza de un ácido y la de su base conjugada.

En un ácido débil, el equilibrio de disociación está poco desplazado hacia la derecha; por lo tanto, el proceso inverso, aquel en el que la especie A^- se comporta como base y capta un protón, estará muy desplazado hacia la izquierda. Este razonamiento puede aplicarse igualmente en el caso de las bases y nos lleva a la siguiente conclusión:

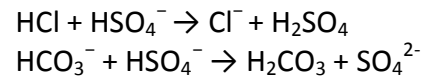
- *Cuanto más débil sea un ácido, más fuerte será su base conjugada, y viceversa.*
- *Cuanto más débil sea una base, más fuerte será su ácido conjugado y viceversa.*

En la tabla siguiente se recogen los valores de K_a de una serie de especies. En las primeras filas se muestran ácidos cuya K_a es «muy grande»; se trata de ácidos que están totalmente ionizados en agua, por lo que parece que tienen la misma fuerza. Cuando esto sucede, se dice que el *disolvente*

Ácido	Base conjugada	K_a (a 25 °C)
Ácidos fuertes	ClO_4^-	Muy grande
	I^-	Muy grande
	Br^-	Muy grande
	Cl^-	Muy grande
	NO_3^-	Muy grande
	HSO_4^-	Muy grande
	H_2O	55,5
	HSO_3^-	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	HSO_4^{2-}	$1,2 \cdot 10^{-2}$
	$H_2PO_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
	F^-	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	$HCOO^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
	CH_3-COO^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	HCO_3^-	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	SO_3^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	HS^-	$9,1 \cdot 10^{-8}$
	HPO_4^{2-}	$6,2 \cdot 10^{-8}$
	NH_3	$5,6 \cdot 10^{-10}$
	CN^-	$4,9 \cdot 10^{-10}$
	CO_3^{2-}	$5,6 \cdot 10^{-11}$
	PO_4^{3-}	$2,2 \cdot 10^{-13}$
	S^{2-}	$1,1 \cdot 10^{-14}$
	OH^-	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Ácidos débiles	NH_3	Muy pequeña
	OH^-	Muy pequeña

tiene un *efecto nivelador*; para apreciar la distinta fortaleza de esos ácidos, habría que disolverlos en un disolvente más ácido que el agua, por ejemplo, ácido acético, que sería un *disolvente diferenciador*.

Cuando dos sustancias que tienen capacidad para comportarse como ácido o como base (anfóteros) reaccionan entre sí, se manifestarán de una forma o de otra en función de su fortaleza relativa. Veamos dos ejemplos:



En el primer caso, el ácido clorhídrico (HCl) es más fuerte que el ion hidrogenosulfato (HSO_4^-) por lo que será el ácido que ceda el protón y se convierta en Cl^- ; el hidrogeno sulfato se comporta como una base. En el segundo caso, el ion hidrogenocarbonato (HCO_3^- , $K_a = 5,6 \cdot 10^{-11}$) es un ácido más débil que el ion hidrogenosulfato (HSO_4^- , $K_a = 1,2 \cdot 10^{-2}$); el hidrogenosulfato se comporta como un ácido que cede su protón al hidrogenocarbonato, que actúa como base.

Cuando reaccionan entre sí dos ácidos, la especie que se comporta como ácido será aquella que tenga mayor K_a .

A.10. Se tienen dos disoluciones acuosas de igual concentración de ácido fluorhídrico: ($K_a = 7,0 \cdot 10^{-4}$) y otra de ácido nitroso ($K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$). Conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- a) ¿Cuál de los dos ácidos es más débil?
- b) ¿Cuál de los dos ácidos tiene un grado de disociación mayor?
- c) ¿Cuál de las dos bases conjugadas es más débil?

5.5. Fuerza de los ácidos y estructura molecular.

Se ha comprobado experimentalmente que la fuerza de los ácidos tiene alguna relación con la propia estructura de su molécula.

A modo de ejemplo, consideramos esta relación en algunas series de ácidos, estando todos ellos en las mismas condiciones de concentración y temperatura de la disolución.

- La *energía del enlace H – X* es determinante para justificar la fuerza de los ácidos. Cuanto menor es dicha energía, menos estable es el enlace y con mayor facilidad se cede el ion H⁺ (tabla 1).
- Cuanto más *electronegativo* es el halógeno, más atrae al par electrónico que comparte con el oxígeno unido al H. Al polarizarse más el enlace O – H, se ioniza con más facilidad: el ácido es más fuerte (tabla 2).
- Cuanto mayor es el *número de átomos de O* alrededor del Cl, mayor es la capacidad de éste para polarizar el enlace O – H y con más facilidad se cede el ion H⁺: el ácido es más fuerte (tabla 3)

Ácido	Energía de enlace (kJ·mol ⁻¹)
HF	568,2
HCl	431,9
HBr	366,1
HI	298,3

Tabla 1.

Ácido	Electronegatividad del halógeno
HClO ₄	3,0
HBrO ₄	2,8
HIO ₄	2,5

Tabla 2.

Ácido	Número de oxidación del cloro
HClO	+1
HClO ₂	+3
HClO ₃	+5
HClO ₄	+7

Tabla 3.

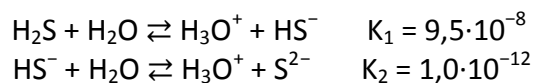
5.6. Ácidos polipróticos.

Se denominan *ácidos polipróticos* los ácidos capaces de *ceder dos o más protones*. Algunos ejemplos muy característicos de estos ácidos son H₂SO₄, H₃PO₄ y H₂S.

Su ionización tiene lugar mediante reacciones sucesivas en cada una de las cuales se ioniza un protón. Si alguna de estas reacciones no es completa, se produce un equilibrio con su propia constante de ionización característica.

La base conjugada de cada reacción parcial se convierte en el ácido conjugado de la reacción parcial siguiente.

Por ejemplo:



En los ácidos inorgánicos el valor de la constante de ionización decrece conforme progresa la ionización sucesiva de los iones H⁺.

6. Estudio cualitativo de acidez o basicidad de la disolución de sales en agua.

Numerosas sales, al disolverse en agua, se comportan como ácidos o bases de Brønsted-Lowry, ya que, al menos, uno de los iones que se forman es capaz de ceder iones H⁺ al agua o bien recibirlos de ella. Este fenómeno se denomina *hidrólisis* y conlleva un exceso de iones H₃O⁺ o bien de iones OH⁻, por lo que el pH será distinto de 7.

La hidrólisis de una sal es la reacción ácido-base que pueden realizar los iones de la sal con el agua.

El estudio de este fenómeno requiere:

1. Considerar que en la sal el anión procede del ácido, H⁺A⁻, y, por tanto, el catión procede de la base. Esto nos lleva a considerar cuatro casos posibles, según la fuerza relativa del ácido y de la base: ácido fuerte/base fuerte, ácido fuerte/base débil, ácido débil/base fuerte y ácido débil/base débil.

2. Recordar el concepto de par conjugado y la relación ácido-base que existe entre las dos especies. Es decir:

- Para un *ácido fuerte*, su par conjugado tendrá comportamiento de *base muy débil* o, dicho de otra forma, no reaccionará con el agua. Análogamente, una *base fuerte* tiene un par conjugado que *no tiene propiedades ácidas apreciables*, no experimentando, tampoco, reacción con el agua.
- Por el contrario, para un *ácido débil*, su par conjugado *sí* manifestará en cierta medida *propiedades básicas*, es decir, podrá aceptar protones del agua. Y, de la misma forma, una *base débil* tiene un par conjugado con *propiedades ácidas*, lo que significa que podrá ceder en cierto grado protones al agua.

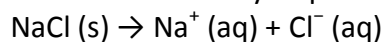
6.1. Sales de ácido fuerte y base fuerte.

Es el caso, entre otros, del cloruro de sodio, NaCl, el nitrato de sodio, NaNO₃, o el yoduro de potasio, KI

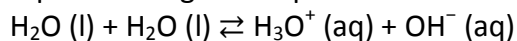
Los cationes Na⁺ y K⁺ proceden de bases fuertes: NaOH y KOH, respectivamente. Los iones Cl⁻, NO₃⁻ e I⁻ proceden de ácidos fuertes: HCl, HNO₃ y HI, respectivamente.

Consideremos el caso de una disolución acuosa de NaCl.

➤ La disociación iónica de la sal en disolución es total y se produce según la ecuación:



➤ La autoionización del agua se produce según el equilibrio:



➤ El catión Na⁺ y el anión Cl⁻, ambos hidratados, son, respectivamente, el ácido y la base conjugados de NaOH y HCl. Por ser éstos muy fuertes, los iones Na⁺ y Cl⁻ son demasiado débiles para reaccionar con el agua.

➤ En consecuencia, el equilibrio del H₂O no queda alterado y se mantiene su pH igual a 7. La disolución es neutra.

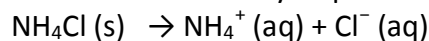
✚ *Las sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte no producen reacción de hidrólisis, por lo que no modifican el pH del agua (pH = 7). La disolución resultante siempre es neutra.*

6.2. Sales de ácido fuerte y base débil.

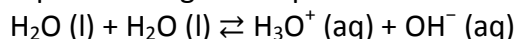
En este grupo se encuentran, entre otras, las sales amónicas procedentes de ácidos fuertes, como el cloruro de amonio, NH₄Cl, y el nitrato de amonio, NH₄NO₃. El catión NH₄⁺ procede de una base débil, el NH₃, mientras que los aniones Cl⁻ y NO₃⁻ proceden, respectivamente, de los ácidos fuertes HCl y HNO₃.

Consideremos ahora el caso de una disolución acuosa de cloruro de amonio, NH₄Cl.

➤ La disociación iónica de la sal en disolución es total y se produce según la ecuación:

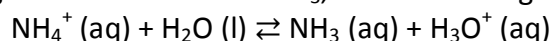


➤ La autoionización del agua se produce según el equilibrio:



➤ El anión Cl⁻ hidratado no reacciona con el agua.

El catión NH₄⁺, ácido conjugado de la base débil NH₃, se hidroliza según el equilibrio:



➤ Debido al aumento de la concentración de iones H₃O⁺, la disolución es ácida y el pH disminuye: pH < 7. La disolución es ácida.

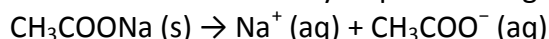
- ✚ *Por reacción de hidrólisis del catión, la disolución de las sales procedentes de ácido fuerte y base débil es ácida.*

6.3. Sales de ácido débil y base fuerte.

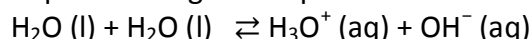
En este grupo se integran, entre otras sales, el carbonato de sodio, Na_2CO_3 , el hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO_3 , el acetato de sodio CH_3COONa , y el cianuro de potasio, KCN . Los cationes Na^+ y K^+ proceden de base fuertes, mientras que los aniones CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- y CN^- , proceden de ácidos débiles, H_2CO_3 , CH_3COOH y HCN .

Consideremos el caso de la disolución acuosa de acetato de sodio, CH_3COONa .

- La disolución iónica de la sal en disolución es total y se produce según la ecuación:

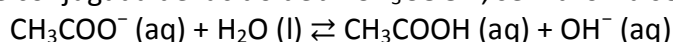


- La autoionización del agua se produce según el equilibrio:



- El catión Na^+ hidratado no reacciona con el agua.

El anión CH_3COO^- , base conjugada del ácido débil CH_3COOH , se hidroliza según el equilibrio:



- Debido al aumento de la concentración de iones OH^- , la disolución es básica y el pH aumenta: $\text{pH} > 7$. La disolución es básica.

- ✚ *Por reacción de hidrólisis del anión, la disolución de las sales procedentes de ácido débil y base fuerte es básica.*

6.4. Sales de ácido débil y base débil.

Este grupo integra, entre otras, las sales amónicas procedentes de ácidos débiles, como el acetato de amonio, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, el cianuro de amonio, NH_4CN , o el carbonato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. El catión NH_4^+ procede de la base débil NH_3 y los aniones CH_3COO^- , CN^- y CO_3^{2-} proceden de ácidos débiles CH_3COOH , HCN y H_2CO_3 .

En este tipo de disoluciones tanto el anión como el catión sufren hidrólisis y podrán presentar carácter ácido, básico o neutro, dependiendo de la fuerza relativa del anión y del catión.

En la hidrólisis de una sal de ácido débil y base débil es imposible determinar el carácter ácido o básico de la disolución sin conocer los valores de las respectivas constantes de ionización. De forma cualitativa, podemos hacer algunas predicciones:

- $K_b > K_a$. Si K_b del anión es mayor que K_a del catión, la disolución debe presentar *carácter básico*, porque el anión se hidrolizará en mayor grado que el catión y, por tanto, en el equilibrio: $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$
- $K_a > K_b$. En este caso, si K_a del catión es mayor que K_b del anión, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, y la disolución será *ácida*.
- $K_a = K_b$. Si K_a del catión es aproximadamente igual a K_b del anión, ambos iones se hidrolizan en el mismo grado. La disolución resultante será *neutra o casi neutra*. Éste es el caso del acetato de amonio, ya que las constantes de hidrólisis de los iones CH_3COO^- y NH_4^+ son iguales.

A.11. Explique mediante las reacciones correspondientes el pH que tendrán las disoluciones acuosas de las siguientes especies químicas.

- NaCN
- H_2S
- NH_4NO_3
- NaF

contrarrestar la perturbación externa, se desplaza hacia la izquierda, adquiriendo la disolución una tonalidad rojiza.

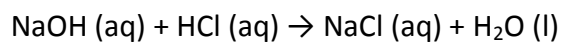
Por el contrario, un aumento de la basicidad, hará que disminuya la concentración de H_3O^+ (por combinación de éstos con los iones OH^-), lo que provocará que el equilibrio se desplace hacia la derecha, y la disolución tomará coloración amarilla.

Cada indicador tiene un *intervalo de viraje característico*, es decir, un entorno más o menos reducido de unidades de pH, dentro del cual se realiza el cambio de color. *Un indicador es tanto más útil cuanto menor es su intervalo de viraje y de forma más clara tiene lugar el cambio de color.*

7.3. Curvas de valoración.

Para entender el estudio de una curva de valoración, vamos a valorar 50 mL de una disolución 0,1 M de HCl (que estaría en el matraz erlenmeyer) con NaOH 0,1 M (contenida en la bureta).

La reacción de neutralización es:



Por tanto, como la reacción transcurre mol a mol y ambas disoluciones tienen la misma concentración, el punto de equivalencia debe alcanzarse cuando se hayan añadido 50 mL de NaOH.

Inicialmente, el pH de la disolución es el que proporciona el HCl 0,1 M, que es 1,0. Al ir añadiendo poco a poco NaOH, el pH de la disolución va subiendo *muy lentamente*, incluso en las proximidades del punto de equivalencia (ver tabla). En dicho punto, el pH será 7 (a 25°C), ya que la sal formada no experimentará hidrólisis.

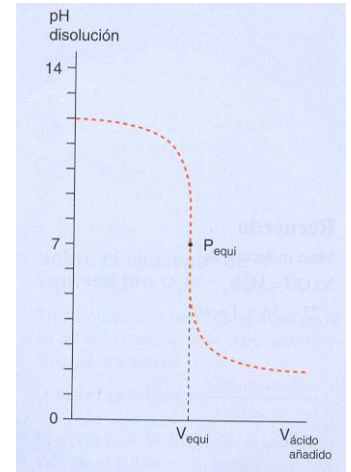
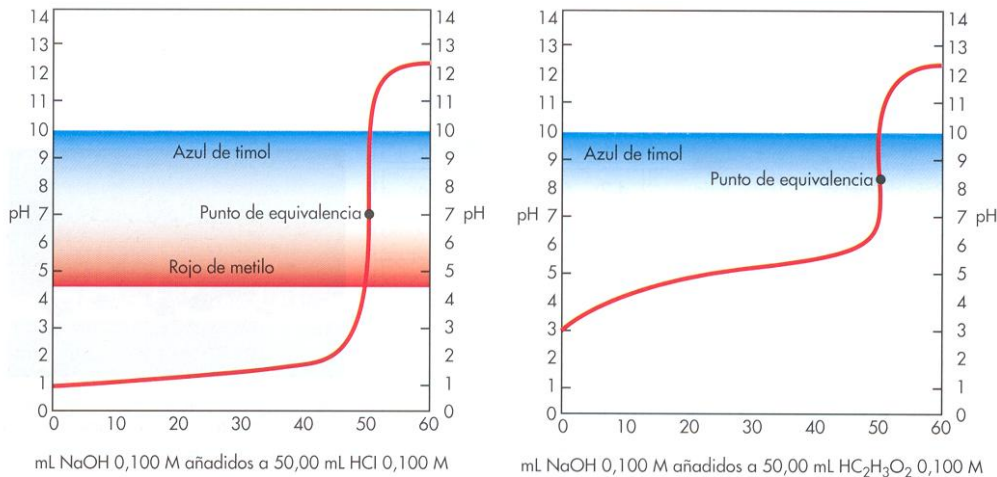
La adición de una sola gota de disolución de NaOH por encima del punto de equivalencia provoca una subida muy brusca del pH y, por tanto, el viraje del indicador. Puesto que cada indicador tiene distinto intervalo de viraje, es necesario elegir el adecuado. Una vez que la valoración ha terminado, si siguiéramos añadiendo NaOH, el pH de la disolución volvería a subir muy rápidamente.

La curva de pH de la valoración de una base fuerte (disolución problema) mediante un ácido fuerte (disolución patrón) es una imagen simétrica de la curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.

mL NaOH añadidos	Moles NaOH añadidos	Moles HCl sin reaccionar	Volumen final (mL)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
0	0	$5,0 \cdot 10^{-3}$	50	0,1 M	1
20	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	70	$3 \cdot 10^{-3} / 70 \cdot 10^{-3} = 0,043 \text{ M}$	1,37
40	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	90	$1 \cdot 10^{-3} / 90 \cdot 10^{-3} = 0,011 \text{ M}$	1,95
49	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	99	$0,1 \cdot 10^{-3} / 99 \cdot 10^{-3} \approx 0,001 \text{ M}$	3
49,9	$4,99 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-3}$	99,9	$\approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	4
50	$5 \cdot 10^{-3}$	0	100	$1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	7
51	$5,1 \cdot 10^{-3}$	Exceso de $0,1 \cdot 10^{-3}$ moles de NaOH	101	$[\text{OH}^-] = 0,1 \cdot 10^{-3} / 101 \cdot 10^{-3} \approx 0,001 \text{ M}$	11

Sin embargo cuando se valora un ácido débil con una base fuerte, aparecen *dos diferencias*. Por un lado, al ser un ácido débil, el pH inicial es mayor, por lo que el salto brusco es *menos acentuado*, y por otro, en el punto de equivalencia la disolución *no es neutra*, ya que la sal formada experimenta reacción de hidrólisis.

En este caso, el pH sería mayor que 7 (sal de ácido débil + base fuerte), por lo que, de nuevo, es necesario elegir el indicador adecuado, es decir, que vire en el intervalo donde se produce el salto brusco en el valor del pH. Por ejemplo, el azul de timol o la fenolftaleína.



ACTIVIDAD RESUELTA

Se disuelven 5 g de NaOH en agua suficiente para preparar 300 mL de disolución. Calcule: a) La molaridad de la disolución y el valor del pH; b) La molaridad de una disolución de HBr, de la que 30 mL de la misma son neutralizados con 25 mL de la disolución de la base. Masas atómicas: Na = 23; O = 16; H = 1.



$$[\text{NaOH}] = \frac{5 \text{ g} / 40 \text{ g/mol}}{0,3 \text{ L}} = 0,42 \text{ M} \rightarrow p\text{OH} = -\log 0,42 = 0,38 \rightarrow p\text{H} = 14 - 0,38 = 13,62$$

b) La reacción de neutralización correspondiente es: $\text{NaOH} + \text{HBr} \rightarrow \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$

Como se observa 1 mol de HBr necesitan para su neutralización 1 mol de NaOH.

En los 25 mL de NaOH 0,42 M hay: $0,025 \text{ L} \cdot \frac{0,42 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L}} = 0,0105 \text{ mol NaOH}$

De acuerdo con lo dicho 0,0105 mol de NaOH necesitarán para su neutralización:

$$0,0105 \text{ mol NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol HBr}}{1 \text{ mol NaOH}} = 0,0105 \text{ mol HBr}$$

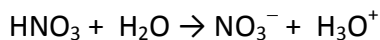
Que están contenidos en un volumen de 30 mL por lo que la molaridad será: $\frac{0,0105 \text{ mol HBr}}{0,03 \text{ L}} = 0,35 \text{ M}$

A.12. Una disolución comercial de ácido clorhídrico tiene una riqueza en peso del 32% y una densidad de 1,148 g/cm³. Calcule: **a)** El volumen de esa disolución que debemos tomar para preparar 300 mL de disolución 0,3 M de HCl; **b)** El volumen de disolución de Ba(OH)₂ 0,4 M necesario para neutralizar 100 mL de la disolución 0,3 M de HCl. H = 1; Cl = 35,5.

ACTIVIDAD RESUELTA

Calcule el pH de una disolución 0,02 M de ácido nítrico y el de una disolución 0,05 M de NaOH; b) El pH de la disolución que resulta al mezclar 75 mL de la disolución del ácido con 25 mL de la disolución de la base. Suponga los volúmenes aditivos.

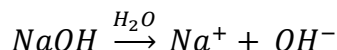
a) Como el ácido nítrico es un ácido fuerte su disociación en agua es total:



Como se observa un mol de ácido produce un mol de H_3O^+ , por lo que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,02 = 0,02 \text{ M y } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,02 = 1,7.$$

Como el hidróxido de sodio es una base fuerte su disociación en agua es total:



$$[\text{OH}^-] = 0,05 \text{ M y } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,05 = 1,3 \rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14 \rightarrow$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,3 = 12,7.$$

b) La reacción que se produce al mezclar las dos disoluciones es: $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ por lo que al mezclar las dos disoluciones 1 mol de ácido reaccionan con un mol de base.

$$\text{En 75 mL de disolución 0,02 M de ácido hay: } 0,075 \text{ L} \cdot \frac{0,02 \text{ mol}}{1 \text{ l}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol ácido}$$

$$\text{En 25 mL de disolución 0,05 M de base hay: } 0,025 \text{ L} \cdot \frac{0,05 \text{ mol}}{1 \text{ l}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol base}$$

De acuerdo con la estequiometría indicada los $1,5 \cdot 10^{-3}$ moles de HNO_3 necesitan:

$$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol HNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HNO}_3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NaOH, por lo que quedarán sin reaccionar:}$$

$0,25 \cdot 10^{-3}$ mol de HNO_3 , que estarán contenidos en un volumen de (75 + 25 = 100 mL), por lo que su concentración será:

$$0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,1 \text{ L} = 0,0025 \text{ M y como está totalmente disociada:}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0025 \text{ M y } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0025 = 2,6$$

A.13. Calcule: **a)** el pH de una disolución 0,02 M de H_2SO_4 y el de una disolución 0,05 M de NaOH; **b)** El pH de la disolución que resulta al mezclar 25 mL de la disolución del ácido con 75 mL de la disolución de la base

A.14. Se disuelve 2 gramos de una muestra que contiene hidróxido de calcio e impurezas inertes en agua. Calcule:

a) El porcentaje en peso de hidróxido de calcio en la muestra si se han necesitado 65 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0,5 M en la valoración de la muestra.

b) La concentración molar que debería tener la disolución de ácido clorhídrico para que el volumen necesario en la valoración de la muestra del apartado anterior fuese de 15 mL.

Datos: Masas atómicas: Ca = 40; Cl = 35,5; O = 16; H = 1

8.- Disoluciones reguladoras.

Es importante controlar el pH de las disoluciones en casos como los procesos biológicos o las fermentaciones para elaborar alcohol a partir de una levadura, pues en estos sistemas, un cambio en el pH puede tener efectos muy negativos. Por ejemplo, un cambio de 0,6 unidades en el pH de la sangre –que se sitúa alrededor de 7,4– puede ser mortal. Cualquier medicamento u otra sustancia que llegue a la sangre y que tenga un cierto carácter ácido o básico puede provocar esa variación; es preciso, por tanto, que exista algún mecanismo amortiguador.

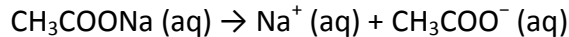
Las disoluciones reguladoras, también llamadas disoluciones tampón o amortiguadoras, tienen la propiedad de mantener fijo el pH del medio aunque se añadan pequeñas cantidades de un ácido o de una base.

Las disoluciones amortiguadoras se pueden formar de dos maneras:

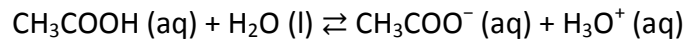
- Un ácido débil más una sal de ese ácido débil, como $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO}$.
- Una base débil más una sal de esa base débil, como $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

8.1. Disolución reguladora formada por un ácido débil más una sal de ese ácido débil.

La sal estará totalmente disociada en sus iones:

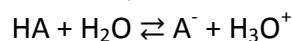


El equilibrio de disociación del ácido está regulado por su K_a :



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

La concentración del anión procedente de la sal influye en el equilibrio de ionización del ácido. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, desplazará el equilibrio hacia la izquierda, lo que hará que disminuya la cantidad de ácido que se disocia. En consecuencia, si partimos de las ecuaciones generales:



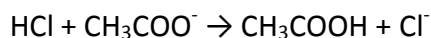
Podemos afirmar, con bastante fiabilidad, que:

$$K_a = \frac{[\text{A}^- \text{ sal}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ácido}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^- \text{ sal}]}{[\text{ácido}]} \text{ (siendo } \text{p}K_a = -\log K_a \text{)}.$$

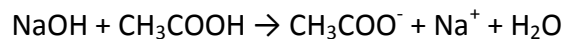
Es posible, pues, conocer el pH de la disolución reguladora a partir de la concentración del anión de la sal y de la concentración del ácido.

• Mecanismos de regulación

- Si añadimos una pequeña cantidad de ácido fuerte a la disolución reguladora, este reacciona con la especie básica, que es el anión de la sal. El resultado será el aumento de la concentración del ácido débil.



- Si añadimos una pequeña cantidad de base fuerte a la disolución reguladora, esta reaccionará con la especie ácida y aumentará la concentración de la sal:

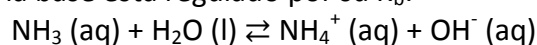


8.2. Disolución reguladora formada por una base débil más una sal de esa base débil.

La sal de la base débil estará totalmente disociada en sus iones:



El equilibrio de disociación de la base está regulado por su K_b :



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

La concentración del catión procedente de la sal influye en el equilibrio de ionización de la base. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, desplazará el equilibrio hacia la izquierda, lo que hará que disminuya la cantidad de base que se disocia. En consecuencia podemos afirmar, con bastante fiabilidad, que:

$$K_b = \frac{[B^+ sal][OH^-]}{[base]}$$

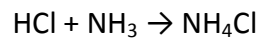
Tomando logaritmos y reordenando la expresión, llegamos a:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[B^+ sal]}{[base]} \text{ (siendo } pK_b = -\log K_b\text{)}.$$

Es posible, pues, conocer el pOH de la disolución reguladora a partir de la concentración de la disolución de la sal y de la concentración de la base. Restando de 14 este valor, obtendremos su pH.

- **Mecanismos de regulación**

- Si añadimos una pequeña cantidad de ácido fuerte a la disolución reguladora, este reaccionará con la base. El resultado será un aumento de la concentración del catión de la sal:



- Si añadimos una pequeña cantidad de base fuerte a la disolución reguladora, esta reacciona con la especie ácida, que es el catión de la sal. El resultado será un aumento de la concentración de la base débil:

