

# **EQUILIBRIO ACIDO-BASE**

- 1. INTRODUCCION**
- 2. TEORIAS DEL EQUILIBRIO ACIDO BASE**
  - 2.1. TEORIA DE ARRHENIUS**
  - 2.2. TEORIA DE BRÖNSTED-LOWRY**
  - 2.3. TEORIA DE LEWIS**
- 3. PRODUCTO IONICO DEL AGUA. pH.**
- 4. FUERZA DE LOS ACIDOS Y BASES**
- 5. CONCEPTO DE pK**
- 6. GRADO DE DISOCIACION DE ACIDOS Y BASES DEBILES.**
- 7. CALCULO DE CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO DE SISTEMAS ACIDO-BASE**
- 8. PROPIEDADES ACIDO-BASE DE LAS SALES. HIDRÓLISIS**
- 9. DISOLUCIONES REGULADORAS, AMORTIGUADORAS, BUFFER O TAMPON**
- 10. CALCULO DEL pH DE DISOLUCIONES TAMPON**
- 11. INTERACCIONES ENTRE ACIDOS Y BASES DE SISTEMAS DIFERENTES**
- 12. VOLUMETRIAS**
- 13. VALORACIONES ACIDO-BASE**
- 14. INDICADORES ACIDO-BASE**
- 15. VALORACIÓN DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS**
- 16. CURVAS DE DISTRIBUCIÓN. EFECTO DEL pH SOBRE LA COMPOSICIÓN**

## 1. INTRODUCCION

La acidez y la basicidad constituyen el conjunto de propiedades características de dos importantes grupos de sustancias químicas: los ácidos y las bases. Las ideas actuales sobre tales conceptos químicos consideran los ácidos como dadores de protones y las bases comoceptoras. Los procesos en los que interviene un ácido interviene también su base conjugada, que es la sustancia que recibe el protón cedido por el ácido. Tales procesos se denominan reacciones ácido-base.

Antes de que se conociera el comportamiento a nivel molecular de este tipo de sustancias, se reconocían por sus propiedades características. Esta idea de definir el concepto de ácido y de base indicando cómo ha de comportarse químicamente una sustancia para que pueda considerarse como miembro de una u otra familia de compuestos fue introducida por **Boyle** en 1663. Posteriormente un conocimiento más preciso de las fórmulas químicas llevó a algunos investigadores, como **Justus von Liebig** (1803-1873), a definir los ácidos por su composición molecular; sin embargo, la vieja idea de Boyle, aunque transformada con las sucesivas definiciones de ácidos y bases, sigue aún en pie.

### Propiedades químicas de los ácidos

*Poseen un sabor agrio.*

*Colorean de rojo el papel de tornasol.* El tornasol es un colorante de color violeta en disolución acuosa (tintura de tornasol) que puede cambiar de color según el grado de acidez de la disolución. Impregnado en papel sirve entonces para indicar el carácter ácido de una disolución. Es, pues, un indicador.

Sus disoluciones *conducen la electricidad*. La calidad de una disolución ácida como conductor depende no sólo de la concentración de ácido, sino también de la naturaleza de éste, de modo que, a igualdad de concentración, la comparación de las conductividades de diferentes ácidos permite establecer una escala de acidez entre ellos.

*Producen efervescencia al reaccionar con carbonatos.*

*Desprenden gas hidrógeno cuando reaccionan en disolución con cinc o con algunos otros metales.*

## Propiedades químicas de las bases

Las bases, también llamadas *álcalis*, en árabe, *al-kali* significa **cenizas vegetales**, fueron caracterizadas, en un principio, por oposición a los ácidos. Eran sustancias que intervenían en aquellas reacciones en las que se conseguía neutralizar la acción de los ácidos. Cuando una base se añade a una disolución ácida elimina o reduce sus propiedades características. Otras propiedades observables de las bases son las siguientes:

- *Tienen un sabor amargo* característico.
- *Sensación jabonosa al tacto*.
- Al igual que los ácidos, en disolución acuosa *conducen la electricidad*.
- *Colorean de azul el papel de tornasol*.
- *Reaccionan con los ácidos* para formar una sal más agua.
- *Precipitan el azufre* en disoluciones de este elemento.

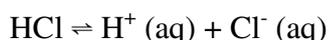
**Lavoisier** (finales del siglo XVIII) propuso la primera teoría de ácidos: “el oxígeno es el principio acidificante, ya que convierte a elementos como C,N y S en los ácidos carbónico, nítrico o sulfúrico respectivamente. Sin embargo, **Davy**, a principios del siglo XIX demostró que el HCl, HBr HCN, etc eran ácidos y no contenían oxígeno.

**Gay Lussac** (1814) llegó a la conclusión de que era el hidrógeno y no el oxígeno el principio acidificante y la sustancia común a todas las sustancias que manifestaban propiedades ácidas. Gay Lussac llegó a la conclusión también de que los ácidos y las bases no pueden definirse sino en relación mutua. Liebig (1838) extendió la idea a los ácidos orgánicos, añadiendo la observación de que el hidrógeno de los ácidos podría ser sustituido por metales y se aceptó esta definición para los ácidos. Las bases se consideraron como sustancias que al reaccionar con ácidos formaban sales, **pero sin ninguna teoría que relacionase la función base con un elemento o grupo**.

## 2. TEORIAS DEL EQUILIBRIO ACIDO BASE

### 2.1. TEORIA DE ARRHENIUS

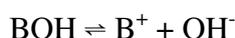
El concepto de ácido y base que, hoy en día sigue prevaleciendo con algunas mejoras, fue propuesto por Svante Arrhenius en 1884 como parte de otra teoría, también propuesta por él: la teoría de la ionización.. Arrhenius observó que cuando el HCl se disuelve en el agua (aq) sus moléculas se disocian en la forma:



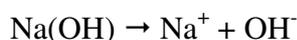
Este mismo comportamiento lo observó igualmente en los ácidos típicos. De acuerdo con su idea de disociación iónica, la existencia en todos los casos de iones  $\text{H}^+$  libres en la disolución, llevó a Arrhenius a postular que el carácter *ácido* está relacionado directamente con la capacidad de una sustancia para dar en disolución acuosa iones  $\text{H}^+$ . Así, afirmó que un *ácido es un compuesto que en disolución acuosa produce protones y base es toda aquella sustancia que en medio acuoso se disocia dando aniones hidroxilo*, ya que los hidróxidos eran las bases mejor conocidas.

Según esta teoría, los ácidos contienen hidrógeno reemplazable por un metal o por un radical positivo para formar sales y las bases contiene uno o mas iones hidroxilo que pueden ser reemplazados por aniones o radicales negativos para formar sales.

Según la teoría de Arrhenius, se pueden escribir los siguientes equilibrios:

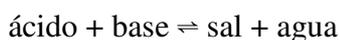


Así:

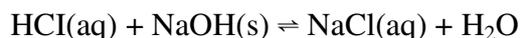


En los ácidos fuertes la reacción estaría totalmente desplazada hacia la derecha de modo que abundarían más los iones  $\text{H}^+(\text{aq})$ , ya que todo el AH estaría prácticamente disociado

La reacción mediante la cual una base neutraliza las propiedades de un ácido recibe el nombre de *neutralización* y se ajusta, en términos generales, a una ecuación química del tipo:



Así, por ejemplo, al añadir lentejas de sosa a una disolución de ácido clorhídrico:



De acuerdo con la teoría de Arrhenius, la neutralización es la unión de los protones cedidos por el ácido con los hidroxilos cedidos por la base para dar agua.

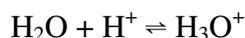


Si la concentración de base es suficiente, todos los iones  $\text{H}^+$  procedentes del ácido serán neutralizados por los  $\text{OH}^-$  procedentes de la base. Un exceso de base otorgará a la disolución resultante un carácter básico. Por el contrario, la existencia de iones  $\text{H}^+$  no neutralizados, debido a un exceso de ácido, dará lugar a que la disolución tenga carácter ácido.

Esta teoría sólo es válida en medio acuoso. Esta es su principal limitación, pero por su sencillez y debido a que la mayoría de las reacciones de interés analítico se desarrollan en medio acuoso, sigue siendo muy empleada.

Las definiciones de ácido y base dadas por Arrhenius tropiezan con algunas dificultades:

- el ion  $\text{H}^+$  en disolución acuosa no puede permanecer aislado; dado el carácter dipolar de la molécula de agua, el ion  $\text{H}^+$  se unirá, por lo menos, a una de ellas formando el *ion hidronio*  $\text{H}_3\text{O}^+$  según la reacción:



Por ello, cuando se escribe  $\text{H}^+(\text{aq})$ , se ha de entender que el ion  $\text{H}^+$  está hidratado como  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

- el concepto de base de Arrhenius implica la capacidad de ceder iones  $\text{OH}^-$  a la disolución. Sin embargo, sustancias tales como el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) se comportan a todos los efectos como bases sin contener en sus moléculas iones  $\text{OH}^-$ . Así, reaccionan con el ácido clorhídrico de una forma semejante a la de los hidróxidos y en disolución acuosa conducen la corriente eléctrica, presentando un comportamiento alcalino análogo en todo al característico de los hidróxidos.

- las definiciones de Arrhenius se refieren únicamente a sustancias en disolución acuosa e ignoran, por tanto, la posibilidad de que existan ácidos y bases en condiciones

diferentes. De acuerdo con todo lo anterior, las nociones de ácido y base de Arrhenius, sin ser falsas, poseen una validez limitada. Los conceptos actuales debidos a Brönsted y Lowry amplían dichas nociones y contienen a aquéllas como un caso particular.  
 - tampoco puede justificar la acidez de ciertas sales.

## 2.2. TEORIA DE BRÖNSTED-LOWRY

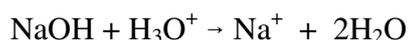
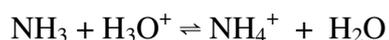


Según Brønsted (izquierda) y Lowry (derecha) (1924), ácido es toda sustancia capaz de ceder uno o más protones a otra molécula. Ambos científicos buscaron una definición que se pudiera relacionar con la correspondiente de base, tal y como lo estaban las propiedades químicas de



ambos tipos de sustancias. Puesto que las bases presentaban propiedades opuestas a las de los ácidos, la definición de base debería reflejar esta oposición. Así, *Brønsted y Lowry definieron las bases como sustancias capaces* de aceptar uno o más protones de otra molécula.

El comportamiento básico del amoníaco (NH<sub>3</sub>) se explica por reacción con el agua, captando un protón de ella. En el caso de los hidróxidos, son los grupos OH<sup>-</sup> los que captan los protones del agua.



Estas nuevas definiciones de ácido y de base salvan los inconvenientes de las de Arrhenius, pudiendo ser aplicadas independientemente de cuál sea el medio disolvente en el que tiene lugar el proceso de donación o de aceptación de protones.

Según Brønsted y Lowry, a todo ácido le corresponde una base conjugada con la que está en equilibrio y toda base tiene su ácido conjugado.

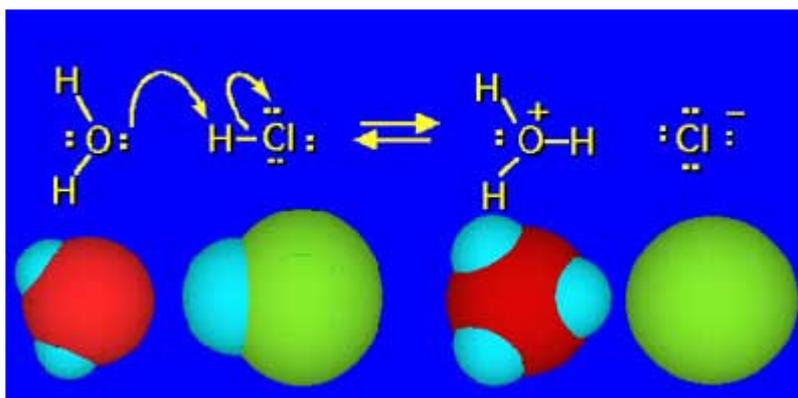
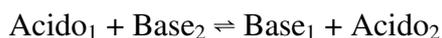
Así:



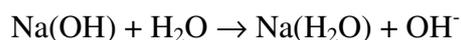
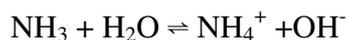
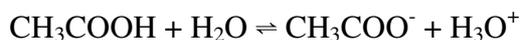
Ejemplos:



Por tanto, para que un ácido pueda transformarse en su base conjugada cediendo un protón tiene que existir simultáneamente una base, de otro sistema ácido-base, que acepte los protones transformándose en su ácido conjugado. La reacción ácido-base es, por tanto:

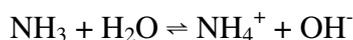
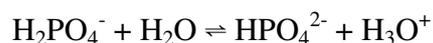


En la teoría clásica, el disolvente no interviene en el equilibrio, mientras que en bajo ésta teoría, toma parte activa cediendo o captando protones. Al poner un ácido o una base en disolución se produce una reacción ácido-base con el disolvente. En el caso del agua, ésta actúa como ácido o como base dependiendo del carácter básico o ácido del soluto.

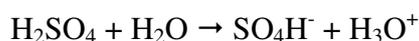
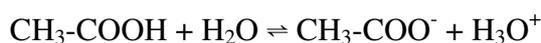
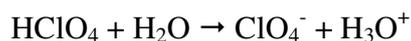


De lo expuesto anteriormente se deduce el papel decisivo del disolvente en los equilibrios ácido-base. Un ácido sólo puede manifestarse como tal frente a un disolvente capaz de aceptar protones y una base sólo lo será frente a un disolvente capaz de ceder protones. De aquí de la relatividad de la denominación ácido-base.

Como ácidos o como bases pueden actuar tanto moléculas como iones positivos o negativos:



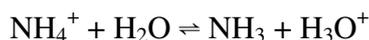
-*Especies moleculares ácidas*: todos las que tradicionalmente se han considerado como tales:



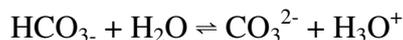
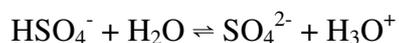
-*Cationes ácidos*: son la mayoría de cationes sencillos, sobre todo los de los elementos de transición, se comportan como ácidos reaccionando con el agua:



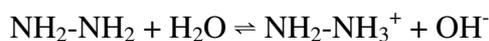
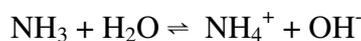
-Otros cationes, no sencillos, también pueden actuar como ácidos:



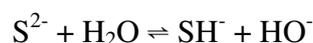
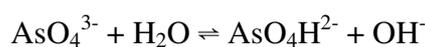
-*Aniones ácidos*: algunos aniones pueden presentar carácter ácido cediendo protones al agua. Son especies intermedias de ácidos polipróticos



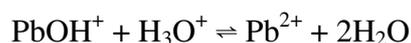
-*Especies moleculares básicas*: el amoníaco y muchas aminas se comportan como bases frente al agua:



-Aniones básicos:



-Cationes básicos: los cationes normalmente presenten carácter ácido, pero alguno manifiestan características básicas:

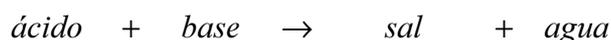
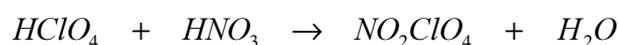


-Sustancias anfóteras, anfipróticas o anfólitos: son especies que pueden comportarse como ácidos o como bases según el medio en que se encuentren. Es el caso del agua, y bisulfuro, por ejemplo:



El protón, centro de la teoría de Brönsted, es el núcleo del átomo de hidrógeno. Es el catión más pequeño, con un radio de unos  $10^{-13}$  cm mientras que los demás cationes tienen un radio de a menos  $10^{-8}$  cm. El campo eléctrico que produce es tan grande que, como se ha comentado anteriormente, no puede existir libre en presencia de sustancias dipolares uniéndose a ellas.

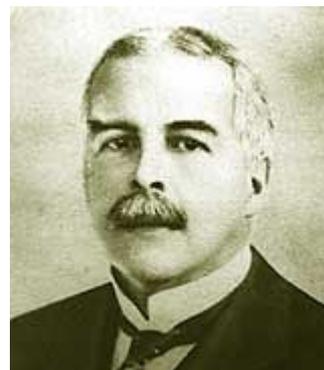
La principal ventaja de esta teoría es que permite ordenar de mayor a menor la fuerza de los ácidos. Toda sustancia capaz de ceder protones a otra, será un ácido más fuerte que ésta. Según la citada teoría, una sustancia actuará como ácido frente a otra de menor acidez y como base frente a otra de mayor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



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

### 2.3. TEORIA DE LEWIS

La teoría de Brönsted - Lowry también tiene sus limitaciones, ya que hay sustancias con un comportamiento típicamente ácido y que no poseen átomos de hidrógeno. Así, Lewis, en 1923, enunció una teoría más amplia sobre ácidos y bases, que engloba a los procesos de transferencia iónica ( $H^+$ ) como casos especiales y generaliza el concepto de ácidos y bases a compuestos no iónicos. Para Lewis:

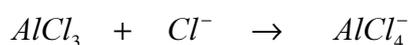
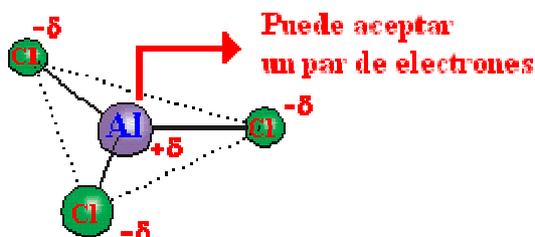


*Acido: Cualquier sustancia portadora de un orbital atómico o molecular vacío que pueda aceptar un par electrónico.*

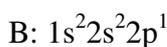
*Base: Cualquier sustancia portadora de un átomo capaz de ceder un par solitario de electrones.*

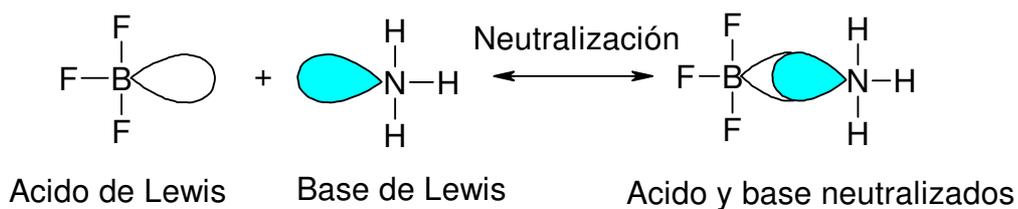
*Neutralización: formación de un enlace coordinado dativo.*

La estructura del Lewis del tricloruro de aluminio ( $AlCl_3$ ) es tal que sólo se rodea de 6 electrones: 3 suyos y otros 3 aportados por los 3 cloros enlazados. Por tanto, el átomo de Aluminio dispone de un orbital vacío que puede albergar electrones, por lo que actuará como un ácido de Lewis, al reaccionar con el ión cloruro por ejemplo.

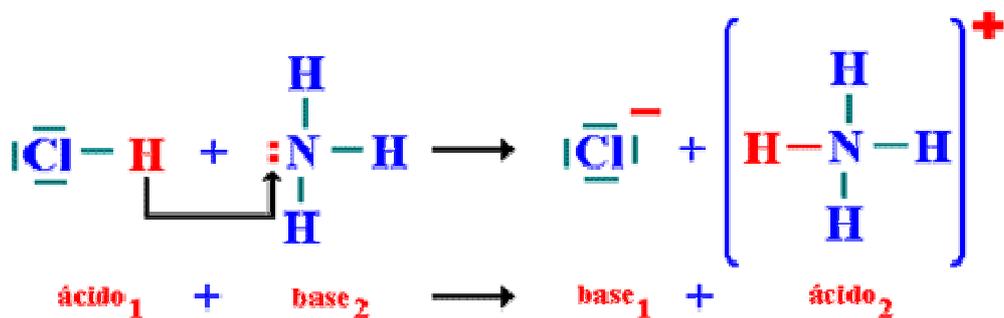


Lo mismo le ocurre al trifluoruro de boro, que resulta ser un ácido de Lewis ya que el átomo de B tiene un orbital vacío capaz de aceptar un par de electrones y así formar un enlace coordinado. Del mismo modo el  $NH_3$  es una base porque el átomo de N posee un par de electrones libres no compartidos.





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



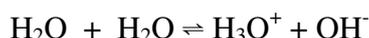
está claro que las bases de Brönsted-Lowry reaccionan dando electrones a un protón, luego coinciden con la definición de base de Lewis; sin embargo, un ácido de Brönsted-Lowry necesita de un protón para transferirlo a otra molécula, mientras que la definición de Lewis no lo requiere.

Al analizar las diferentes teorías se concluye que:

- a) Cada una es correcta dentro de su ámbito de aplicación y se adopta el criterio más apto para las condiciones de trabajo.
- b) Como generalmente se trabaja con disoluciones acuosas, seguiremos el criterio de BRÖNSTED-LOWRY, que implica la transferencia del protón, y en algunas ocasiones se hace referencia de forma explícita al criterio de ARRHENIUS.

### 3. PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA. pH.

El agua aunque no es un compuesto iónico, presenta una notable polaridad y por ello se disocia en iones, aunque en muy pequeña proporción. En agua pura, la presencia de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  que proceden únicamente de su disociación iónica, que es el equilibrio ácido-base más sencillo.



Que resumidamente se expresa como:



Por la estequiometría de la reacción de disociación, se tiene que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ . Además, esta reacción pone de manifiesto que el agua puede actuar como una base ganando protones para convertirse en  $\text{H}_3\text{O}^+$  y, simultáneamente puede actuar como un ácido cediendo protones a otra molécula de agua para convertirse en  $\text{OH}^-$  es decir, el agua, como se ha comentado anteriormente es una sustancia *anfófila*.

La constante de este equilibrio:

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

$K_c [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$  que es el producto iónico del agua y se representa por  $K_w$ . A 25 °C  $K_w$  tiene un valor de  $10^{-14}$ . Por tanto:

$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Por lo que en agua pura:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  M.

En disoluciones diluidas el producto iónico del agua  $K_w$  es constante, por lo que un aumento de  $[\text{H}^+]$  supondrá una disminución de  $[\text{OH}^-]$  y viceversa. Así, la presencia de un ácido en disolución dará lugar a un aumento de la concentración de iones  $\text{H}^+$ , mientras que la presencia de una base dará lugar a su disminución, lo que hará aumentar la concentración de iones  $\text{OH}^-$ .

Siempre que tengamos el agua como disolvente, si la temperatura no varía, el producto iónico debe mantenerse constante.

Sorensen introdujo en 1909 el concepto de pH con el objeto de simplificar el manejo de concentraciones de protones. Así, definió el pH como el logaritmo decimal cambiado de signo de la concentración de protones:

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

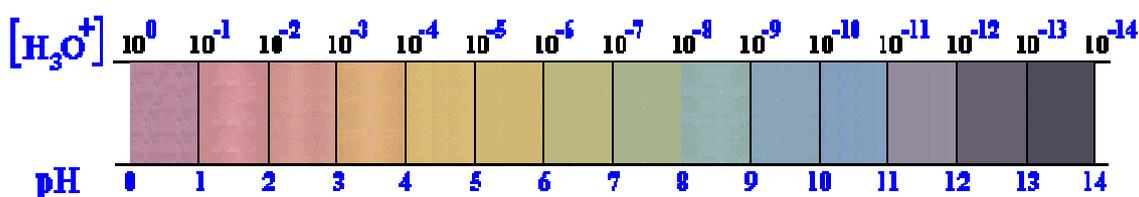
Paralelamente definió el concepto de pOH como el logaritmo decimal cambiado de signo de la concentración de hidroxilos:

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

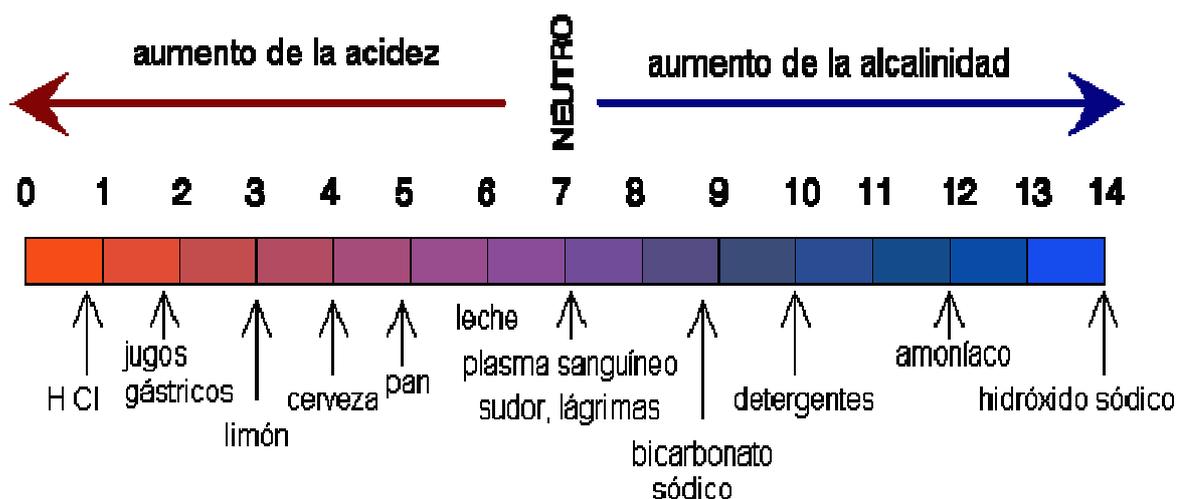
Para calificar las disoluciones atendiendo a esta relación se emplean los términos:

- a) Neutra:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ :  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$
- b) Ácida:  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ :  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pOH} > 7$ .
- c) Básica o alcalina:  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ,  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ :  $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pOH} < 7$ .

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

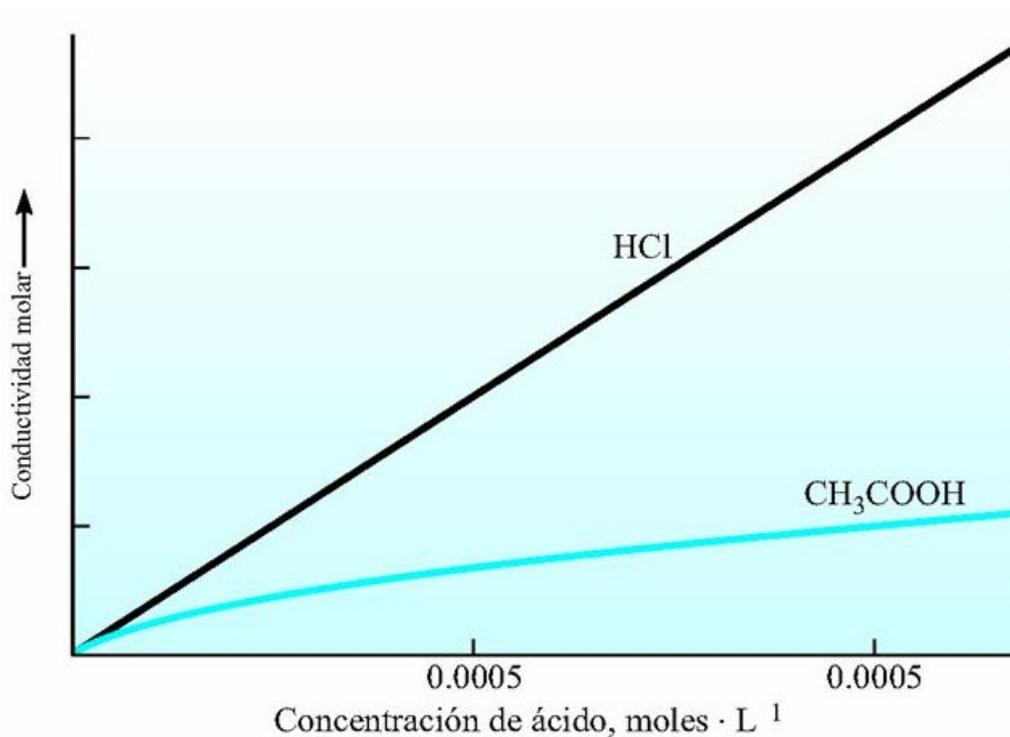


En este esquema se muestra el pH aproximado de algunas disoluciones de sustancias comunes:



#### 4. FUERZA DE LOS ACIDOS Y BASES

Desde un punto de vista cualitativo, la teoría electrónica de Arrhenius nos dice que un ácido o una base son fuertes cuando están muy disociados en disolución acuosa y, débiles, cuando están poco disociados. La representación de la conductividad eléctrica frente a la concentración de un ácido proporciona información muy valiosa en cuanto a su naturaleza. Los ácidos fuertes, al presentar una disociación completa, muestran una conductividad eléctrica elevada que, además, presenta un comportamiento proporcional con la concentración del ácido. Los ácidos débiles se encuentran poco disociados y por tanto, sus disoluciones presentan conductividades eléctricas bajas. Además, al variar el porcentaje de disociación del ácido con su concentración, como se verá más adelante, la conductividad eléctrica no muestra una relación proporcional con la concentración del ácido débil.



Según Brönsted-Lowry, un ácido será fuerte si tiene elevada tendencia a ceder protones y una base será fuerte si tiene elevada tendencia a captar protones. Considerando un par ácido cualquiera:  $\text{Acido} \rightleftharpoons \text{Base} + \text{Protón}$ , si el ácido es fuerte, existirá elevada tendencia a ceder protones, por lo que su base conjugada será débil porque tendrá poca tendencia a captar  $\text{H}^+$  y transformarse en su ácido conjugado.

Dado que el agua es el medio en que tiene lugar la mayor parte de las reacciones ácido-base y es, además una sustancia que se comporta como base débil frente a muchos ácidos o como ácido débil frente a muchas bases, se elige como referencia para expresar la fortaleza relativa de ácidos y bases. Así, para un ácido genérico AH en disolución acuosa, le corresponde una constante de equilibrio:



Como la concentración de agua en disoluciones diluidas es prácticamente constante e igual a la del agua pura:

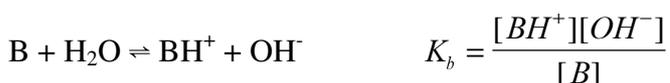
$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18/1 = 55.55 \text{ M}$$

$$K_c \times [\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  se escribe  $[\text{H}^+]$  por comodidad. Por tanto, la expresión de la constante de acidez,  $K_a$  es:



Cuanto mayor sea  $K_a$ , mayor es la  $[\text{A}^-]$  y  $[\text{H}^+]$  por lo que mayor será la fuerza del ácido y menor la de su base conjugada. Análogamente, para una base cualquiera B, se verifica que:

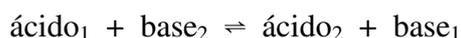


Cuanto mayor sea  $K_b$  más desplazado estará el equilibrio hacia la derecha y, por tanto, mayor será la fuerza de la base o su capacidad para captar protones y convertirse en  $\text{BH}^+$ .

Es importante destacar que existe una relación inversa entre la constante de acidez de un ácido AH ( $K_a$ ) y la constante de basicidad ( $K_b$ ) de su base conjugada,  $\text{A}^-$ :

$$K_a(AH) = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = \frac{[A^-][H^+][OH^-]}{[AH][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b(A^-)}$$

Cabe recordar que según Brönsted, las características ácido-base de una sustancia van a depender de las características ácido-base del disolvente y que los valores de las constantes de acidez y basicidad que encontramos tabulados se refieren a disoluciones acuosas. En general, para una reacción del tipo:



si el ácido<sub>1</sub> es más fuerte que el ácido<sub>2</sub> la reacción estará desplazada hacia la derecha y viceversa. Lo mismo sucederá con la base<sub>2</sub> respecto de la base<sub>1</sub>.

Ejemplos de:

Acidos Fuertes: HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, etc.

Acidos débiles: HCN, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, etc

Bases fuertes: NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, etc

Bases débiles: NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>

Los ácidos fuertes, presentan una disociación prácticamente total, lo que se reflejará en un valor elevado de  $K_a$ .

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



en cuanto a los oxoácidos, a medida que tienen más número de oxígenos, la unión X-O es más fuerte y la unión O-H es más débil, por lo que aumenta la fuerza del ácido, ya que el hidrógeno se puede desprender con mayor facilidad. Un procedimiento que permite, de forma aproximada, determinar la fuerza de un oxoácido consiste en restar al número de átomos de oxígeno el de los hidrógenos. Desde luego, es una forma aproximada de comparar las fuerzas relativas y la mejor manera es acudir al valor de las constantes de acidez, o de basicidad en su caso.

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

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

Para los ácidos:

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

y para las bases:

Fuerza	Base	Ácido conjugado	$K_b$	$pK_b$
<b>Bases fuertes</b>	<b>Li(OH), K(OH)</b>	<b>Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup></b>	-	-
	<b>Na(OH)</b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	-	-
	<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Ca<sup>+2</sup></b>	-	-
	<b>Ba(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Ba<sup>+2</sup></b>	-	-
<b>bases débiles</b>	<b>CO<sub>3</sub><sup>-2</sup></b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>1,7.10<sup>-4</sup></b>	<b>3,77</b>
	<b>CN<sup>-</sup></b>	<b>HCN</b>	<b>2,0. 10<sup>-5</sup></b>	<b>4,69</b>
	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>1,8. 10<sup>-5</sup></b>	<b>4,75</b>
	<b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup></b>	<b>9,0. 10<sup>-7</sup></b>	<b>6,05</b>
<b>bases muy débiles</b>	<b>NH<sub>2</sub>OH</b>	<b>NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup></b>	<b>1,0. 10<sup>-9</sup></b>	<b>9,00</b>
	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	<b>3,8. 10<sup>-10</sup></b>	<b>9,42</b>

Como se puede observar, los ácidos polipróticos (se verán más adelante) poseen varias constantes de ionización, tantas como protones puedan ceder en disociaciones sucesivas, siendo cada vez más pequeñas. Por ejemplo:

Ácido	Base conjugada	$K_a$	$pK_a$
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	-	-
<b>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	<b>1,2.10<sup>-2</sup></b>	<b>1,92</b>
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>7,5.10<sup>-3</sup></b>	<b>2,12</b>
<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	<b>6,2.10<sup>-8</sup></b>	<b>7,21</b>
<b>HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	<b>PO<sub>4</sub><sup>-3</sup></b>	<b>4,8.10<sup>-13</sup></b>	<b>12,32</b>
<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>HS<sup>-</sup></b>	<b>9,1.10<sup>-8</sup></b>	<b>7,04</b>
<b>HS<sup>-</sup></b>	<b>S<sup>-2</sup></b>	<b>1,0.10<sup>-13</sup></b>	<b>13,00</b>

## 5. CONCEPTO DE pK, pK<sub>a</sub> y pK<sub>b</sub>.

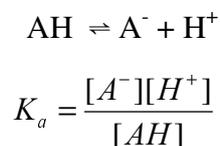
La descripción del grado de acidez en términos de pH tiene la enorme ventaja de evitar operaciones con potencias decimales de exponentes negativos. Dado que las constantes de equilibrio vienen dadas, por lo general, como potencias de diez, es posible extender la idea recogida en la definición de pH al caso de los valores de  $K$ . Así, se define el pK, para una reacción en equilibrio, en la forma:

$$pK = -\log K$$

lo que constituye una forma de expresar su valor. En el equilibrio ácido-base, la constante de acidez, por ejemplo, del ácido acético a 25°C es  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$  y su pK<sub>a</sub> se calcula, de acuerdo con la definición, como  $pK_a = -\log (1,8 \times 10^{-5}) = 4,8$ .

Cuanto mayor es la fuerza de un ácido menor es su pK<sub>a</sub>. Los ácidos fuertes, como el clorhídrico (HCl) o el sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), tienen pK<sub>a</sub> negativos y los débiles, como el acético (CH<sub>3</sub>COOH) o el carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), pK<sub>a</sub> positivos. De la misma manera puede definirse el pK<sub>b</sub> de una base, cuyo significado es análogo.

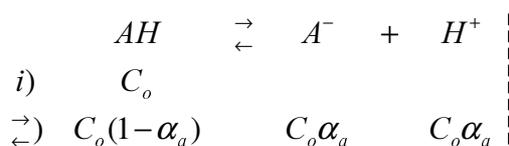
En el caso de ácidos débiles monopróticos, el pK<sub>a</sub> es el valor de pH al cual el ácido se encuentra la mitad disociado:



Si  $[A^-] = [AH]$  entonces:  $K_a = [H^+] \therefore pK_a = pH$ .

## 6. GRADO DE DISOCIACION DE ACIDOS Y BASES DEBILES.

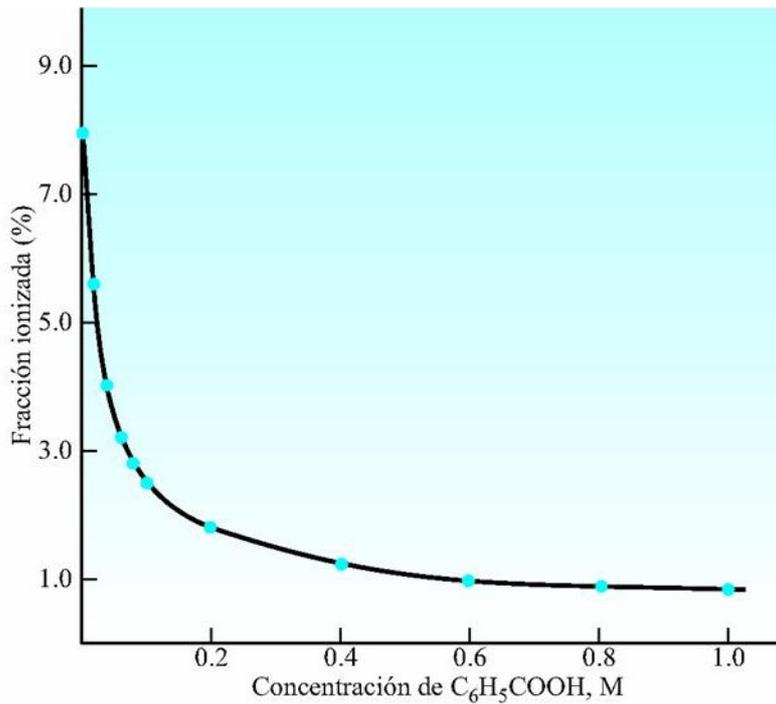
El grado de disociación,  $\alpha$ , de un ácido o una base débil se define como la fracción de mol que se encuentra disociado el ácido o la base débil. Los ácidos débiles presentan un porcentaje de disociación o grado de disociación,  $\alpha_a$ , tanto mayor cuanto menor es su concentración. Así, para un ácido débil genérico AH se tiene:



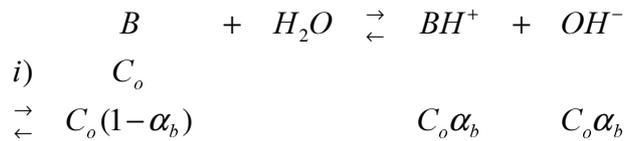
Si  $K_a \leq 10^{-5} \Rightarrow \alpha_a \lll 1; 1-\alpha_a \approx 1$

$$K_a = \frac{C_o \alpha_a C_o \alpha_a}{C_o(1-\alpha_a)} = C_o \alpha_a^2 \quad \therefore \alpha_a = \sqrt{\frac{K_a}{C_o}}$$

Es decir, disoluciones diluidas de ácidos débiles, presentan mayores porcentajes de disociación, tal y como se observa en la figura siguiente para la disociación del ácido benzoico.



Las mismas conclusiones son válidas para las bases débiles. Así, para una base débil genérica  $B$ , el grado de disociación  $\alpha_b$  disminuye al aumentar la concentración de la base:



Si  $K_b \leq 10^{-5} \Rightarrow \alpha_b \lll 1; 1-\alpha_b \approx 1$

$$K_b = \frac{C_o \alpha_b C_o \alpha_b}{C_o(1-\alpha_b)} = C_o \alpha_b^2 \quad \therefore \alpha_b = \sqrt{\frac{K_b}{C_o}}$$

## 7. CALCULO DE CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO DE SISTEMAS ACIDO-BASE

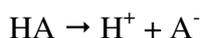
Para poder calcular las concentraciones de equilibrio en disolución es necesario disponer de tantas ecuaciones como incógnitas. Las ecuaciones a plantear son:

- (1) Condiciones de Equilibrio (constantes de equilibrio).
- (2) Balance de masa de todas las especies (conservación de la masa).
- (3) Balance de cargas (electroneutralidad de las disoluciones)

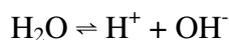
Los sistemas de ecuaciones obtenidos resultan, a veces, complejos de resolver, si bien, en algunos casos, son posibles modificaciones basándose en el conocimiento químico de los sistemas involucrados. Dichas simplificaciones se han de comprobar una vez finalizado el cálculo. Igualmente, éstas vendrán afectadas por la precisión con la que se quiera calcular las concentraciones.

### ACIDOS Y BASES FUERTES

Se disocian prácticamente en su totalidad y su  $K_{eq}$  es muy elevada. A efectos prácticos, se considera que la disociación es total, no quedando nada de la especie molecular, que ha generado los iones  $H^+$  y  $A^-$ .



Conjuntamente a la disociación del ácido se produce la autoprotólisis del agua:



La concentración total de protones en disolución es la suma de la concentración de los procedentes del ácido y del agua. Si el ácido está relativamente concentrado, se pueden despreciar los protones provenientes del agua. Por tanto:

$$[H^+]_T = [H^+]_{HA} + [H^+]_{H_2O}$$

$$[H^+]_T = [H^+]_{HA} = [A^-] = [HA]_o = C_a$$

Conociendo  $C_a$  (concentración inicial de ácido), se conocen todas las concentraciones en disolución.

Ej.:

$$[HCl] = 0.01 \text{ M}$$

$$[H^+] = [Cl^-] = 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2$$

$$[OH^-] = K_w/[H^+]; \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 12$$

Esto es válido siempre que el ácido no sea excesivamente diluido. Supongamos que  $[HCl] = 10^{-8}$ . Siguiendo el razonamiento anterior:

$$[H^+] = [Cl^-] = 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 8!!!$$

Lo que es imposible ya que se corresponde con una disolución básica. Lo que ocurre es que cuando el ácido está tan diluido, empieza a cobrar importancia la acidez suministrada por el agua, llegando a ser más importante que la proporcionada por el ácido fuerte.

El tratamiento a realizar es:

$$\text{Condiciones de equilibrio: } K_w = [OH^-] [H^+]$$

$$\text{Balance de masas: } C_a = [A^-]$$

$$\text{Balance de cargas: } [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

De donde:

$$[H^+] = C_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Ecuación general que resuelve todos los casos de ácidos fuertes. Casos:

1.- Si el ácido está suficientemente concentrado:

$$C_a \gg \gg K_w/[H^+]; [H^+] = C_a$$

2.- Si el ácido está muy diluido:

$$C_a \ll \ll K_w/[H^+] \quad [H^+]^2 = K_w; \text{pH} = 7$$

La acidez se debe sólo al agua. La excesiva dilución del ácido hace que no se comporte como tal.

3.- Si la acidez suministrada por el ácido es semejante a la proporcionada por el agua, la ecuación general no se puede simplificar. Ej.:  $HCl \ 10^{-7} \text{ M}$ .

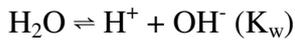
El tratamiento de las bases fuertes es muy semejante al de los ácidos fuertes, de forma que una base totalmente disociada libera una concentración de  $OH^-$  equivalente a la concentración inicial de base fuerte.

## ACIDOS MONOPROTICOS DEBILES

Sea el sistema ácido monoprótico HA/A<sup>-</sup>:  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ ;  $K_a$

HA y A<sup>-</sup> no se consideran fuertes.

Además existe la autoprotólisis del agua:



Normalmente, la acidez suministrada por el ácido será más importante que la suministrada por el H<sub>2</sub>O, pero un tratamiento general del problema exige tener en cuenta ambos equilibrios.

Condiciones de equilibrio:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

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

Balance de materia:

$$C_a = [HA] + [A^-]$$

Balance de carga:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Obtención de la ecuación general:

- \* Despejar [HA] y [OH<sup>-</sup>] en las condiciones de equilibrio
- \* Sustituir [HA] en el balance de materia y obtener [A<sup>-</sup>] en función de  $K_a$ ,  $C_a$  y  $[H^+]$ .
- \* Llevar las expresiones de [HA] y [A<sup>-</sup>] al balance de carga. Llevar igualmente la expresión de [OH<sup>-</sup>].

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Observamos que la ecuación general es una ecuación cúbica. Dicha ecuación puede simplificarse dependiendo de los valores de  $K_a$  y  $C_a$ .

A) El ácido suministra una concentración de protones despreciable frente a la suministrada por el agua:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \Rightarrow [H^+] = [OH^-]$$

$$K_a C_a \lll K_w$$

$$[H^+]^2 = K_w \Rightarrow \text{pH} = 7.$$

La disolución se comporta como si sólo tuviese agua.

B) La acidez suministrada por el H<sub>2</sub>O es muy inferior a la suministrada por el ácido:

$$[H^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$K_a C_a \gg K_w \Rightarrow [H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_a = 0$$

Por otra parte, el ácido puede estar muy disociado o poco disociado simplificándose la ecuación cuadrática obtenida:

B1) Acido muy disociado

$C_a = [HA] + [A^-] = [A^-] \Rightarrow [H^+] = [A^-] = C_a$ . Es decir  $[H^+] \ll K_a$  y la ecuación anterior queda simplificada:

$$[H^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]} = C_a$$

Esto ocurre cuando el ácido está diluido y su concentración es inferior a la  $K_a$ .

B2) Acido poco disociado

$C_a = [HA] + [A^-] = [HA]$ . Como  $[H^+] = [A^-]$ , del balance de materia se tiene que  $[A^-] = C_a - [HA]$  y queda indeterminada. Por este motivo se acude, en vez de a los balances de materia o de cargas, a las condiciones de equilibrio con las simplificaciones realizadas:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_a} \therefore [H^+]^2 = C_a K_a$$

Volviendo a la ecuación cuadrática:

$$[H^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]}$$

Significa que  $[H^+] \gg K_a$ , que es el caso más frecuente en la práctica. El ácido es más fuerte que el agua y se encuentra parcialmente disociado. Corresponde a ácidos débiles  $K_a > 10^{-12}$  y no muy diluidos  $C_a > 10^{-6}$  M. En general cuando se cumple que  $C_a/K_a > 10^3$ .

En el caso de que el ácido esté parcialmente disociado y las concentraciones de HA y A<sup>-</sup> sean del mismo orden de magnitud no cabe ninguna simplificación.

Ejemplos:

\* Calcular la concentración de protones de una disolución 0.150 M de ácido acético siendo  $K_a = 1.76 \cdot 10^{-5}$ .

$$C_a/K_a = 0.150/1.76 \cdot 10^{-5} = 8.5 \cdot 10^3 > 10^3$$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_a} \therefore [H^+]^2 = C_a K_a$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.150} = 1.625 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\log[H^+] = 2.8$$

Observamos que  $1.625 \cdot 10^{-3} \ll 0.150$  por lo que haber despreciado [A<sup>-</sup>] frente a C<sub>a</sub> es correcto.

\* Calcular la concentración de protones de una disolución 0.150 M de cloroacético.

$$K_a = 1.36 \cdot 10^{-3}$$

$C_a/K_a = 0.150/1.36 \cdot 10^{-3} = 110 < 10^3$  no se puede despreciar [A<sup>-</sup>] frente a C<sub>a</sub>. No podemos simplificar la ecuación cuadrática.

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C_a = 0$$

$$[H^+] = 0.0136 \text{ M } [ClAH] = 0.136 \text{ M } pH = 1.87.$$

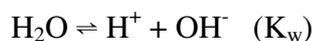
Si se hubiese simplificado:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1.36 \cdot 10^{-3} \cdot 0.150} = 0.0143$$

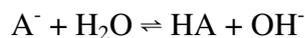
$$pH = -\log[H^+] = 1.85$$

## BASES DEBILES

Cuando en el sistema monoprótico HA/A<sup>-</sup> se tiene en solución únicamente la base A<sup>-</sup>, ésta reacciona con el disolvente y se protona.



En el caso más sencillo de que la basicidad proporcionada por el agua sea despreciable, se tendrá:



$C_b$

$C_b - x \qquad x \qquad x$

$K_b = x^2/(C_b - x)$ ; a veces  $x \ll C_b \Rightarrow K_b = x^2/C_b$ ;  $[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}$  ( $C_b/K_b > 10^3$ , base poco disociada)

Por otra parte,  $K_b$  y  $K_a$  están relacionadas:

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

### ACIDOS POLIPROTICOS

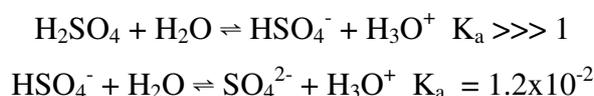
Los ácidos capaces de donar más de un protón en reacciones ácido-base se denominan *ácidos polipróticos* (*dipróticos*, *tripróticos*, etc). Dichos ácidos presentan tantas etapas de disociación como protones pueden donar. Presentan la peculiaridad de que las especies intermedias de la ionización so siempre sustancias anfipróticas. Ejemplos de ácidos dipróticos son el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido sulfhúrico ( $H_2S$ ) y el ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ). Ejemplos de ácidos tripróticos son el ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) y el ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ). Aunque a primera vista se puede esperar que el cálculo del pH de las disoluciones de ácidos polipróticos resulte complicado, en la mayor parte de los casos, las simplificaciones hacen que se convierta en un problema sencillo. Para un ácido poliprótico inorgánico típico,  $K_1$  es mucho mayor que  $K_2$  y que es mucho mayor que  $K_3$ , etc., de forma que las constantes de ionización sucesivas disminuyen en un factor de, aproximadamente,  $10^4$  a  $10^6$ . Esto significa que cada paso en la ionización de un ácido poliprótico tiene lugar en una extensión mucho menor que el paso previo (es importante resaltar que en cualquier caso, todas las disociaciones ocurren simultáneamente aunque estas ocurran en mayor o menor medida). Por tanto, como es razonable, la pérdida de un segundo o tercer protón se produce con mayor dificultad que el primero, por el simple hecho de que, cuanto mayor es la carga electrostática del ácido, más difícil resulta que se desprenda de él un protón cargado positivamente. Se puede considerar entonces que la concentración de protones aportada en el primer paso

es muy superior a la de los segundo y tercero. A título de ejemplo se muestran las tres disociaciones sufridas por el ácido fosfórico:



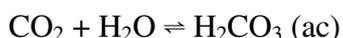
Dado que los valores de las constantes de acidez están lo suficientemente separados, excepto en disoluciones extremadamente diluidas, la concentración de protones puede suponerse que es la suministrada solamente en la primera etapa de ionización.

De los ácidos polipróticos comunes, el ácido sulfúrico es el único que se comporta como ácido fuerte. En su primera etapa de disociación está prácticamente ionizado al 100%. El ión hidrógeno sulfato es un ácido débil, disociándose tan sólo parcialmente:



Se puede considerar que solamente la primera disociación del ácido sulfúrico contribuye de forma significativa al aporte de protones a la disolución.

El ácido carbónico constituye una peculiaridad. Se forma cuando el dióxido de carbono se disuelve en agua, de acuerdo con el equilibrio fuertemente desplazado hacia la izquierda:



resultando que la cantidad de ácido carbónico en disolución es prácticamente inexistente. Así, habría que considerar la primera etapa de disociación del ácido carbónico como:



sin embargo, resulta más práctico considerar al  $\text{CO}_2$  en agua como  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

## 8. PROPIEDADES ACIDO-BASE DE LAS SALES. HIDRÓLISIS.

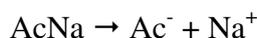
El término *sal* se utiliza normalmente para designar a un compuesto iónico. Una sal en agua está completamente disociada en sus iones lo que puede originar un carácter ácido, básico o neutro dependiendo de las propiedades ácido-base de los cationes y aniones constituyentes. Estos aspectos se abordan haciendo uso del concepto de **hidrólisis**, que es el proceso opuesto a la neutralización, es decir, la formación de un ácido o de una base por reacción de una sal con agua y que tiene lugar al disolver dicha sal.

Según la teoría de Brønsted (un ácido débil origina una base conjugada fuerte y una base débil un ácido conjugado fuerte) se trata de una reacción ácido-base mas. Sin embargo, el concepto clásico de hidrólisis como reacción de iones poco estables en medio acuoso con el agua para originar variaciones de pH, formación de precipitados o evolución de gases, esta tan arraigado en la Química Analítica que se hace uso de él frecuentemente, por lo que conviene considerar la hidrólisis como un caso particular que puede acontecer en la disolución acuosa de sales.

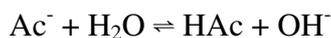
El tratamiento particular depende del tipo de sal. Así:

### SALES QUE PRODUCEN DISOLUCIONES BÁSICAS. SAL DE ACIDO DEBIL (ANION HIDROLIZABLE) Y BASE FUERTE (NaAc)

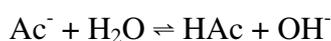
Al ser un electrolito fuerte estará totalmente disociado:



El catión sodio carece de propiedades ácidas y no reacciona con el agua mas que para solvatare. Sin embargo, el acetato actúa como una base relativamente fuerte. La reacción que tiene lugar es:

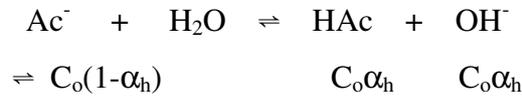


Reacción que viene determinada por su constante de equilibrio (constante de hidrólisis  $K_h$ ) y por el grado de disociación (grado de hidrólisis y  $\alpha_h$ ).



$$K = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_2\text{O}]} \therefore K[\text{H}_2\text{O}] = K_h = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

El grado de hidrólisis,  $\alpha_h$  se define como la fracción de mol que se encuentra hidrolizado. Su cálculo es similar al grado de disociación de un ácido o una base, pudiendo realizarse las mismas aproximaciones.



Si  $K_h \leq 10^{-5} \Rightarrow \alpha_h \ll 1; 1-\alpha_h = 1 \quad \therefore K_h = \frac{c_o \alpha_h c_o \alpha_h}{c_o(1-\alpha_h)} = c_o \alpha_h^2$

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_h}{c_o}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a c_o}}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{Ac}^-]} \therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{Ac}^-] \frac{K_w}{K_a}}$$

$[\text{Ac}^-] = C_o - [\text{OH}^-]$

Si  $K_h$  es muy pequeña,  $[\text{Ac}^-] = C_o$ .

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{C_o \frac{K_w}{K_a}}}$$

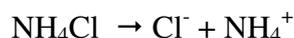
$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \text{Log}C$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \text{Log}C$$

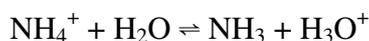
El pH resultante es básico (si la concentración inicial es del orden de  $K_a$  o inferior, dicha aproximación no es correcta y se debe resolver teniendo en cuenta que no se puede despreciar  $[\text{OH}^-]$  frente a  $[\text{Ac}^-]$ ).

**SALES QUE PRODUCEN DISOLUCIONES BÁSICAS. SAL DE ACIDO FUERTE Y BASE DEBIL (CATION HIDROLIZABLE)( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )**

Se trata de un electrolito fuerte, por lo que estará totalmente disociado:

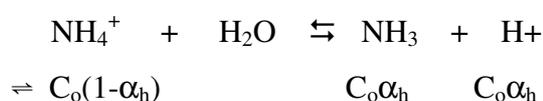


El anión cloruro es una base tan débil que carece de propiedades ácido-base por lo que la reacción  $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{OH}^-$  tiene únicamente lugar en sentido inverso. Sin embargo, el catión amonio es el ácido conjugado de una base débil por lo que se verifica la hidrólisis:



$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]} \therefore K[\text{H}_2\text{O}] = K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

El grado de hidrólisis,  $\alpha_h$  se obtiene similarmente al caso anterior:



$$\text{Si } K_h \leq 10^{-5} \Rightarrow \alpha_h \ll 1; 1-\alpha_h = 1 \quad \therefore K_h = \frac{c_o \alpha_h c_o \alpha_h}{c_o(1-\alpha_h)} = c_o \alpha_h^2$$

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_h}{c_o}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b c_o}}$$

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} \therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} [\text{NH}_4^+]}$$

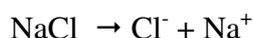
Si  $K_h$  es pequeña  $< 10^{-5}$   $[\text{NH}_4^+] = \text{C}_o - [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C}_o$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \text{Log} C$$

El pH resultante debe ser ácido, en caso contrario se han de revisar las aproximaciones realizadas.

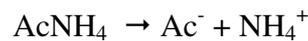
### **SALES QUE PRODUCEN DISOLUCIONES NEUTRAS. SAL DE ACIDO FUERTE Y BASE FUERTE**

Se trata de un electrolito fuerte, por lo que estará totalmente disociado:

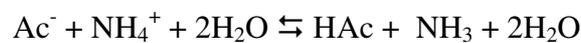
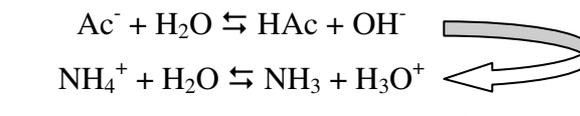


Ni el catión ni el anión se hidrolizan ya que son ácidos y bases muy débiles por proceder de base y ácido fuerte respectivamente. No se verifica la hidrólisis.

**SALES QUE CONTIENEN CATIONES ÁCIDOS Y CATIONES BÁSICOS. SAL DE ÁCIDO DEBIL Y BASE DEBIL (ANION Y CATION HIDROLIZABLES) ( $AcNH_4$ )**

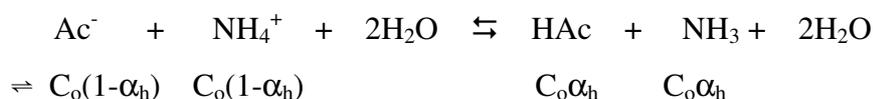


Tanto el acetato como el amonio sufren hidrólisis, por lo que se ira formando agua y el pH se situará próximo a la neutralidad, dependiendo de la fortaleza del catión y del anión como ácido y como base respectivamente. El proceso hidrolítico es poco apreciable. Las reacciones a tener en cuenta son:



$$K_h = \frac{[NH_3][HAc]}{[NH_4^+][Ac^-]} = \frac{[NH_3][Ac^-][OH^-][H_3O^+]}{[NH_4^+][OH^-][Ac^-][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

Para calcular  $\alpha_h$  se hacen las mismas consideraciones que anteriormente:



$$K_h = \frac{[HAc][NH_3]}{[Ac^-][NH_4^+]} = \frac{(C_o\alpha_h)^2}{(C_o(1-\alpha_h))^2} = \frac{\alpha_h^2}{(1-\alpha_h)^2}$$

$$\text{Si } K_h \leq 10^{-5} \Rightarrow \alpha_h \lll 1; 1 - \alpha_h = 1 \quad \alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

Como observamos, el grado de hidrólisis en este caso no depende de la concentración inicial de electrolito.

$$K_h = \frac{[HAc]^2}{[Ac^-]^2} = \frac{[H^+]^2}{K_a^2} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b$$

El pH resulta próximo a la neutralidad, dependiendo de la fortaleza relativa del ácido y de la base.

## 9. DISOLUCIONES REGULADORAS, AMORTIGUADORAS, BUFFER O TAMPON

Son aquellas disoluciones que presentan la propiedad de no sufrir variaciones apreciables en su pH al añadir cantidades moderadas de ácido, base o al diluir. Estas disoluciones tienen gran importancia en procesos químicos, industriales, biológicos, fisiológicos, etc en los que es necesario mantener el pH de disoluciones en unos márgenes estrechos de fluctuación.

Existen dos tipos de disoluciones reguladoras:

- ácidos y bases fuertes moderadamente concentrados
- ácido débil y su base conjugada o base débil y su ácido conjugado en concentraciones semejantes.

La primera de ellas actúa en las zonas extremas de pH. El ácido fuerte o base fuerte actúa como regulador del pH debido a su concentración, de forma que la introducción de una pequeña cantidad de ácido o base modifica muy poco la concentración total de ácido o de base presente.

La capacidad de amortiguación de esta disolución depende de la concentración inicial de ácido o base fuerte que constituya la disolución amortiguadora: a mayor

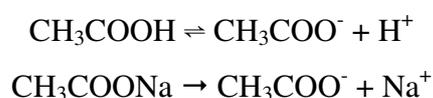
concentración menor variación final de pH y por lo tanto mayor capacidad de amortiguación.

En las disoluciones reguladoras constituidas por un ácido débil y su base conjugada (o viceversa), el mecanismo de regulación se basa en que la adición de una pequeña cantidad de ácido o de base modifica muy poco la relación ácido / base del sistema regulador, relación de la que depende el pH del sistema.

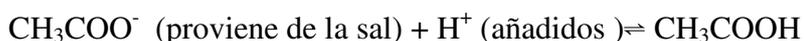
Esquemáticamente, el mecanismo sería:

**-Sistema CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**

Constitución:



a) si adicionamos una pequeña cantidad de ácido, aumentamos la concentración de protones [H<sup>+</sup>] y, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, consumiéndose algo de iones CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, que se combinan con los protones en exceso lo que hace aumentar la concentración de ácido acético. En la nueva situación de equilibrio apenas ha variado la [H<sup>+</sup>] y por lo tanto el pH que disminuye sólo ligeramente.

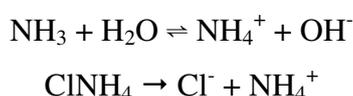


b) De forma análoga, si se adiciona una pequeña cantidad de base, se combina con los protones, para dar agua, y disminuye su concentración. Entonces el equilibrio se desplaza hacia la derecha, consumiéndose algo de ácido acético, con lo que se restituyen la presencia de protones y se mantiene casi constante su concentración.



Lo que hace que la concentración de acetato aumente y la de ácido acético disminuya, por lo que el pH aumenta, si bien, lo hace ligeramente.

**-Sistema NH<sub>3</sub>/ClNH<sub>4</sub>**

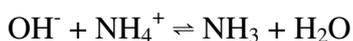


a) si se añaden protones:



son neutralizados por el amoniaco de forma que la  $[\text{NH}_3]$  disminuye y la  $[\text{NH}_4^+]$  aumenta haciendo que el pH de la disolución sea ligeramente más ácido.

b) si añadimos  $\text{OH}^-$



son neutralizados por el amonio, a la par que aumenta la concentración de  $\text{NH}_3$ . Esto provoca una pequeña elevación del pH.

De forma semejante actúa una mezcla de dos especies ácido-base pertenecientes a un sistema poliprótico  $\text{AH}_n/\text{AH}_{n-1}^-$ .

Las formas ácida y básica de la mezcla reguladora se denominan reserva ácida y reserva básica o alcalina, respectivamente. Tales reservas son las responsables de neutralizar la adición de bases y ácidos.

## 10. CALCULO DEL pH DE DISOLUCIONES TAMPON

Una propiedad importante de las disoluciones reguladoras es que el pH permanece prácticamente constante con la dilución dado que el cociente entre las concentraciones de las especies permanece constante hasta que la dilución es tal que  $[\text{HA}]$  y  $[\text{A}^-]$  es tan pequeña que la concentración de protones o de hidroxilos aportado por el agua no se puede despreciar.

Otra propiedad es la resistencia al cambio de pH cuando se añaden pequeñas cantidades de ácido o base fuertes, los cuales reaccionan con el HA o  $\text{A}^-$ . El término logarítmico de la ecuación no cambia mucho y por lo tanto, tampoco el pH.

Para calcular el pH se tiene en cuenta:



Condiciones de equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]} \therefore [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Llamemos  $C_s$  y  $C_a$  a las concentraciones iniciales de sal y ácido, respectivamente.

$$C_s + C_a = [A^-] + [AH]$$

$[Na^+] + [H^+] = [A^-] \Rightarrow$  como  $[Na^+] = C_s$ , y  $[H^+]$  es despreciable frente a  $C_s$ , se tiene que:  $C_s = [A^-]$  y entonces  $[AH] = C_a$ . Esto es lo mismo que considerar que por efecto de ión común ( $A^-$ ), el ácido está poco disociado por la presencia de la sal. Por tanto, la ecuación anterior queda como:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

Que es la ecuación de **Henderson-Hasselbalch**.

Estas suposiciones son válidas generalmente cuando:

$$C_a \text{ y } C_s > 10^{-3}$$

$$K_a \text{ y } K_b < 10^{-3}$$

Si no es así, se utiliza la ecuación completa, que incluye la disociación del agua:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s - [H^+] + [OH^-]}{C_a + [H^+] - [OH^-]}$$

La capacidad amortiguadora de una disolución tampón es una medida de la eficacia del tampón para mantener fijo el pH cuando se le adiciona un ácido o una base. Esta propiedad depende de:

La concentración total del tampón ( $C_s + C_a$ ). Cuanto mayor sea, mayor será la capacidad de regulación.

De la relación  $C_s/C_a$ : Esta capacidad amortiguadora queda limitada para valores de pH próximos al pK del ácido o base débiles empleados. La máxima capacidad amortiguadora se da para un valor de pH igual al pK. Se considera que un tampón amortigua en la zona de  $pH = pK \pm 1$ . Es decir, no existe tampón para relaciones de  $C_s/C_a$  mayores a 10 o inferiores a 0.1. Superados estos valores se dice que se ha agotado la reserva ácida o la básica, respectivamente. Por tanto, el intervalo de actuación de una disolución reguladora es  $pH = pK \pm 1$ .

Ejemplo:

\* Hallar la variación de pH que se origina: a) al añadir 1 mL de HCl 0.1 M a 1 litro de una disolución de agua pura y b) a 1 L de disolución 0.1 M de AcH y 0.1 M de NaAc.

a)  $pH_o = 7$

Concentración de HCl añadida =  $1 * 0.1 * 10^{-3} = 10^{-4} M \Rightarrow [H^+] = 10^{-4} M$ ;  $pH_f = 4$ .

$\Delta pH = pH_f - pH_o = 4 - 7 = -3$ . El pH a disminuido tres unidades.

b)

$$pH_o = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a} = pK_a + \log \frac{0.1}{0.1} = pK_a = 4.75$$

tras añadir  $10^{-4} M$  de HCl,  $C_a$  aumenta en  $10^{-4}$  y  $C_s$  disminuye en  $10^{-4}$ . Incrementos que son despreciables frente a las concentraciones iniciales y que apenas originan variaciones de pH:

$$pH_o = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a} = pK_a + \log \frac{0.1 - 10^{-4}}{0.1 + 10^{-4}} = 4.75 - 8.610^{-4} \approx 4.76$$

$\Delta pH = pH_f - pH_o = 4.76 - 4.75 = 0.01$ . El pH ha disminuido tan sólo una centésima.

## 11. INTERACCIONES ENTRE ACIDOS Y BASES DE SISTEMAS DIFERENTES

Se distingue:

Interacción entre ácidos

Interacción entre bases

Interacción entre ácidos y bases.

### INTERACCION ENTRE ACIDOS

#### A) ACIDOS FUERTES

El cálculo de las concentraciones en el equilibrio de una mezcla de ácidos fuertes es un problema sencillo ya que no hay ninguna interacción y la concentración total de protones es la suma de los aportados individualmente por los ácidos.



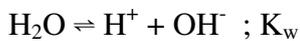
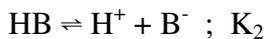
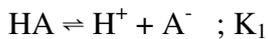
$$[H^+] = C_{HA} + C_{HB}$$

## B) ACIDOS FUERTES Y DEBILES

La concentración de protones es, prácticamente, la suministrada por el ácido fuerte, que ejerciendo un efecto de ión común sobre el ácido débil disminuye la extensión de su disociación. Ejemplo HCl  $10^{-1}$  M y HNO<sub>2</sub>  $10^{-1}$  M ( $K_a = 5.1 \cdot 10^{-4}$ )

## C) ACIDOS DEBILES

Cuando se mezclan varios ácidos débiles, normalmente hay uno más fuerte que los demás que ejerce efecto de ión común sobre el resto de los ácidos, estando la concentración de protones condicionada por el más fuerte.



$$BC: [H^+] = [A^-] + [B^-] + [OH^-]$$

$$C_1 = [A^-] + [HA]$$

$$C_2 = [B^-] + [HB]$$

Combinando las expresiones de  $K_1$  y  $K_2$  con los balances de masa y de cargas se tiene:

$$[H^+] = \frac{K_1 C_1}{[H^+] + K_1} + \frac{K_2 C_2}{[H^+] + K_2} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Si  $[H^+] > K_1$  y  $K_2$  (esto ocurre cuando  $C_1/K_1 > 10^3$ )

$$[H^+]^2 = K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_w$$

Ejemplo:

$$[HA] = 10^{-2} \text{ M}; K_1 = 10^{-4}$$

$$[HB] = 0.1 \text{ M}; K_2 = 10^{-7}$$

$C_1/K_1 = 10^{-2}/10^{-4} = 10^2 < 10^3$ . No se puede simplificar, debiendo resolverse toda la ecuación:

$$[H^+] = \frac{K_1 C_1}{[H^+] + K_1} + \frac{K_2 C_2}{[H^+] + K_2} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Simplificando, el resultado es:

$$[H^+] = \sqrt{10^{-6} + 10^{-8} + 10^{-14}} \approx 10^{-3.0} M$$

Este es un buen valor para dar la primera aproximación que solucione la ecuación anterior.

## INTERACCION ENTRE ACIDOS Y BASES

### A) ACIDO FUERTE Y BASE FUERTE

Reaccionan, neutralizándose los protones con los hidroxilos producidos por ellos. Si están en igual concentración, la solución final será neutra,  $pH = 7$ . Si están en concentración diferentes, la solución final será ácida o básica, dependiendo de la especie que esté en mayor concentración.

### B) ACIDO FUERTE Y BASE DEBIL

También tiene lugar la neutralización, pero la situación es variable dependiendo de la relación de concentraciones en que se pongan el ácido y la base.

Situaciones:

$[HA] > [B^-] \rightarrow [HB]$  y  $[H^+]$ . Acido débil y  $H^+$  (ión común)

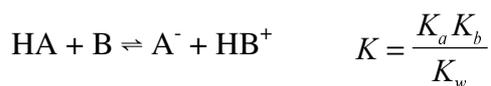
$[HA] = [B^-] \rightarrow [HB]$  disociación de un ácido débil

$[HA] < [B^-] \rightarrow [HB], [B^-]$  (se puede originar incluso un tampón)

La situación es similar, pero a la inversa, con mezcla de base fuerte y ácido débil.

### C) ACIDO DEBIL Y BASE DEBIL

Tenemos un ácido y una base que reaccionan según la ecuación:

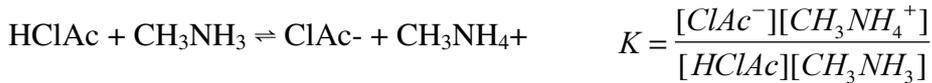


Es conveniente afrontar el problema según sea el valor de K:

1.- K es grande,  $K \gg \gg 1$ .

Calcúlese el pH de una mezcla de ácido cloroacético  $K_a = 10^{-2.86}$  y metilamina,

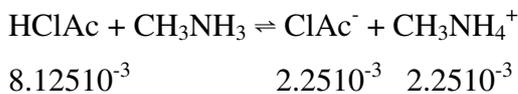
$$K_b = 10^{-3.36}$$



Puesto que K es tan grande, es correcto decir que la reacción es completa. Al mezclar los reactivos, éstos reaccionan para formar los productos hasta que uno de los reactivos se consume.

Supongamos que se mezclan 100 mL de HClAc 0.05 M (5 mmol) con 60 mL de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> 0.060 M (3.6 mmol).

La metilamina se neutraliza totalmente quedando 1.4 mmol de HClAc y 3.6 mmol de ClAc<sup>-</sup>. Como el volumen total es 160 mL:

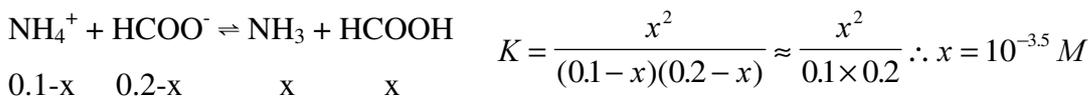


Lo que se tiene es un tampón ácido cloroacético/cloroacetato:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log C_s/C_a = 2.86 + \log 2.25/8.75 = 3.27$$

2.- K no es grande,  $K \ll 1$

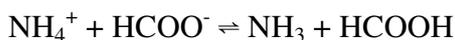
Supongamos una mezcla de amonio 0.1 M ( $K_a = 10^{-9.2}$ ) y formiato 0.2 M  $K_b = 10^{-3.8}$ :



$$\text{Entonces } K_a = [\text{H}^+][\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-9.2} * 0.1/10^{-3.5} = 10^{-6.5} \text{ pH} = 6.5$$

3.- Mezcla equimolecular de AH y B, sin importar el valor de K:

Supongamos la reacción anterior y concentraciones 10<sup>-2</sup> M de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y HCOO<sup>-</sup>:



Teniendo en cuenta que  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$  y que  $[\text{NH}_3]=[\text{HCOOH}]$  y  $[\text{NH}_4^+] = [\text{HCOO}^-]$ , resulta:

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+][\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{HCOOH}]} = [\text{H}^+]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = 10^{-6.5} \therefore pH = 6.5$$

La concentración de protones y por tanto, el pH es independiente de la concentración.

## 12. VOLUMETRIAS

Las **volumetrías** en general consisten en determinar cuantitativamente (**valorar, contrastar, titular, estandarizar**) una sustancia por medida del volumen de una disolución de concentración exactamente conocida (**agente valorante**) que reacciona con la sustancia a determinar (**valorato**). Para llevar a cabo una valoración es preciso:

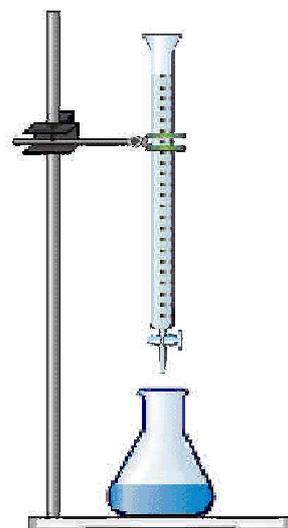
- \* Disponer de una disolución valorante
- \* Disponer de un **sistema indicador** que ponga de manifiesto el **punto final de la valoración**, es decir que indique que toda la sustancia a determinar ha reaccionado.

- \* Disponer del **material volumétrico** (medida del volumen). Con el fin de controlar cuidadosamente el volumen del agente valorante añadido en la valoración, se utiliza una **bureta** que permite a la vez medir la cantidad total de agente valorante añadido y, adicionar cuidadosa y controladamente (gota a gota) el agente valorante a la disolución problema.

La reacción química que se produce entre el valorato y el agente valorante se denomina **reacción de valoración** y debe cumplir los requisitos que son deseables para ser base de una volumetría:

- \* Ser rápida.
- \* Ser cuantitativa, desplazada hacia la derecha.
- \* Ser estequiométrica. Los productos deben ser conocidos y estables.
- \* El final de la reacción debe detectarse de forma sencilla mediante un sistema indicador.

El **agente valorante** es bien un **patrón primario**, o una **disolución previamente contrastada** con un patrón primario. Un patrón primario es un reactivo químico que se utiliza como referencia cuando se desea realizar una valoración. Su disolución se llama **disolución patrón**. Un patrón primario debe cumplir:

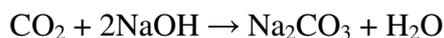


- Tener una composición conocida. Se ha de conocer su estructura y elementos que lo componen, lo cual servirá para hacer los cálculos estequiométricos respectivos.
- Debe tener una **pureza elevada (99.9% o más)**. Su contenido en impurezas debe ser mínimo, de forma que se pese y se use directamente y, las trazas de impurezas no interfieran cuantitativamente con la reacción de valoración. Debe ser inexistente el agua de hidratación.
- Debe ser estable a temperatura ambiente.
- Debe ser estable al calor (secado en estufa) y vacío (filtración) ya que es preciso secarlo para eliminar las trazas de agua adsorbida de la atmósfera
- No debe adsorber gases. Este hecho generaría posibles errores por interferentes así como también degeneración del patrón (carbonatación por  $\text{CO}_2$  adsorbido).
- Debe reaccionar rápida y estequiométricamente con el agente valorante para normalizar con exactitud la disolución a contrastar.
- Es deseable que tenga un peso equivalente grande, es decir masa molecular elevada y valencia unitaria. De esta forma se disminuyen los errores asociados a la pesada.

Para cada tipo de determinación volumétrica (ácido-base, complexometría, redox, argentometrías, etc) se precisa disponer de diferentes patrones primarios. El ftalato ácido de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) es quizás el patrón primario más ampliamente utilizado. Se trata de un ácido débil y sirve, por ejemplo, para contrastar disoluciones de hidróxido sódico utilizando fenolftaleína como indicador. La disolución normalizada de hidróxido sódico puede utilizarse entonces para valorar tanto ácidos fuertes (ácido clorhídrico) como débiles (ácido acético). Otros patrones primarios son el  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ , carbonato sódico, oxalato cálcico en las valoraciones ácido-base, el cloruro sódico en las argentometrías y, oxalato cálcico y dicromato potásico ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en las valoraciones redox.

Ni el hidróxido sódico ni el ácido clorhídrico son patrones primarios debido a que el primero no es estable frente al anhídrido carbónico además de hidratarse y el segundo su baja pureza (35% aproximadamente). Sin embargo, el ácido clorhídrico, previamente contrastado con carbonato sódico anhidro, se usa frecuentemente en los

análisis volumétricos de neutralización porque sus soluciones diluidas son estables y porque se puede utilizar en presencia de la mayoría de los cationes sin que ocurran reacciones de precipitación. El hidróxido de sodio es una sustancia que prácticamente es imposible de obtener en estado puro (98%). Tanto en solución como en estado sólido reacciona con el CO<sub>2</sub> atmosférico produciendo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> según la reacción:



Por eso las disoluciones diluidas de hidróxido sódico no deben utilizarse para el análisis volumétrico salvo que estén recientemente preparadas y conservadas apropiadamente en frasco de polietileno. Como se ha comentado anteriormente, las disoluciones de hidróxido sódico se contrastan frente al ftalato ácido de potasio.

En el momento de la reacción en que las cantidades estequiométricas de valorato y agente valorante son idénticas se dice que se ha alcanzado el **punto de equivalencia o estequiométrico** de la valoración, y la concentración desconocida de la disolución de valorato se puede calcular de forma sencilla igualando los equivalentes de valorante a los de valorato.

**Equivalentes de valorato = equivalentes de agente valorante**

$$V_1N_1 = V_2N_2$$

En el caso de valoraciones ácido-base, la normalidad del ácido se calcula teniendo en cuenta el número de protones cedidos por cada molécula del ácido y la normalidad de la base según el número de protones que acepta por cada molécula de la base. En las valoraciones redox, se ha de tener en cuenta el número de electrones cedidos por cada átomo/molécula de reductor y el número de electrones aceptados por cada átomo/molécula de oxidante. En otro tipo de valoraciones se ha de tener en cuenta, como siempre, la estequiometría de la reacción de valoración.

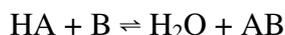
El **punto final** de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad de la disolución en el Erlenmeyer, generalmente se pone de manifiesto por un cambio de color del indicador químico. El indicador se elige de tal forma que el **punto final** coincida (o sea muy cercano) al **punto de equivalencia** para que el **error de valoración** sea mínimo.

El **error de valoración** mide la diferencia entre la concentración determinada y la existente en la disolución objeto de estudio. Normalmente se expresa en tanto por ciento y, se puede obtener directamente como la diferencia entre el volumen final y de equivalencia partido del volumen de equivalencia y multiplicado por cien. Si la concentración determinada es superior a la existente, se dice que se ha cometido un **error por exceso**. En caso contrario, el **error** es **por defecto**.

### 13. VALORACIONES ACIDO-BASE

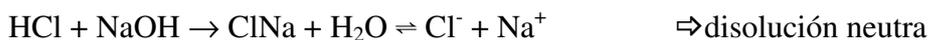
La **valoración ácido base** tiene como finalidad determinar la concentración de un ácido o una base (valoratos) mediante la medida del volumen exacto del agente valorante (base o ácido fuertes) con el que reacciona y del cual conocemos su concentración. Las volumetrías ácido-base consisten en una **reacción de neutralización**.

La reacción de valoración es, en general, del tipo:



Ejemplos son las valoraciones de ácido clorhídrico (ácido fuerte) y ácido acético (ácido débil) con hidróxido sódico (base fuerte) o la de amoníaco (base débil) con ácido clorhídrico (ácido fuerte). Dependiendo del tipo de sal formado, así será el pH al final de la valoración. Así en el caso de la valoración de ácido clorhídrico, tras la neutralización se únicamente queda cloruro sódico y agua, por lo que el pH es neutro, tomando éste un valor de 7. Esto no ocurre en la valoración de ácido acético ya que el acetato sódico formado, por provenir de un ácido débil, reacciona con el agua, a la cuál le roba un protón para regenerar una pequeña concentración de ácido acético. Los aniones hidroxilos liberados en la hidrólisis producen un pH ligeramente básico en la disolución del **erlenmeyer**. En la valoración del amoníaco con ácido clorhídrico se forma cloruro amónico que, por provenir de una base débil, reacciona con el agua, robándole hidroxilos para regenerar amoníaco. Los protones liberados en la ruptura del agua acidifican la disolución resultante en el **erlenmeyer**, lo que provoca un pH ligeramente ácido.

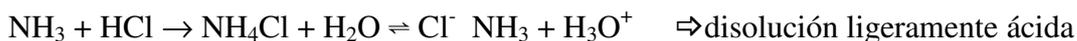
Ácido fuerte, base fuerte:



Ácido débil, base fuerte:



Base débil, ácido fuerte:



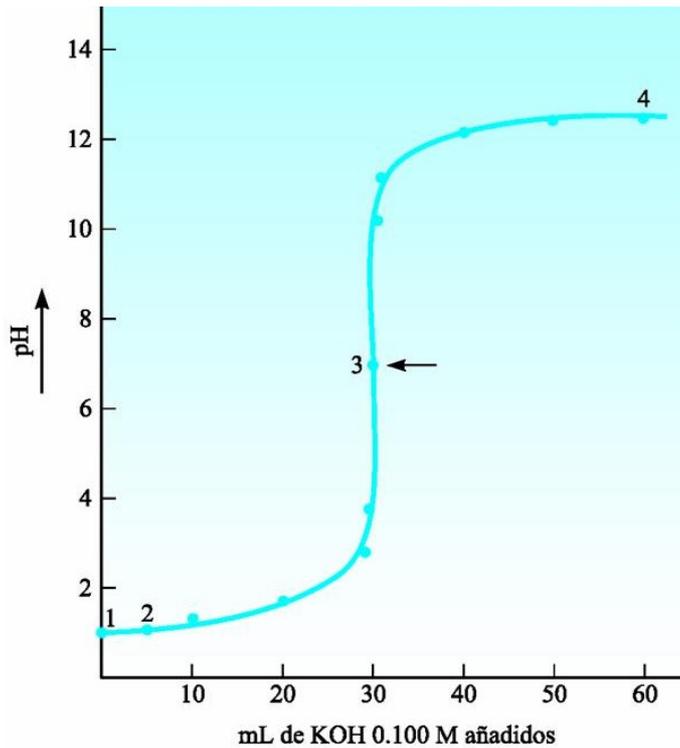
En el punto de equivalencia, el número total de protones cedidos por el ácido ha de ser igual al número total de protones aceptados por la base:

**Equivalentes de base = equivalentes de ácido**

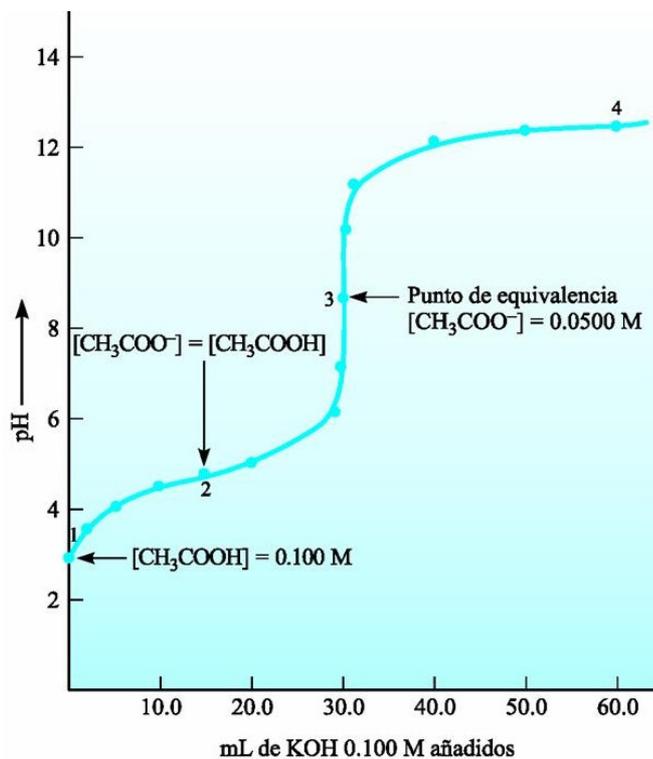
$$V_{\text{AH}}N_{\text{AH}} = V_{\text{B}}N_{\text{B}}$$

La representación gráfica de la variación del pH con la cantidad de disolución patrón añadida recibe el nombre de curva de valoración. En la curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte se observa que el punto de corte de la gráfica con la línea horizontal de  $\text{pH} = 7$  define el de equivalencia de la valoración. En las inmediaciones de dicho punto la pendiente de la gráfica se hace muy elevada, lo que es debido a un cambio brusco del pH (de 4 a 10). Su significado es, que pequeñas cantidades de disolución producen cambios importantes en el pH y la inmediata conclusión práctica es que, en tal circunstancia, la adición de disolución patrón ha de efectuarse gota a gota para no sobrepasar el punto de equivalencia.

Si se trata de una valoración de un ácido débil con una base fuerte, la sal que se produce en el punto de equivalencia experimenta hidrólisis y el pH final es superior a 7, además de ser menor el salto de pH correspondiente.

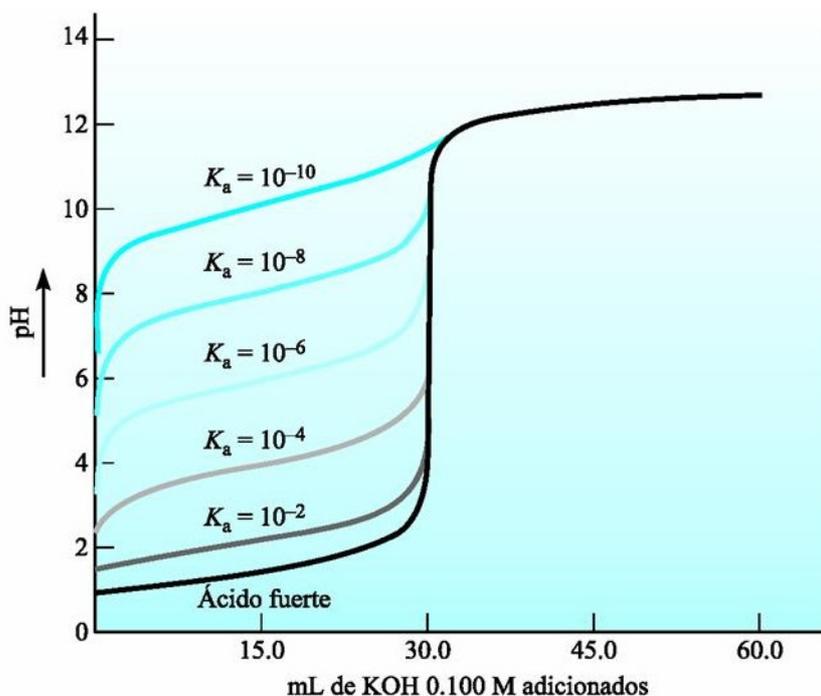


*Curva de valoración de 30 mL de HNO<sub>3</sub> 0.1 N con KOH 0.1 N. 1-punto inicial. 2-exceso de valorato. 3-punto de equivalencia. 4-exceso de valorante.*



*Curva de valoración de 30 mL de Acido acético 0.1 N con KOH 0.1 N. 1-punto inicial. 2-exceso de valorato (la semineutralización coincide con la máxima capacidad de amortiguamiento del tampón). 3-punto de equivalencia. 4-exceso de valorante.*

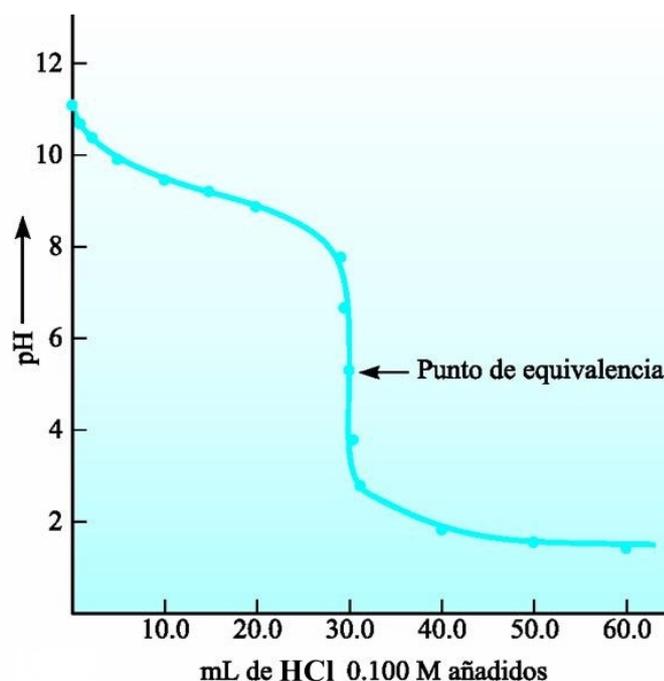
La fortaleza del ácido, es decir, el valor de su constante de acidez, influye decisivamente en la forma de la curva de valoración, de forma que el pH en el punto de equivalencia es tanto más alto cuando más débil es el ácido ( $K_a$  más pequeña).



Inmediatamente, se deduce que el registro de la curva de valoración de un ácido o una base débil sirve para calcular su constante de acidez o basicidad.

La metodología que se sigue para construir las curvas de valoración de las bases, tanto fuertes como débiles, es análoga a la que se aplica en el caso de los ácidos correspondientes. En el caso de bases fuertes, el pH en el punto de equivalencia es neutro, sin embargo, al valorar bases débiles, el pH en el punto de equivalencia es menor que 7 debido a la presencia del correspondiente ácido conjugado.

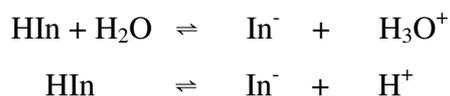
Las curvas de valoración de las bases resultan imágenes especulares de las de los ácidos de la misma fortaleza. Así, la curva de valoración de 30 mL de  $\text{NH}_3$  0.1 N con HCl 0.1 N es justo la imagen especular de la de ácido acético con KOH, ya que el amoníaco tiene como base una fortaleza similar a la del ácido acético.



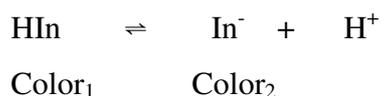
#### 14. INDICADORES ACIDO-BASE

La determinación del punto de equivalencia se realiza mediante el uso de **indicadores**, que pueden ser químico-físicos (detectan una propiedad que varía bruscamente durante la valoración) o químicos o visuales, dentro de estos últimos se encuentran los indicadores coloreados.

Los **indicadores visuales ácido base coloreados** más comunes son sustancias orgánicas complejas con carácter ácido o básico débil, cuyas moléculas poseen una red plana de orbitales  $\pi$  fuertemente deslocalizados. La formas ácida (HIn) y la conjugada ( $\text{In}^-$ ) del indicador se encuentran en un equilibrio ácido base regido por la constante de acidez del indicador,  $K_{\text{in}}$ .

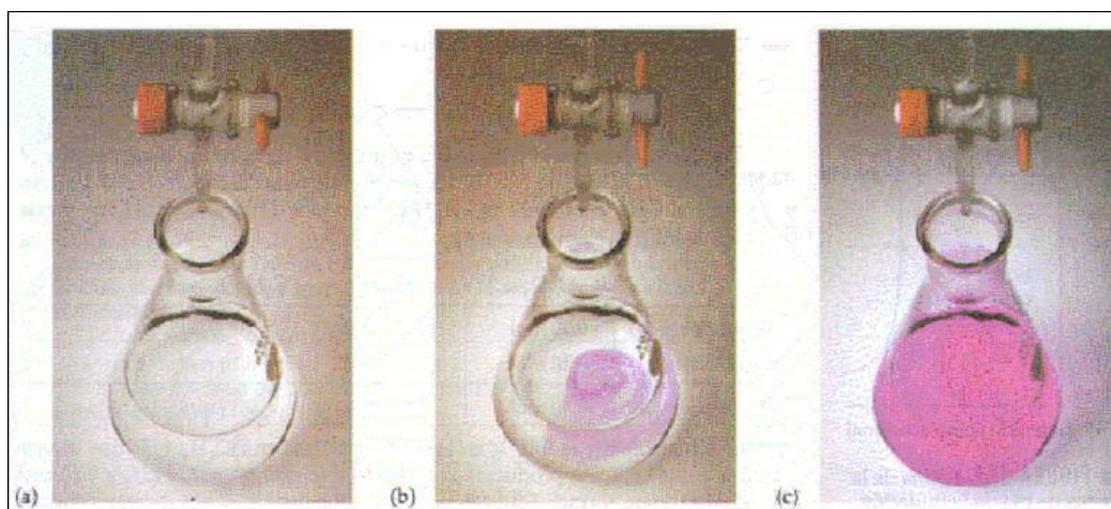
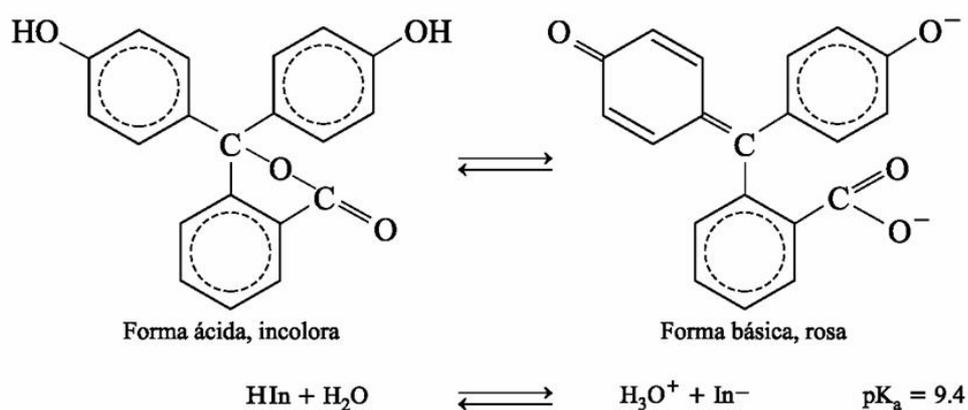


Cuando HIn se ioniza, la estructura del indicador cambia, alterándose la estructura del sistema  $\pi$  deslocalizado, y, cuando esto sucede, también cambia su color. De tal forma que el color que presenta el indicador está determinado por el pH y por tanto por el  $\text{p}K_{\text{in}}$  y la relación de concentraciones entre las formas ácida y básica.



$$K_{in} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]} \quad \therefore \quad \text{pH} = \text{p}K_{in} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

En la siguiente figura se muestran las formas ácida y básica del indicador fenolftaleína. El  $\text{p}K_a$  de la fenolftaleína es 9.4. Cuando el pH es menor que 9.4 la forma ácida predomina (observe que el pH no es necesariamente ácido) y la disolución es incolora, mientras que, cuando el pH es mayor que 9.4, la base conjugada es la que predomina, confiriendo a la disolución una coloración rosácea.



El cambio de coloración del indicador, **viraje del indicador**, se produce en un intervalo de pH definido y relativamente estrecho. Como el ojo humano, por término medio, no es capaz de distinguir nítidamente el predominio de un color sobre otro más que cuando la concentración de una de las formas del indicador es unas diez veces mayor que la otra. Para la apreciación de una coloración determinada deberá entonces cumplirse que:

color 1:

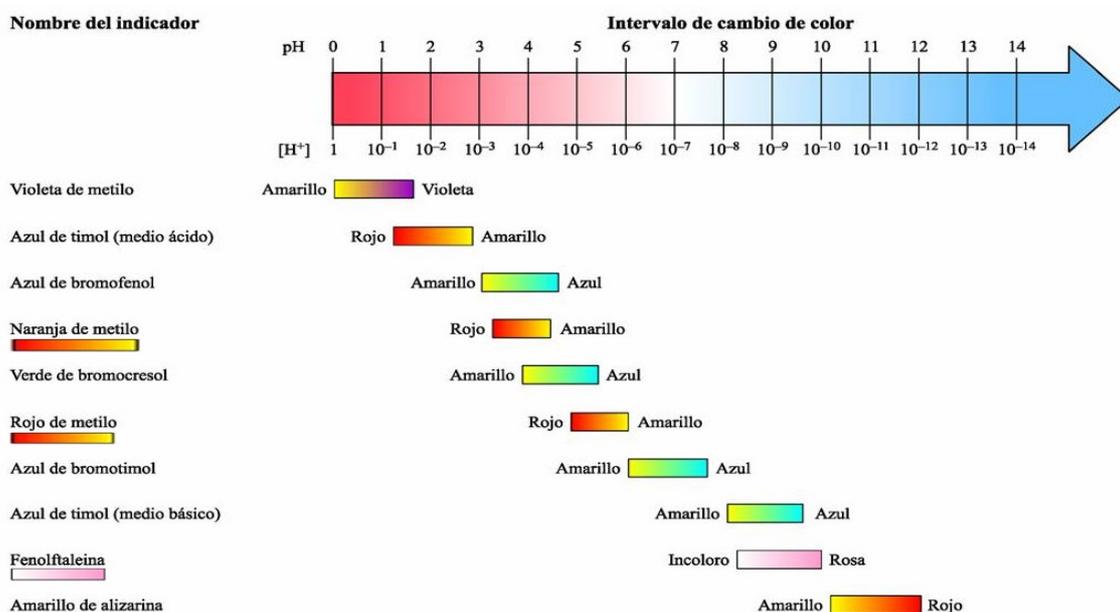
$$[\text{HIn}] \leq 10[\text{In}^-] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} + \log(1/10) = \text{pK}_{\text{In}} - 1$$

color 2:

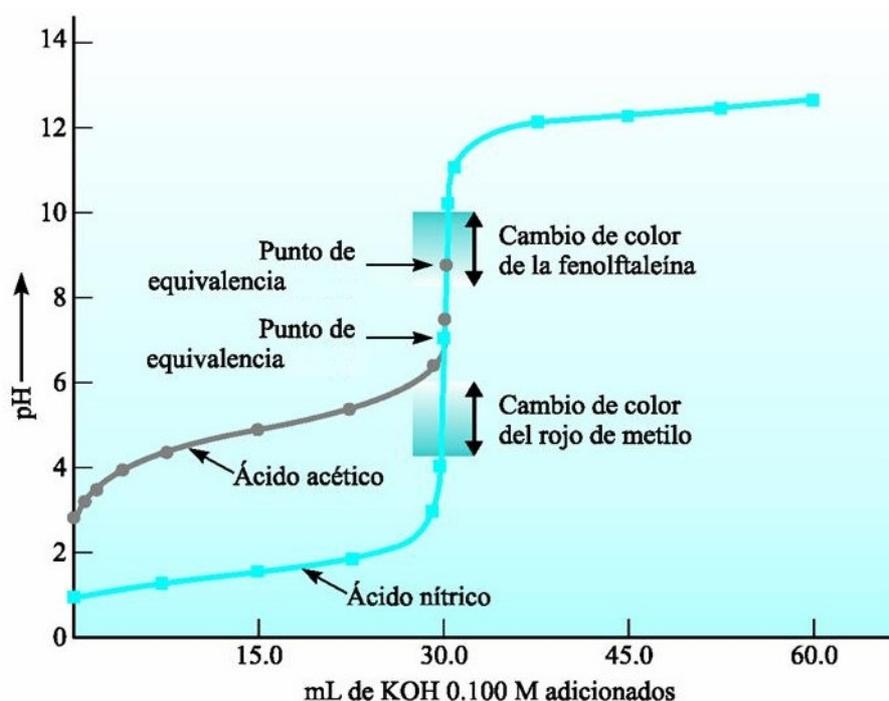
$$[\text{In}^-] \leq 10[\text{HIn}] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} + \log 10 = \text{pK}_{\text{In}} + 1$$

Por consiguiente, para valores de pH comprendidos en el intervalo  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} \pm 1$ , el indicador presentará una coloración intermedia entre las formas disociada y sin disociar. A esta zona de pH, que abarca un intervalo de aproximadamente dos unidades, en la que el indicador cambia de coloración, se la conoce con el nombre de **zona de viraje**, y es característica de cada indicador, ya que depende de su constante de disociación correspondiente. Un buen indicador debe tener una zona de viraje muy estrecha y presentar además unas diferencias de color muy acusadas.

Hay una gran gama de indicadores ácido-base que cambian de color entre pH 0 y 14. En la siguiente figura se presentan algunos de ellos con los intervalos de viraje y el cambio de coloración. De especial interés resultan la fenolftaleína, el rojo de metilo y naranja de metilo.



Es importante **saber elegir el indicador adecuado** para cada volumetría. Por tanto, es conveniente **construir una curva de valoración**, sobre la base de la cual, se elige como indicador más adecuado, el que proporcione un punto final de la valoración lo más próximo al punto de equivalencia. En la siguiente valoración de ácido fuerte, al ser muy brusco el salto de pH en las proximidades del punto de equivalencia, tanto el rojo de metilo como la fenolftaleína pueden ser utilizados para poner de manifiesto el punto final de la valoración. Sin embargo, en la valoración de ácido débil, el empleo de rojo de metilo induciría a un gran error de valoración y se desaconseja su uso ya que el viraje se produce a valores de pH lejos del punto de equivalencia (próximo a 8.6).



La siguiente tabla muestra el intervalo de viraje en unidades de pH para diferentes indicadores. Obsérvese que mientras al rojo de metilo posee un intervalo de viraje de 2.1 unidades de pH (de 4.2 a 6.3), la timolftaleína muestra tan solo un intervalo de viraje de 1.2 unidades de pH (de 9.3 a 10.5). Esto es debido a que el rojo de metilo cambia del rojo al amarillo gradualmente mientras que la timolftaleína cambia del incoloro al azul más acusadamente.

Indicador	Color ácido	Color básico	Intervalo de viraje, en pH
Violeta de metilo	Amarillo	Violeta	0.0-2.0
Amarillo de metilo	Rojo	Amarillo	2.9-4.0
Azul de bromofenol	Amarillo	Violeta	3.0-4.6
Naranja de metilo	Rojo	Amarillo anaranjado	3.1-4.4
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4.2-6.3
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	6.0-7.6
Tornasol	Rojo	Azul	6.0-8.0
Rojo de fenol	Amarillo	Rojo	6.8-8.4
Fenolftaleína	Incoloro	Rojo	8.0-9.5
Timolftaleína	Incoloro	Azul	9.3-10.5

## 15. VALORACIÓN DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Cuando se valoran ácidos polipróticos, los cálculos de pH son similares, en la mayor parte de sus aspectos, a los que se realizan en el caso de los monopróticos, si bien, se pueden presentar situaciones en las que son más complicados. Se ha de extremar el cuidado para identificar cuál de los diferentes equilibrios existentes es el apropiado en cada caso. Es crucial identificar las especies predominantes en disolución en un punto concreto de la valoración, lo que permite efectuar la elección apropiada de la expresión del equilibrio correspondiente.

Sea la valoración de un ácido diprótico débil:



$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \therefore \quad K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]}$$

Para resolver completamente la construcción de la curva de valoración habría que tener en cuenta tantas ecuaciones como incógnitas, lo que obliga a manejar simultáneamente las condiciones de equilibrio, y los balances de masas y de cargas. Como en el caso de los ácidos monopróticos, el problema se simplifica centrándose en los puntos más significativos de la valoración:

**Comienzo de la valoración.** Sólo se tiene en cuenta la primera etapa de disociación:



$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C_o} \quad \therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}C_o}$$

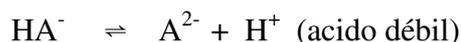
**Formación del tampón,  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ , primera semineutralización y destrucción del tampón  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}$ .** Igualmente, sólo se tiene en cuenta la primera etapa de disociación y los cálculos son los mismos que para un ácido monoprótico.

Formación del tampón  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ , ocurre a  $[\text{H}_2\text{A}]/[\text{HA}^-] = 10$ ;  $\text{pH} = \text{p}K_{a1} - 1$

Primera semineutralización,  $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{HA}^-]$ ;  $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$

Destrucción del tampón  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ , ocurre a  $[\text{HA}^-]/[\text{H}_2\text{A}] = 10$ ;  $\text{pH} = \text{p}K_{a1} + 1$

**Primer punto de equivalencia.** En este punto, todo el ácido  $\text{H}_2\text{A}$  se ha convertido en  $\text{HA}^-$ . Las especies predominantes en la disolución son  $\text{HA}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En general, se puede considerar despreciable la influencia del agua en el valor del pH si la especie anfótera  $\text{HA}^-$  es un ácido débil lo suficientemente fuerte ( $K_{a2}$  no sea excepcionalmente muy pequeña). Como se acaba de comentar  $\text{HA}^-$  se comporta como un ácido y como base:



En la segunda reacción se requiere un protón, que como se ha comentado, proviene, no del agua por hidrólisis como en los ácidos monopróticos, sino de la misma especie  $\text{HA}^-$  (primera reacción). Ambas reacciones son los procesos ácido base que condicionan el pH de la disolución. La reacción global es una reacción que expresa al mismo tiempo las propiedades ácidas y básicas de la especie predominante,  $\text{HA}^-$ , y en ella, por estequiometría, se cumple que  $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$



La constante de equilibrio de dicha reacción es:

$$K = \frac{[A^{2-}][H_2A]}{[HA^-]^2} = \frac{[H_2A]}{[HA^-][H^+]} \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

Para calcular el pH:

$$\frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{[A^{2-}][H_2A]}{[HA^-]^2} = \frac{[H_2A]^2}{[HA^-]^2} = \frac{[H^+]^2}{K_{a1}^2} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} \quad \therefore [H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

Es decir, en el punto de equivalencia, se cumple que:

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

Como se puede observar, el pH de la disolución es independiente de la concentración. Esta ecuación sólo es válida si las especies predominantes en el punto de equivalencia son  $H_2O$  y  $HA^-$ , en la que, simultáneamente,  $HA^-$  es un ácido más fuerte que el agua.

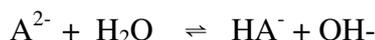
***Pasado el primer punto de equivalencia y antes del segundo.*** El tratamiento es igual que antes de llegar al primer punto de equivalencia, salvo que ahora el tampón que se forma es  $HA^-/A^{2-}$ .

Formación del tampón  $HA^-/A^{2-}$ , ocurre a  $[HA^-]/[A^{2-}] = 10$ ;  $pH = pK_{a2} - 1$

Segunda semineutralización,  $[HA^-] = [A^{2-}]$ ;  $pH = pK_{a2}$

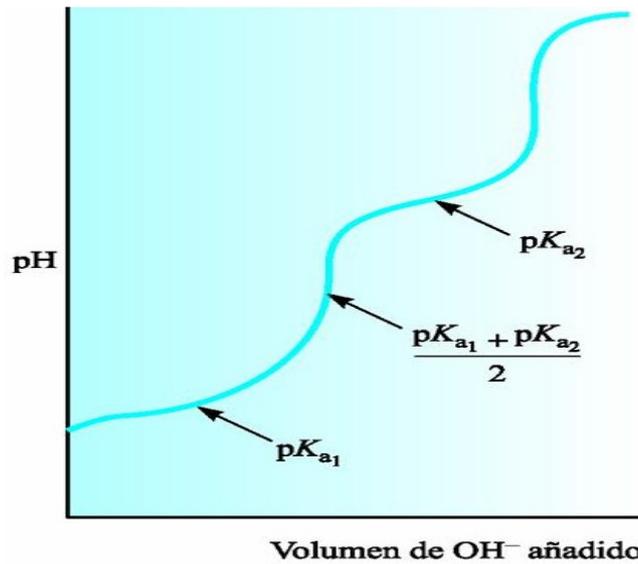
Dstrucción del tampón  $HA^-/A^{2-}$ , ocurre a  $[A^{2-}]/[HA^-] = 10$ ;  $pH = pK_{a2} + 1$

***Segundo punto de equivalencia.*** Todo  $H_2A$  ha sido neutralizado y el pH está determinado por la hidrólisis del anión  $A^{2-}$  en las que se cumple que  $[OH^-] = [HA^-]$ , y se puede considerar que la concentración de  $A^{2-}$  es la de ácido inicial teniendo en cuenta la dilución. La reacción que se produce es:

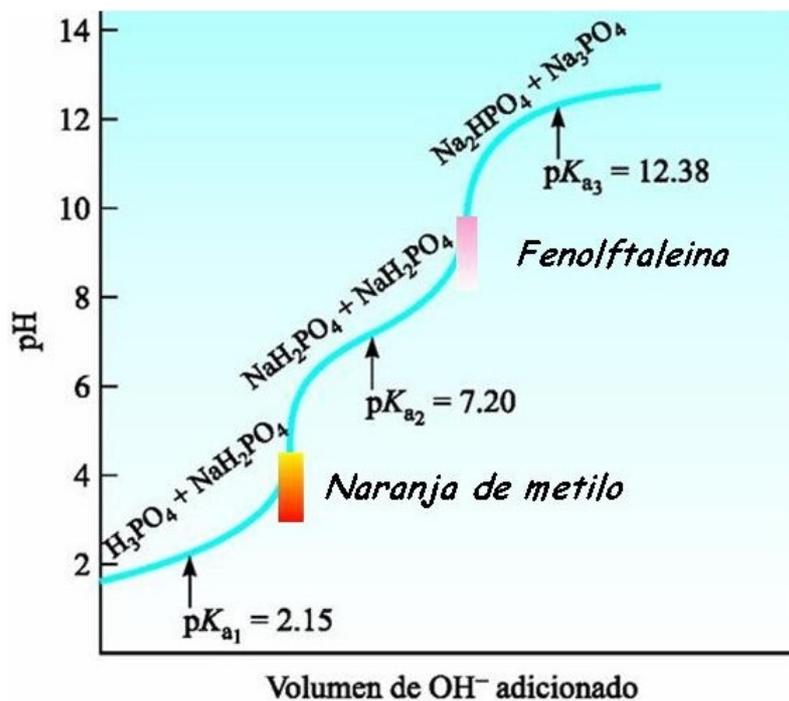


El tratamiento es similar al cálculo del pH en el punto de equivalencia de un ácido monoprótico. Finalmente se obtiene:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}K_w}{[A^{2-}]}} \quad \therefore \quad pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{a2} + \frac{1}{2}\log[A^{2-}]$$



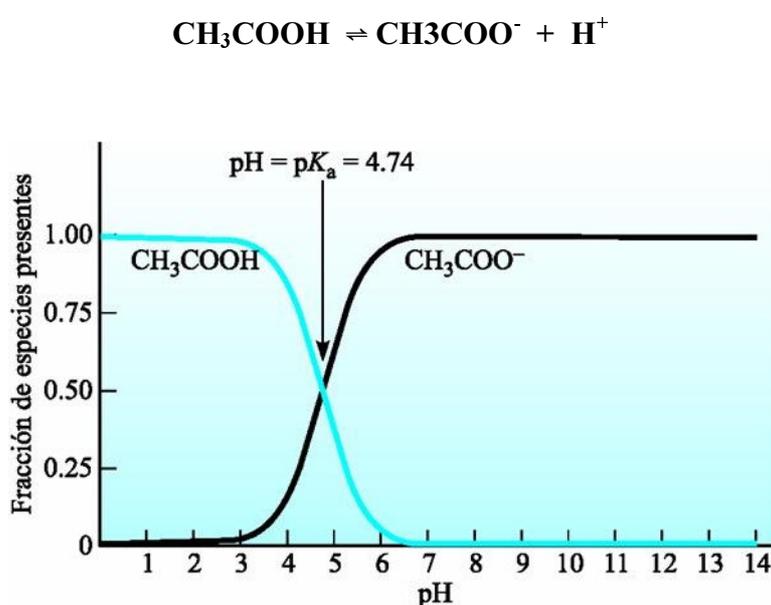
Los ácidos polipróticos presentan tantos puntos de equivalencia como protones pueden ser valorados con base fuerte. En el caso del H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dado los valores de las sucesivas constantes de acidez, sólo es posible la valoración hasta al anión HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Así, para valorar 10.0 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.10 M con NaOH 0.1 M se requiere un volumen de 10.0 mL de NaOH para alcanzar el primer punto de equivalencia (naranja de metilo). Lógicamente, para alcanzar el segundo punto de equivalencia se necesita un volumen adicional de 10.0 mL de NaOH (fenolftaleína).



## 16. CURVAS DE DISTRIBUCIÓN. EFECTO DEL pH SOBRE LA COMPOSICIÓN

Una forma práctica de poner de manifiesto la variación de las cantidades de ácido y su base conjugada en función del pH es mediante la curva de distribución, en la que se representa, en función del pH, la fracción de las especies involucradas en el equilibrio ácido-base.

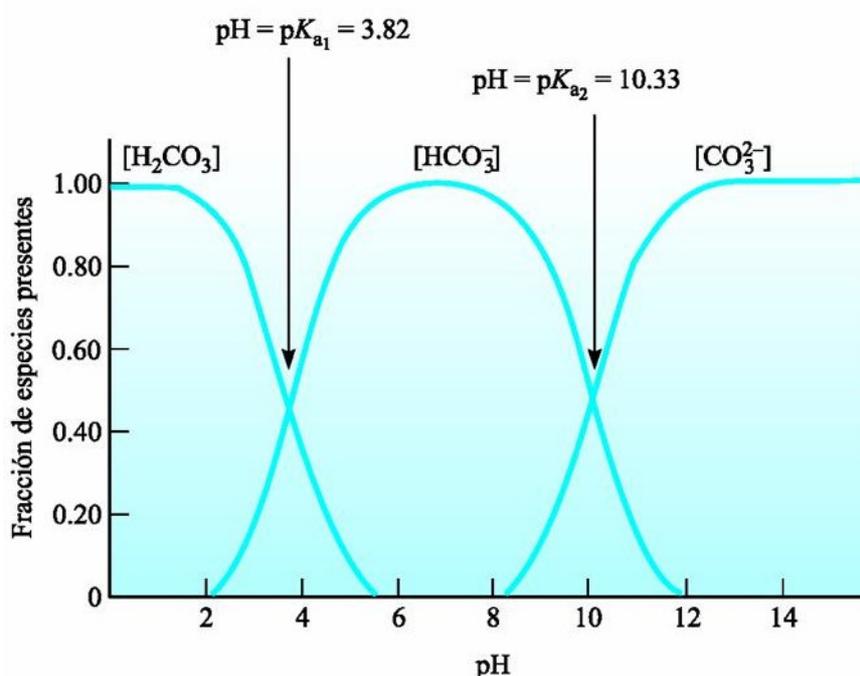
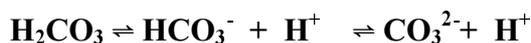
El ácido acético y en general, cualquier ácido débil monoprótico, presenta un diagrama de distribución como el que se representa en la siguiente figura.



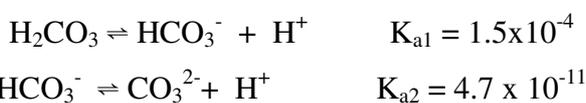
Se observa que a pH bajos, la concentración de ácido acético es muy superior a la de acetato, ya que la presencia de protones desplaza el equilibrio hacia la izquierda. Por el contrario, a valores de pH elevados, la situación se invierte, dado que la presencia de iones OH<sup>-</sup> disminuye la cantidad de ácido acético y aumenta la de acetato. En punto en el que la fracción de los componentes es 0.5, es decir iguales concentraciones de ácido acético que de acetato, el valor del pH es el pK<sub>a</sub> y el sistema funciona eficazmente como disolución amortiguadora.

Las curvas de distribución de ácidos polipróticos se construyen de manera similar, con la diferencia de que, para calcular la fracción de las especies presentes en la disolución, es necesario tener en cuenta que en ellos se produce más de una reacción de ionización. La curva de distribución del ácido carbónico muestra que a valores de pH menores que 2 solo existe el ácido carbónico como tal. A valores de pH superiores a 12

únicamente existe el carbonato. Además se cumple que, a cualquier valor de pH tan sólo existen dos especies en cantidades significativas y en ningún caso existen simultáneamente las tres. A los valores de pH en los cuales dos curvas se cruzan entre sí, las concentraciones de las especies son idénticas y, por tanto, su relación es igual a la unidad. En el ácido carbónico esto sucede a  $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 3.82$  y  $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 10.33$ .



El procedimiento para calcular la fracción de las especies es relativamente sencillo, así, para calcular la fracción de las especies  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  presentes en una disolución de ácido carbónico cuyo pH es 9.0 se puede proceder de la siguiente manera:



$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} \quad \therefore \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]}$$

Entonces:

$$\text{Fracción } \text{H}_2\text{CO}_3 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}}{\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} + 1 + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}}$$

$$\text{Fracción } H_2CO_3 = \frac{\frac{[H^+]}{K_{a1}}}{\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]}} = 6.4 \times 10^{-6}$$

De forma similar se calculan las fracciones de  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$ .

En la siguiente figura se muestra la curva de distribución del ácido fosfórico, que tiene un tratamiento similar a la del ácido carbónico.

