

Tema 14: Equilibrio ácido-base

14.1 Evolución histórica

Conceptos de Arrhenius, Brønsted-Lowry y Lewis

14.2 Constante de autoionización y concepto de pH

14.3 Influencia del disolvente. Fortaleza relativa

14.4 Hidrólisis

14.5 Disoluciones reguladoras

14.7 Indicadores

14.7 Volumetrías ácido-base

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

1

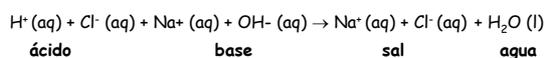
14.1 Evolución Histórica

14.1.1. Arrhenius (1883)

Ácido: Sustancia que, en disolución acuosa, se disocia formando H^+
 $HCl \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

Base: Sustancia que, en disolución acuosa se disocia formando OH^-
 $NaOH \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$

Reacción de neutralización:



13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

2

Limitaciones

Sustancias con propiedades básicas que no contienen iones hidroxilo (Ej. NH_3 líquido)

Se limita a disoluciones acuosas



Hace falta una teoría más general

13/03/2006

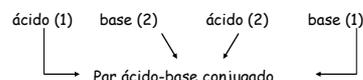
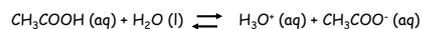
Fundamentos de Química
Tema 14

3

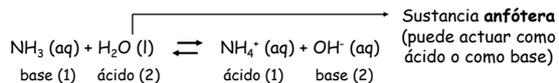
14.1.2. Brønsted-Lowry (1923)

Ácido: Especie que tiene tendencia a donar protones

Base: Especie que tiene tendencia a aceptar protones



Ventajas { * Ya no se limita a disoluciones acuosas
 * Se explica el comportamiento básico de, p.ej., NH_3



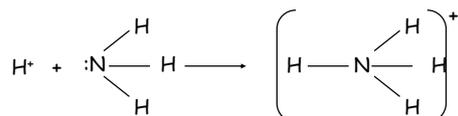
13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

4

14.1.3.- Lewis (1923)

Para que una sustancia acepte un H^+ debe poseer un par de electrones no compartidos.



Ácido: Especie que puede aceptar pares de electrones

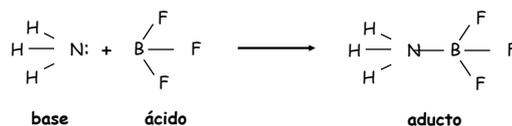
Base: Especie que puede ceder pares de electrones

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

5

Una reacción entre un ácido de Lewis y una base de Lewis conduce a la formación de un enlace covalente entre ellos



OH^- y NH_3 (bases de Brønsted-Lowry) también son bases de Lewis

H^+ es un ácido de Lewis pero HCl (ácido de Brønsted-Lowry) **no es** ácido de Lewis (no es un aceptor de pares de electrones)

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

6

14.2 Autoionización del agua

Los iones que proceden de las moléculas de agua se forman como resultado de la naturaleza anfiprótica del agua; algunas moléculas de agua ceden protones y otras aceptan protones.



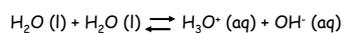
En la autoionización del agua, por cada molécula de agua que actúa como ácido, otra actúa como base.

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

7

Producto iónico del agua



$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

Producto iónico del agua
A 25°C, $K_w = 10^{-14}$

[Tomando logaritmos y cambiando el signo]

$$-\log 10^{-14} = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

$$14 = pH + pOH$$

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

8

Escala de PH

| Sustancias | pH | |
|---------------------------|------|--------|
| Ácido clorhídrico | 0,0 | Ácido |
| Jugos gástricos | 1,0 | |
| Jugo de limón | 2,3 | |
| Vinagre | 2,9 | |
| Vino | 3,5 | |
| Jugo de tomate | 4,1 | Neutro |
| Café | 5,0 | |
| Lluvia ácida | 5,5 | |
| Orina | 6,0 | |
| Agua de lluvia | 6,5 | |
| Leche | 6,6 | |
| Agua destilada | 7,0 | |
| Sangre | 7,4 | |
| Levadura | 8,4 | |
| Disolución de bórax | 9,2 | |
| Pasta de dientes | 9,9 | Básico |
| Leche de magnesia | 10,5 | |
| Agua de cal | 11,0 | |
| Amoníaco doméstico | 11,9 | |
| Hidróxido de sodio (NaOH) | 14,0 | |

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

9

Ejemplo: El pH de una disolución acuosa es 12,6. ¿Cual será la $[OH^-]$ y el pOH a la temperatura de 25°C?

$$pH = -\log [H_3O^+] = 12,6$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-12,6} M = 2,5 \cdot 10^{-13} M$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14} M^2}{2,5 \cdot 10^{-13} M} = 0,04 M$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,04 M = 1,4$$

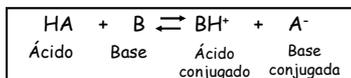
13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

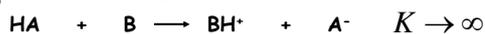
10

14.3 Influencia del disolvente. Fortaleza relativa

Fuerza de un ácido o base: mayor o menor tendencia a transferir o aceptar un protón.



Un **ÁCIDO** o una **BASE** es "FUERTE" si el equilibrio ácido-base en el que interviene está totalmente desplazado a la derecha:



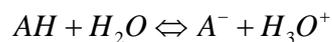
13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

11

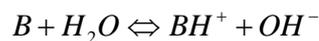
CONSTANTES DE ACIDEZ Y BASICIDAD

Disociación de un ácido débil en agua:



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad (\text{constante de acidez})$$

Disociación de una base débil en agua:



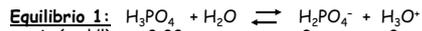
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (\text{constante de basicidad})$$

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

12

Ejemplo: Sabiendo que las constantes de acidez del ácido fosfórico son: $K_{a1} = 7,5 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ y $K_{a3} = 2,2 \times 10^{-13}$, calcular las concentraciones de los iones H_3O^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} en una disolución de H_3PO_4 0,08 M.



c. in.(mol/l): 0,08 0 0
c. eq.(mol/l): 0,08 - x x x

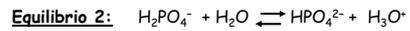
$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-] \times [H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = \frac{x^2}{0,08 - x} = 7,5 \times 10^{-3} M \Rightarrow x = 0,021$$

$$[H_2PO_4^-] = [H_3O^+] = 0,021 M$$

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

13



c. in.(mol/l): 0,021 0 0,021
c. eq.(mol/l): 0,021 - y y 0,021 + y

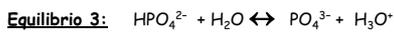
$$K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}] \times [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{y \times (0,021 + y)}{0,021 - y} \approx \frac{0,021y}{0,021} = 6,2 \times 10^{-8} M$$

$$\Rightarrow y = 6,2 \times 10^{-8} M \quad [HPO_4^{2-}] = 6,2 \times 10^{-8} M$$

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

14



c. in.(mol/l): $6,2 \times 10^{-8}$ 0 0,021
c. eq.(mol/l): $6,2 \times 10^{-8} - z$ z 0,021 + z

$$K_{a3} = \frac{[H_3PO_4] \times [H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{z \times (0,021 + z)}{6,2 \times 10^{-8} - z} \approx \frac{0,021z}{6,2 \times 10^{-8}} = 2,2 \times 10^{-13} M$$

$$\Rightarrow z = 6,5 \times 10^{-19} M$$

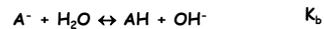
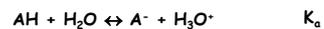
$$[PO_4^{3-}] = 6,5 \times 10^{-19} M$$

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

15

Relación entre la constante de acidez de un ácido (K_a) y la de su base conjugada (K_b)



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \quad K_b = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]}$$

$$K_a K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

Ejemplo: Calcular la K_b del KCN si sabemos que la K_a del HCN vale $4,9 \cdot 10^{-10} M$.

13/03/2006

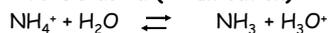
Fundamentos de Química
Tema 14

16

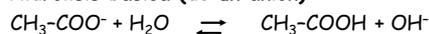
14.4 Hidrólisis

- Es la reacción de los iones de una sal con el agua
- Sólo es apreciable cuando estos iones proceden de un ácido o una base débil:

Hidrólisis ácida (de un catión):



Hidrólisis básica (de un anión):



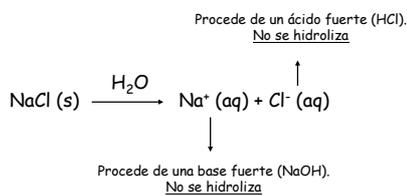
Tipos de hidrólisis

Según procedan el catión y el anión de un ácido o una base fuerte o débil, las sales se clasifican en:

- Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte
 - Ejemplo: NaCl
- Sales procedentes de ácido débil y base fuerte
 - Ejemplo: NaCN
- Sales procedentes de ácido fuerte y base débil
 - Ejemplo: NH₄Cl
- Sales procedentes de ácido débil y base débil
 - Ejemplo: NH₄CN

Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte

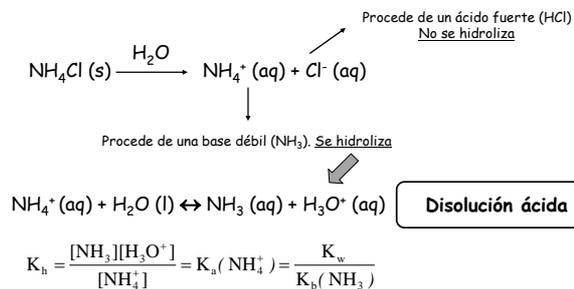
[p.ej.: NaCl, KCl, NaNO₃]



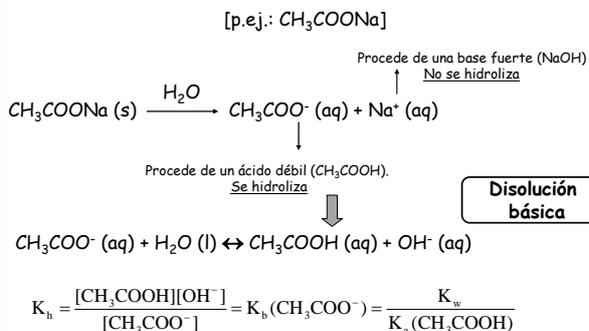
Disolución neutra

Sales procedentes de ácido fuerte y base débil

[p.ej.: NH₄Cl]



Sales procedentes de ácido débil y base fuerte

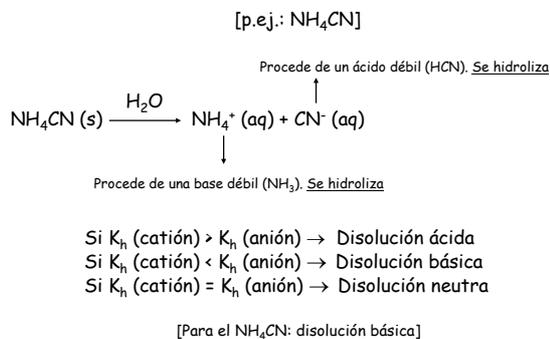


13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

21

Sales procedentes de ácido débil y base débil



13/03/2006

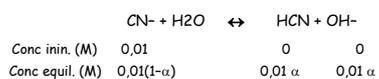
Fundamentos de Química
Tema 14

22

Ejemplo: Sabiendo que $K_a(\text{HCN}) = 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, calcular el pH y el grado de hidrólisis de una disolución acuosa de NaCN 0,01 M.

La reacción de hidrólisis será: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{4,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2}{4 \cdot 10^{-10} \text{ M}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



$$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{(0,01\alpha)^2 \text{ M}^2}{0,01(1-\alpha) \text{ M}} \quad \alpha = 0,05$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2}{0,01 \text{ M} \times (0,05)} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,0 \times 10^{-11} \text{ M} = 10,7$$

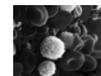
13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

23

14.5 Disoluciones reguladoras

Para muchos procesos, el control del pH resulta fundamental (p.ej. reacciones bioquímicas)



Disoluciones reguladoras (o tampón): Disoluciones que mantienen un pH aproximadamente constante cuando se agregan pequeñas cantidades de ácido o base o cuando se diluyen.

Composición

Cantidades sustanciales de un ácido débil y de su base conjugada (o una base débil y su ácido conjugado).

(p.ej.: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$)

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

24

Mecanismo:

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

Si al equilibrio le añado, p.ej., un ácido, se desplazará a la izquierda, disminuirá el cociente $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ y el pH bajará.

Pero si la cantidad añadida es pequeña comparada con las cantidades (grandes) que hay de A^- y HA , el cociente cambiará muy poco y el pH apenas se modificará.

P.ej.: * si añado 0.001 moles de HCl a un 1 L de agua, el pH pasa de 7 a 3.
* si añado 0.001 moles de HCl a un 1 L de disolución que contiene 0.7 moles de acético y 0.6 moles de acetato sódico, el pH pasa de 4.688 a 4.686.

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

25

Una ecuación para las disoluciones reguladoras:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]_{\text{eq}}}{[\text{ácido}]_{\text{eq}}} \quad \text{Exacta}$$

Dado que las concentraciones iniciales de ácido y de su base conjugada son grandes, se puede suponer que las cantidades que desaparecerán y que aparecerán mientras se va alcanzando el equilibrio serán pequeñas, comparadas con las iniciales.

Por tanto, en la fórmula anterior las concentraciones en el equilibrio se pueden aproximar por las concentraciones iniciales.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]_0}{[\text{ácido}]_0} \quad \text{Ecuación de Henderson-Hasselbach} \quad \text{Aproximada}$$

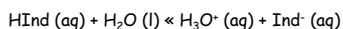
13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

26

14.6 Indicadores

Indicadores: Ácidos o bases débiles cuyas formas ácido/base conjugadas presentan colores diferentes.



Color A

Color B

$$K_a(\text{HInd}) = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Cuando a una disolución le añadimos un indicador, estarán presentes las dos especies HInd e Ind^- .

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

27

Algunos indicadores de pH

| Indicador | Color forma ácida | Color forma básica | Zona de viraje (pH) |
|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| Violeta de metilo | Amarillo | Violeta | 0-2 |
| Rojo Congo | Azul | Rojo | 3-5 |
| Rojo de metilo | Rojo | Amarillo | 4-6 |
| Tornasol | Rojo | Azul | 6-8 |
| Fenolftaleína | Incoloro | Rosa | 8-10 |

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

28

14.7 Volumetrías ácido-base

¿Cómo podemos determinar la concentración de un ácido o de una base en una disolución?

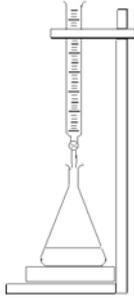
Método más empleado: **valoración ácido-base**

Una disolución que contiene una concentración conocida de base (o ácido) se hace reaccionar con una disolución de ácido (o de base) de concentración desconocida.

Medimos el volumen de la disolución de base (o ácido) necesario para que consuma (neutralice) todo el ácido (o base).

Cuando se logra la neutralización completa:

Punto de equivalencia

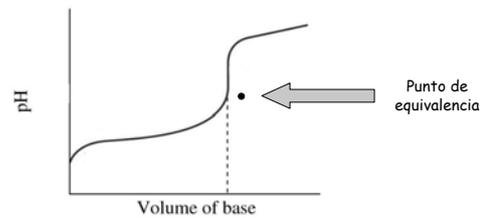


13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

¿Cómo sé cuándo he llegado al punto de equivalencia?

Curva de valoración: Representación del pH en función del volumen añadido.



¿Cómo sé que he llegado al punto de equivalencia sin necesidad de representar la curva de valoración entera?

Mediante un indicador apropiado

13/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 14

30