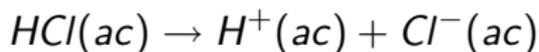


## Tema 8: Equilibrio ácido-base.

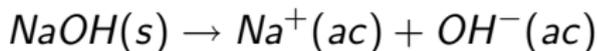
- Teorías ácido-base de Arrhenius, Brønsted-Lowry y Lewis.
- Autoionización del agua. Conceptos de pH y pOH.
- Ácidos y bases fuertes y débiles.
- Constantes de ionización de ácidos y bases débiles. Constantes de basicidad y acidez conjugadas. Ácidos polipróticos fuertes y débiles.
- Indicadores ácido-base.
- Efecto del ión común.
- Disoluciones amortiguadoras. Hidrólisis.
- Reacciones de neutralización y curvas de valoración.
- Valoraciones de ácidos polipróticos.

# Teorías ácido-base.

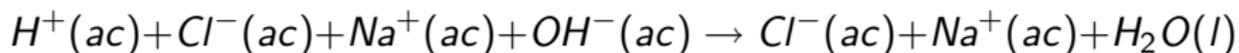
- 1777: **Lavoisier**: El oxígeno es elemento presente en los ácidos (oxígeno en griego significa "formador de ácidos").
- 1810: **Lavy**: Hidrógeno: Demostró que el elemento común a todos los ácidos era el H y no el O.
- 1884: Teoría de **Arrhenius**:  
Un ácido en disolución da  $H^+$ .



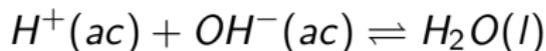
Una base en disolución da  $OH^-$ .



- Reacción de neutralización:  $H^+$  y  $OH^-$  se combinan para dar agua:

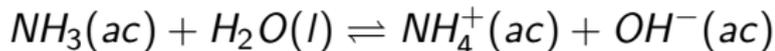


o sin los iones espectadores:



# Teorías ácido-base.

- La teoría de Arrhenius sugiere que todos los ácidos contienen  $H^+$  y que todas las bases contienen  $OH^-$ , sin embargo el  $NH_3$  es una base:

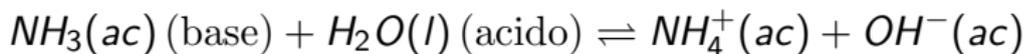


ya que da  $OH^-$  en disolución acuosa. Podría pensarse que el compuesto es  $NH_4OH$ :

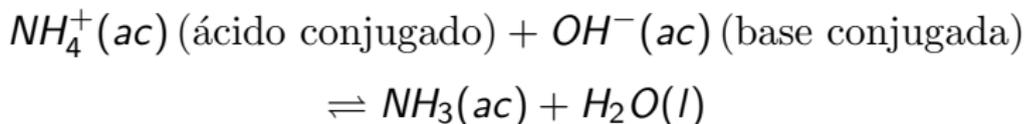


pero no hay evidencias experimentales.

- 1923: **Bronsted** y **Lowry**: Un ácido da  $H^+$  y una base acepta  $H^+$ .

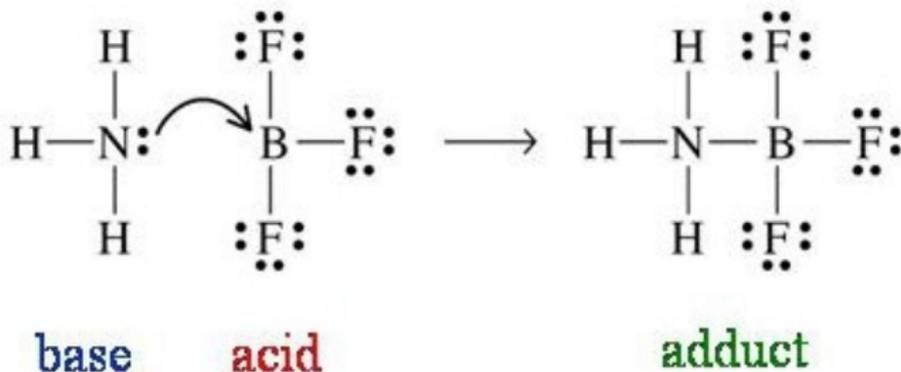


En los productos, lo que antes era ácido ahora pasa a ser base conjugada y viceversa con la base.



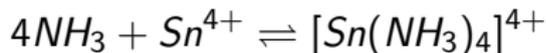
# Teorías ácido-base.

- Teoría de ácidos y bases de **Lewis** en química orgánica. Lewis define un ácido como toda sustancia capaz de aceptar uno o más pares de electrones en un enlace covalente. Una base es toda sustancia capaz de ceder un par de electrones en un enlace covalente.



# Teorías ácido-base.

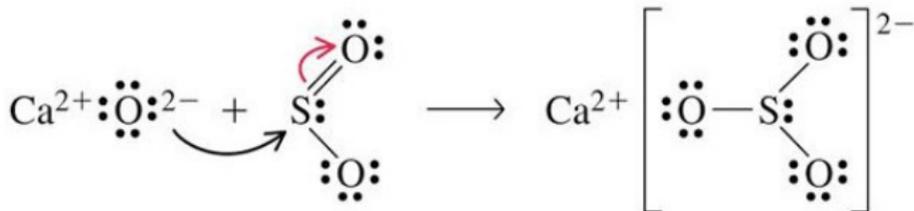
- En la formación de un compuesto de coordinación los ligandos ceden pares electrónicos (bases) y el catión metálico los acepta (ácido):



- Por lo tanto la teoría de ácidos y bases de **Lewis** no se limita a  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  en disolución sino que también vale para gases y sólidos:

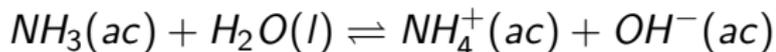


Siendo  $B : A$  el aducto. Se ha formado, según la teoría de Lewis, un enlace coordinado dativo.



# Constates de equilibrio en reacciones de ácidos y bases

- Las reacciones de ácidos y bases tienen definidas sus constantes de equilibrio como en cualquier otro equilibrio. En la reacción básica del amoníaco:



La constante de equilibrio es (el agua es un líquido puro con actividad la unidad):

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

también se puede escribir:



- En general el equilibrio de cualquier base se puede escribir:

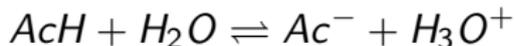


# Constates de equilibrio en reacciones de ácidos y bases

- y el del ácido como:



- Curiosamente el ácido acético tiene la misma constante de acidez que la de basicidad del amoníaco.



con  $AcH = C_2H_3O_2H$  y como  $[H^+] = [H_3O^+]$  entonces:

$$K = \frac{[Ac^-][H^+]}{[AcH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

- La fortaleza de un ácido o una base también se puede estimar observando el valor de la constante de equilibrio; cuanto mayor sea, más abundante será la cesión del protón o, para una base, su absorción.

# Fortaleza de los ácidos y las bases.

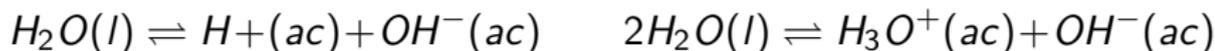
- La fuerza de un ácido o de la base depende de su capacidad para dar o aceptar protones.

↑ Increasing acid strength	Perchloric acid	$\text{HClO}_4$	Perchlorate ion	$\text{ClO}_4^-$	↓ Increasing base strength
	Hydroiodic acid	$\text{HI}$	Iodide ion	$\text{I}^-$	
	Hydrobromic acid	$\text{HBr}$	Bromide ion	$\text{Br}^-$	
	Hydrochloric acid	$\text{HCl}$	Chloride ion	$\text{Cl}^-$	
	Sulfuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Hydrogen sulfate ion	$\text{HSO}_4^-$	
	Nitric acid	$\text{HNO}_3$	Nitrate ion	$\text{NO}_3^-$	
	Hydronium ion <sup>a</sup>	$\text{H}_3\text{O}^+$	Water <sup>a</sup>	$\text{H}_2\text{O}$	
	Hydrogen sulfate ion	$\text{HSO}_4^-$	Sulfate ion	$\text{SO}_4^{2-}$	
	Nitrous acid	$\text{HNO}_2$	Nitrite ion	$\text{NO}_2^-$	
	Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetate ion	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	
	Carbonic acid	$\text{H}_2\text{CO}_3$	Hydrogen carbonate ion	$\text{HCO}_3^-$	
	Ammonium ion	$\text{NH}_4^+$	Ammonia	$\text{NH}_3$	
	Hydrogen carbonate ion	$\text{HCO}_3^-$	Carbonate ion	$\text{CO}_3^{2-}$	
	Water	$\text{H}_2\text{O}$	Hydroxide ion	$\text{OH}^-$	
	Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	Methoxide ion	$\text{CH}_3\text{O}^-$	
	Ammonia	$\text{NH}_3$	Amide ion	$\text{NH}_2^-$	

- Cuanto más fuerte es el ácido mas débil es su base conjugada. Para saber la cuantía de esa fortaleza hay que analizar la estructura electrónica de la molécula y ver si hay átomos muy electronegativos próximos al hidrógeno en los ácidos o si hay pares electrónicos disponibles para permitir la entrada de un protón en las bases.

# Autoionización del agua.

- Buena parte de la química de interés ocurre en disolución acuosa. En ella, el agua (disolvente) aporta una cantidad pequeña de protones e hidroxilos que pueden competir con la reacción de acidez o basicidad que se estudie. Esto es debido a la reacción de autoionización del agua:



- La constante de equilibrio es:

$$K = [H^+] \cdot [OH^-] = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Por lo tanto en agua pura (destilada), si no se ha perturbado el equilibrio inicial de autoionización, hay  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ . Siempre se ha de cumplir que  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ .

# Concepto de pH, pOH y pK.

- Se define el pH o el pOH como menos el logaritmo decimal de la concentración de  $[H^+]$  y  $[OH^-]$ :

$$pH = -\log_{10} ([H^+]) \quad pOH = -\log_{10} ([OH^-])$$

Análogamente al pH y al pOH se define el pK de cualquier reacción como:

$$pK = -\log_{10} (K)$$

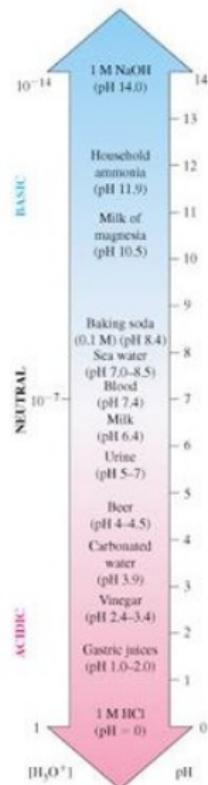
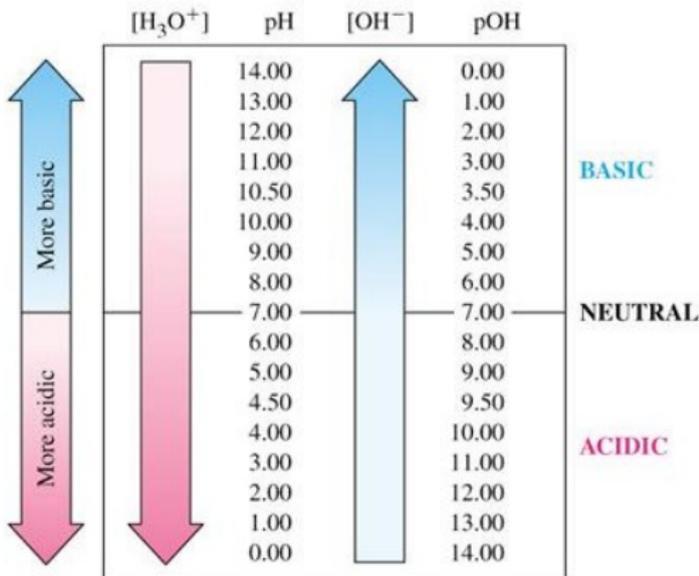
Puesto que:

$$K = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow pH + pOH = pK_w = 14$$

- Se habla de una disolución ácida si su pH está por debajo de 7. Se dice que es básica si su pH está por encima de 7. En términos del pOH una disolución es ácida si está por encima de 7 y básica si está por debajo de 7.

# Concepto de pH, pOH y pK.

## pH and pOH Scales



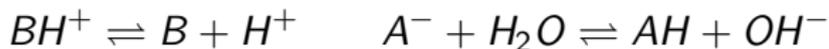
# Constantes de basicidad y acidez conjugadas.

- Una vez conocidas las constantes de basicidad y acidez de una reacción:



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

- Si queremos estudiar la fortaleza de los procesos conjugados hemos de saber las constantes de basicidad y acidez conjugadas. Por definición de ácidos y bases, las constantes corresponden a las reacciones:



con constantes:

$$K_{ac} = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \quad K_{bc} = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

# Constantes de basicidad y acidez conjugadas.

- si multiplicamos en  $K_{ac}$  el denominador y el numerador por  $[OH^-]$  y en  $K_{bc}$  el denominador y el numerador por  $[H^+]$  queda:

$$K_{ac} = \frac{[B][H^+][OH^-]}{[BH^+][OH]^-} \quad K_{bc} = \frac{[AH][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]}$$

- que son ( $K_w = 10^{-14}$ ):

$$K_{ac} = \frac{[B]K_w}{[BH^+][OH]^-} \quad K_{bc} = \frac{[AH]K_w}{[A^-][H^+]}$$

- Si se compara con las constantes  $K_a$  y  $K_b$  queda:

$$K_{ac} = \frac{K_w}{K_b} \quad K_{bc} = \frac{K_w}{K_a}$$

con lo que:

$$K_{ac} K_b = K_w \Rightarrow pK_{ac} + pK_b = 14 \quad K_{bc} K_a = K_w \Rightarrow pK_{bc} + pK_a = 14$$

# Constantes de basicidad y acidez conjugadas.

- Queda claro entonces que las las constantes de basicidad y acidez conjugadas no son las inversas de las constantes de acidez o basicidad, sino la inversa por la constante ionización del agua  $10^{-14}$ .
- Los procesos de conjugación también se denominan de hidrólisis (reacción posterior en el agua), con lo que las constantes conjugadas también se llaman constantes de hidrólisis.

$$K_h K_b = K_w \Rightarrow pK_h + pK_b = 14 \quad K_h K_a = K_w \Rightarrow pK_h + pK_a = 14$$

# Concepto de pK.

- Cuanto menor sea pK más fuerte es el ácido o la base, ya que una constante de equilibrio grande indica que el equilibrio está desplazado hacia los productos.

	Ionization Equilibrium	Ionization Constant $K$	pK	
<b>Acid</b>		$K_a =$	$pK_a =$	
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	$1.6 \times 10^{-1}$	0.80	
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1.1 \times 10^{-2}$	1.96	
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	2.85	
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	$7.2 \times 10^{-4}$	3.14	
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6.6 \times 10^{-4}$	3.18	
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-4}$	3.74	
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	$6.3 \times 10^{-5}$	4.20	
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	$1.9 \times 10^{-5}$	4.72	
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74	
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	$2.9 \times 10^{-8}$	7.54	
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$6.2 \times 10^{-10}$	9.21	
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1.0 \times 10^{-10}$	10.00	
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-12}$	11.74	
<b>Base</b>		$K_b =$	$pK_b =$	
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$6.9 \times 10^{-4}$	3.16	
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4.3 \times 10^{-4}$	3.37	
Ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74	
Hydroxylamine	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$	$9.1 \times 10^{-9}$	8.04	
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1.5 \times 10^{-9}$	8.82	
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$7.4 \times 10^{-10}$	9.13	

# El pH de disoluciones salinas.

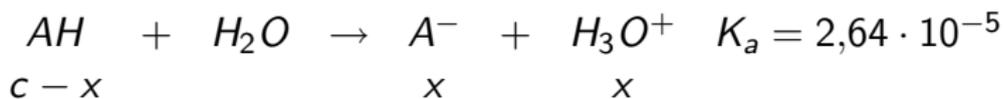
- Los sólidos iónicos liberan (todos o parte) de sus iones en la disolución.



- Los iones  $B^+$  y  $A^-$  son el ácido conjugado de la base BOH y la base conjugada de el ácido AH. Si alguno de BOH o AH es débil (o los dos), el par conjugado será fuerte dando un carácter ácido o básico a la disolución. Las cuatro situaciones posibles son:
  - 1 **AH y BOH débiles.** Pares conjugados fuertes. El pH de la disolución dependerá de la fortaleza de cada par conjugado. Puede ser ácido, básico o neutro si el ácido conjugado es más, menos o igual de fuerte que la base conjugada.
  - 2 **AH débil y BOH fuerte.** En ese caso el ácido conjugado  $B^+$  es débil y el pH de la disolución es básico ya que la base conjugada  $A^-$  es fuerte.
  - 3 **AH fuerte y BOH débil.** En ese caso la base conjugada  $A^-$  es débil y el pH de la disolución es ácido ya que el ácido conjugado  $B^+$  es fuerte.
  - 4 **AH fuerte y BOH fuerte.** Ambos pares conjugados son débiles y el pH de la disolución es neutro.

# Ejemplos de problemas con ácidos y bases.

- **Ejemplo 1:** El ácido acetilsalicílico (aspirina), AH, es un ácido monoprótico débil cuya fórmula empírica es  $C_9O_4H_8$ . Calcule el pH de una disolución preparada disolviendo una tableta de aspirina de 0,5 g en 100 ml. de agua. La constante de acidez del ácido acetilsalicílico es:  $K_a = 2,64 \cdot 10^{-5}$ .



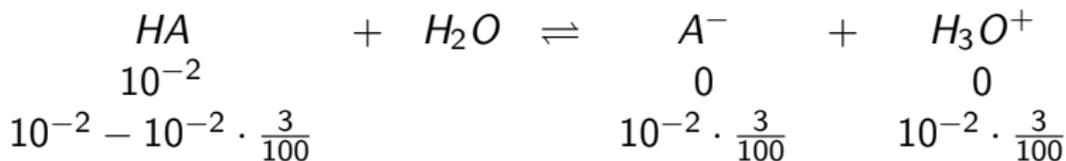
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} ; [AH] = \frac{0,5}{180 \cdot 0,1} = 0,0278 M$$

donde 180 es el peso molecular de AH ( $C_9O_4H_8$ ). La concentración inicial obtenida de AH es 0,0278 moles/litro que es el valor de  $c$ , luego:

$$K_a = \frac{x^2}{c - x} = 2,64 \cdot 10^{-5}$$

## Ejemplos de problemas con ácidos y bases.

- resolviendo se obtiene  $x = 8,34 \cdot 10^{-4}$  moles/litro. Para calcular el pH hacemos:  $pH = -\log [H_3O^+] = -\log (8,34 \cdot 10^{-4})$  ;  $pH = 3,08$
- **Ejemplo 2:** Una disolución de un ácido monoprótico en concentración  $10^{-2}M$ , se encuentra ionizado en un 3%. Calcular: el pH de la disolución y la constante de disociación de dicho ácido.

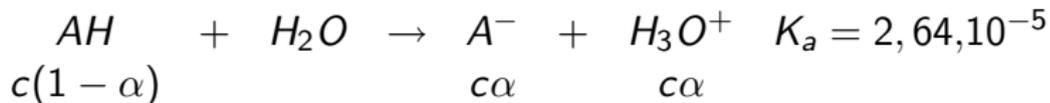


$$[H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-4} \quad ; \quad pH = -\log[H_3O^+] = -\log 3 \cdot 10^{-4} = 3,52$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{3 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 10^{-4}}{10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}} = 9,28 \cdot 10^{-6}$$

# Grado de ionización de un ácido o una base.

- Como en todo equilibrio, se puede formular la concentración de los reactivos en términos del grado de disociación. El **ejemplo 1** de la aspirina tratado con el grado de disociación queda:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} ; [\text{AH}] = \frac{0,5}{180 \cdot 0,1} = 0,0278 \text{ M}$$

donde 180 es el peso molecular de AH ( $\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8$ ). La concentración inicial obtenida de AH es 0,0278 moles/litro que es el valor de  $c$ , luego:

$$K_a = \frac{c^2\alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} = 2,64 \cdot 10^{-5}$$

- resolviendo se obtiene  $\alpha = 0,03$  que es el grado de disociación del ácido acetilsalicílico.

# Grado de ionización de un ácido o una base.

- Para calcular el pH hacemos:

$$[H_3O^+] = c\alpha = 0,0278 \cdot 0,03 = 8,34 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (8,34 \cdot 10^{-4}) ; pH = 3,08$$

- Los sólidos iónicos (sales) se disocian completamente (si no se especifica  $K_{ps}$ ) en agua y tenemos tantos aniones y cationes en disolución acuosa como los que forman la sal. Los ácidos o bases fuertes también se disocian completamente en agua.
- A efectos prácticos un ácido se disocia completamente, si no se indica el pK y su fortaleza se intuye como alta (por la alta electronegatividad de los átomos unidos al Hidrógeno). Lo mismo ocurre con las bases fuertes.

# Grado de ionización de un ácido o una base.

- Grado de disociación de un ácido o una base:

$$\alpha = \frac{x}{c} \cdot 100\% = \frac{[H^+]}{[AH]} \cdot 100\% \quad \alpha = \frac{x}{c} \cdot 100\% = \frac{[OH^-]}{[B]} \cdot 100\%$$

- Si el ácido o la base es fuerte entonces  $\alpha = 100\%$  y la concentración de  $[H^+]$  o  $[OH^-]$  es directamente la concentración del ácido o la base (si no es menor que los iones que aporta la autoionización del agua).
- Concentraciones altas de ácidos y bases débiles tienen grado de ionización pequeño. No obstante,  $\alpha$  aumenta cuando las concentraciones son bajas, haciéndose  $\alpha = 100\%$ , a dilución infinita.

Explicación:

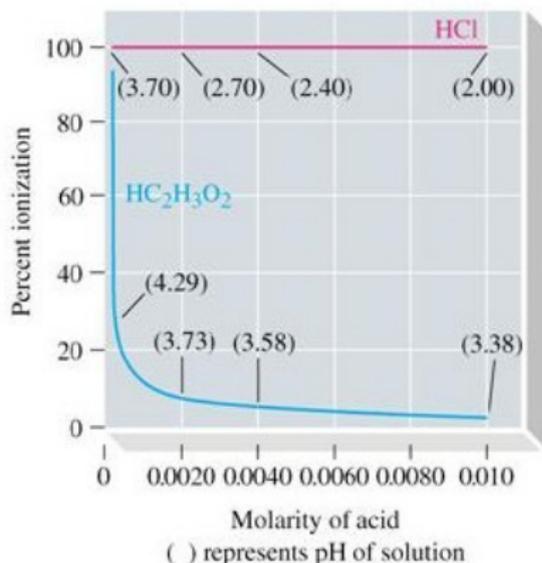


Expresando la concentración como moles entre el volumen:

$$K_a = \frac{n_{[A^-]} n_{[H^+]}}{n_{[AH]}} \frac{1}{V}$$

# Grado de ionización de un ácido o una base.

- Si aumenta el volumen ha de aumentar el número de moles de productos, base conjugada y protones liberados para reestablecer el equilibrio, con lo que aumenta el grado de disociación.

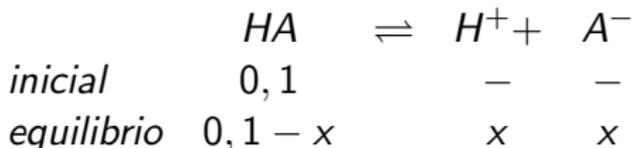


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_a = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+} n_{\text{A}^-}}{n_{\text{HA}}} \frac{1}{V}$$

# Grado de ionización de un ácido o una base.

- **ejemplo:** Cuando a 50 ml de una disolución de un ácido débil monoprotónico 0,1 M ( $K_d = 10^{-9,2}$ ), se le añaden 450 ml. de agua, ¿Que le ocurre a  $\alpha$ ? ¿Cómo se modifica el valor del pH?



$$K_d = 10^{-9,2} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{0,1 - x} \Rightarrow x = 10^{-5,1} = [H^+]$$

por lo que el  $\text{pH} = -\log 10^{-5,1} = 5,1$ ; y el grado de disociación  $\alpha = 10^{-5,1}/0,1 = 10^{-4,1}$ . Al agregarle el agua, el ácido cambia su M:

$$M' = \frac{n^\circ \text{ moles de HA}}{V (l) \text{ disolución}} = \frac{0,1 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{500 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2}$$

- Operando de manera análoga al apartado anterior calculamos el pH y  $\alpha$ :  $\text{pH} = 5,6$  y  $\alpha = 10^{-3,6}$ . Por lo que  $\alpha$  aumenta de  $10^{-4,1}$  a  $10^{-3,6}$ , mientras que el pH se hace menos ácido, pasa de 5,1 a 5,6.

# Ácidos polipróticos débiles.

- Los ácidos descritos hasta ahora sólo ceden un protón. Hay ácidos que pueden ceder más de un protón; los más comunes son los oxiácidos.

Acid	Ionization Equilibria	Ionization Constants, $K$	$pK$
Hydrosulfuric <sup>a</sup>	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$	$K_{a_1} = 1.0 \times 10^{-7}$	$pK_{a_1} = 7.00$
	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$	$K_{a_2} = 1 \times 10^{-19}$	$pK_{a_2} = 19.0$
Carbonic <sup>b</sup>	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_{a_1} = 4.4 \times 10^{-7}$	$pK_{a_1} = 6.36$
	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{a_2} = 4.7 \times 10^{-11}$	$pK_{a_2} = 10.33$
Phosphoric	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{a_1} = 7.1 \times 10^{-3}$	$pK_{a_1} = 2.15$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}$	$pK_{a_2} = 7.20$
	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_{a_3} = 4.2 \times 10^{-13}$	$pK_{a_3} = 12.38$
Sulfurous <sup>c</sup>	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$	$K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-2}$	$pK_{a_1} = 1.89$
	$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8}$	$pK_{a_2} = 7.21$
Sulfuric <sup>d</sup>	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$	$K_{a_1} = \text{very large}$	$pK_{a_1} < 0$
	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$K_{a_2} = 1.1 \times 10^{-2}$	$pK_{a_2} = 1.96$

Acid strength

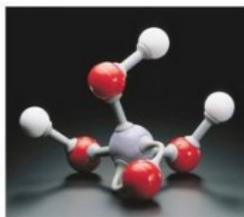


- Los problemas de ácidos polipróticos son complicados ya que alguna de las especies que aparecen en un equilibrio están también en el siguiente.

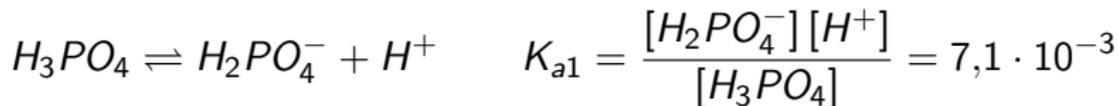
# Ácidos polipróticos débiles.

*Phosphoric acid:*

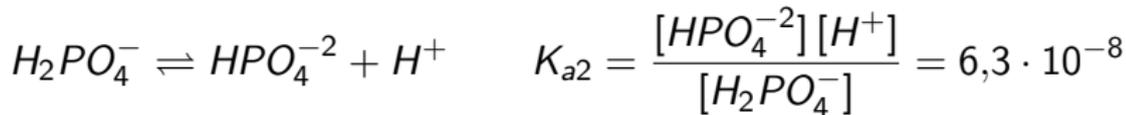
A triprotic acid.



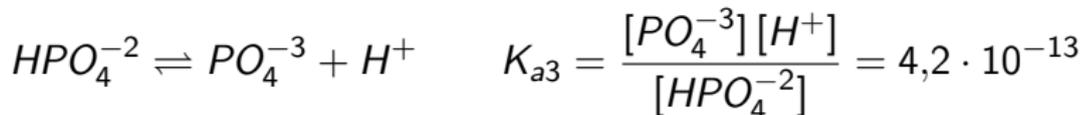
- primera ionización:



- segunda ionización:



- tercera ionización:



# Ácidos polipróticos débiles.

- Si se parte de una concentración  $c$  de reactivo inicial y queremos calcular las concentraciones de todas las especies tenemos que hallar:  $[H_3PO_4] = v$ ,  $[H_2PO_4^-] = w$ ,  $[H^+] = x$ ,  $[HPO_4^{2-}] = y$  y  $[PO_4^{3-}] = z$ .
- Se tiene que cumplir:  $c = v + w + y + z$  (1)
- También:

$$K_{a1} = \frac{w x}{v} = 7,1 \cdot 10^{-3} \quad (2) \quad K_{a2} = \frac{y x}{w} = 6,3 \cdot 10^{-8} \quad (3)$$

$$K_{a3} = \frac{z x}{y} = 4,2 \cdot 10^{-13} \quad (4)$$

- Además que todas las cargas positivas son iguales a las negativas (con  $[OH^-] = xx$ ):

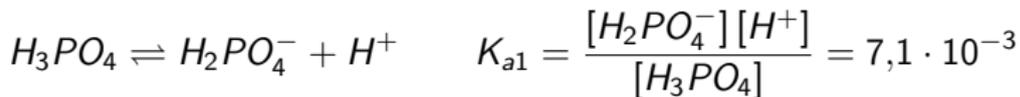
$$x = v + w + 2y + 3z + xx \quad (5) \quad x \cdot xx = 10^{-14} \quad (6)$$

Con lo que tenemos seis ecuaciones con seis incógnitas.

# Ácidos polipróticos débiles.

- Simplificación de las ecuaciones:

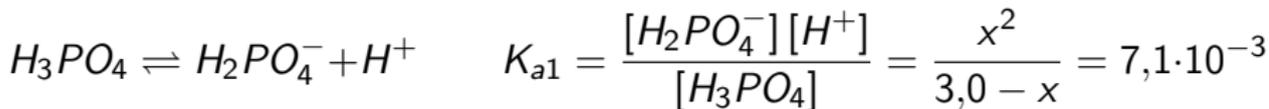
- 1  $K_{a1}$  es mucho mayor que  $K_{a2}$  y  $K_{a3}$ . Se puede considerar que todos los protones provienen de la primera ionización del proceso con  $K_{a1}$ :



- 2 El  $[H_2PO_4^-]$  formado ioniza tan poco que se puede considerar constante y proveniente de la primera ionización; de este modo  $[HPO_4^{2-}] = [H^+]$  con lo que:



- Por **ejemplo** si  $[H_3PO_4]_0 = 3,0$  M.
- **primera ionización:**



con lo que  $x = 0,14$  M.

# Ácidos polipróticos débiles.

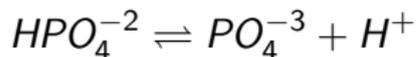
- Ya que la primera disociación es mayor que la segunda  $[HPO_4^{-2}] = [H^+] = 0,14 \text{ M}$  con lo que la **segunda ionización** da:



$$K_{a2} = [HPO_4^{-2}] = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

y  $[HPO_4^{-2}] = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ .

- Por último, en la **tercera ionización** tenemos:

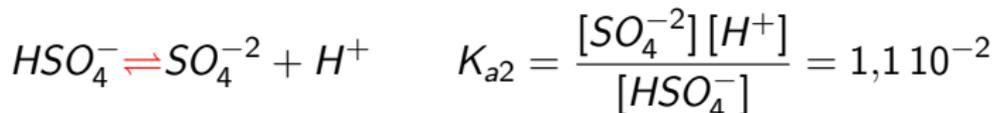


$$K_{a3} = \frac{[PO_4^{-3}][H^+]}{[HPO_4^{-2}]} = \frac{[PO_4^{-3}] \cdot 0,14}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 4,2 \cdot 10^{-13}$$

que da  $[PO_4^{-3}] = 1,9 \cdot 10^{-19} \text{ M}$ .

# Ácidos polipróticos fuertes.

- El ácido sulfúrico es el ácido comercial más importante. Tiene una primera disociación completa y una segunda bastante fuerte:



- Ejemplo:** queremos saber  $[H_2SO_4]$  necesaria para tener un pH de 2.15.
- La aproximación de suponer que todos los protones provienen del primer equilibrio conduce a:

$$pH = 2,15 = [H^+] = [H_3O^+] = 10^{-2,15} = 0,00708 \text{ M}$$

Si fuera así tendríamos que todos los protones provienen del sulfúrico:



$$[H_2SO_4]_0 = 0,00708 \text{ M}$$

$$[HSO_4^-]_e = [H_3O^+]_e = 0,00708 \text{ M}$$

# Ácidos polipróticos fuertes.

- Pero no es así porque además  $pK_{a2} = 1,96$  es bastante alto, así que el bisulfato aporta bastantes iones  $H^+$  en disolución.

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$$
$$10^{-1,96} = \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HSO_4^-]} = \frac{z \cdot 0,00708}{y} = 0,1097$$

- Sabemos que la carga total se mantiene:

$$2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [OH^-] = [H^+] = 0,00708 = 2z + y + 10^{-11,85}$$

y que

$$[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = [H_2SO_4] = y + z = x$$

- Resolviendo:

$$[SO_4^{2-}]_e = 0,0027 \text{ M} \quad [HSO_4^-]_e = 0,0017 \text{ M}$$

$$[H_2SO_4]_0 = 0,0044 \text{ M} \quad [H_2SO_4]_e = 0$$

En vez de 0.0071 M basta con 0.0044 M para tener un pH de 2.15.

## Efecto ion común.

- Este efecto es importante para ácidos o bases débiles que no se disocian completamente. **Ejemplo:** calcular el pH y la concentración de las especies en el equilibrio de una disolución 0.1 M de ácido acético con y sin HCl 0.1 M.



- Cuando sólo hay ácido acético tenemos:

$$K = \frac{x^2}{c - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = [\text{Ac}^-] = [\text{H}^+] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{AcH}]$  permanece prácticamente constante en 0.1 M (0.099 M).

- Si se añade el HCl tendremos  $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$  y

$$K = \frac{(0,1 + x)x}{c - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = [\text{Ac}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

y prácticamente  $[\text{AcH}] = [\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$

# Disolución reguladora o tampón

- Las disoluciones reguladoras, tampones o amortiguadoras se basan en el efecto del ion común. Buscan mantener constante el pH frente a pequeñas adiciones de ácidos y bases. Están constituidas por un ácido débil y una sal de su base conjugada o por una base débil y la sal de su ácido conjugado con concentraciones similares en ambos casos.
- Tiene aplicación en lugares donde las variaciones bruscas del pH podrían resultar fatales, como en el mantenimiento del pH de los líquidos internos de los seres vivos.
- Los tampones capturan pequeñas adiciones de protones o hidroxilos sin que cambie el pH.
- Son válidas cuando concentraciones de las especies del par ácido-base conjugada o base-ácido conjugado son al menos de 100 veces mayores que la constante de equilibrio.
- El pH de una disolución tampón está en torno a una unidad del pK con lo que los protones o hidroxilos pueden llegar a estar 10 veces más o menos concentrados que la constante de equilibrio.

# Disolución reguladora o tampón

- Los pH de disoluciones tampón de un ácido y una base son (tomando logaritmos en la constante de equilibrio):

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} \quad pOH = pK_b + \log_{10} \frac{[B^+]}{[BOH]}$$

- Ejemplo:** Tampón de ácido acético y anión acetato:



con las siguientes concentraciones:

$$[AcH]_0 = 0,550 \text{ M} \quad [Ac^-]_0 = 0,622 \text{ M}$$

- En el equilibrio:

$$[AcH] = (0,550 - x) \text{ M} \quad [Ac^-] = (0,622 + x) \text{ M} \quad [H^+] = x \text{ M}$$

Da igual que la variación se ponga en positivo o negativo, la solución corrige un posible mal signo.

# Disolución reguladora o tampón

- En principio se debe poner variación positiva en los productos ya que el cociente de reacción es:

$$Q = \frac{[Ac^-]_0 \cdot [H^+]_0}{[AH]_0} = \frac{0,622 \cdot 10^{-7}}{0,550} = 1,1 \cdot 10^{-7} < 1,8 \cdot 10^{-5} \equiv K_{eq}$$

- usando la definición de la cte de equilibrio:

$$K_{eq} \equiv 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[AH]} = \frac{(0,622 + x) \cdot (x + 10^{-7})}{(0,550 - x)} \approx \frac{0,622 \cdot x}{0,550}$$

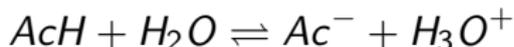
$$[H^+] = x = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4,80$$

El poder hacer las simplificaciones depende de cumplir las condiciones de validez de los tampones.

- Si a un litro de esa disolución añadimos 100 milimoles de protones (**caso a**) o de Hidroxilos (**caso b**) ocurre:
- **(a)** Si no hubiera tampón, 100 milimoles de ácido en un litro da un pH de 1.

# Disolución reguladora o tampón

- Hay tampón, con pH inicial de 4,80 y se añaden 100 milimoles por litro de protones:

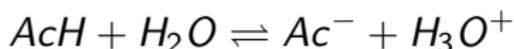


$$[AcH] = 0,550 \text{ M} \quad [Ac^-] = 0,622 \text{ M} \quad [H^+] = 0,000016 + 0,100 \text{ M}$$

- El nuevo cociente de reacción es:

$$Q = \frac{[Ac^-]_0 \cdot [H^+]_0}{[AcH]_0} = \frac{0,622 \cdot 0,100}{0,550} = 0,11 > 1,8 \cdot 10^{-5} \equiv K_{eq}$$

- La reacción se desplaza hacia reactivos:



$$K_{eq} \equiv 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[AcH]} = \frac{(0,622 - x) \cdot (0,100 - x)}{(0,550 + x)}$$

# Disolución reguladora o tampón

- **Cambio de variable:** tomo  $y = 0,100 - x$  ya que esa cantidad ha de ser muy pequeña en el equilibrio a la vista de  $K_{eq}$

$$K_{eq} \equiv 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,522 + y) \cdot y}{(0,650 - y)} \approx \frac{0,522 \cdot y}{0,650}$$

Este cambio matemático se asocia a la neutralización de todo el ácido por la base conjugada.  $y = 2,2 \cdot 10^{-5} = [H^+] \Rightarrow pH = 4,65$

- el pH pasa de 4,80 a 4,65, una variación mínima hacia una lógica mayor acidez.
- **(b)** Si no hubiera tampón 100 milimoles de base en un litro da un pH de 13. Hay tampón, con pH inicial de 4,80, y se añaden 100 milimoles de hidroxilos por litro.

# Disolución reguladora o tampón

- Los hidroxilo se neutralizan con protones y la reacción se desplaza hacia productos:  $AcH + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+$

$$[AcH] = 0,550 - 0,100 \text{ M} \quad [A^-] = 0,622 + 0,100 \text{ M} \quad [H^+] = y \text{ M}$$

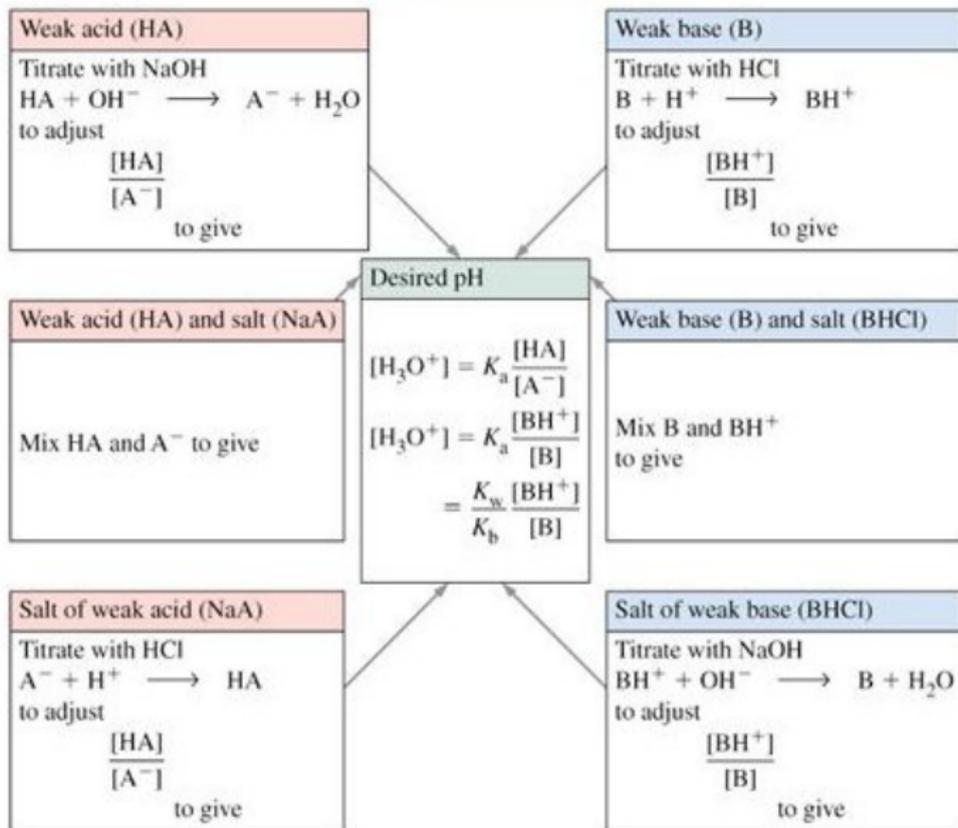
$$K_{eq} \equiv 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,722 - y) \cdot y}{0,450 + y} \approx \frac{0,722 \cdot y}{0,450}$$

$$y = 1,1 \cdot 10^{-5} = [H^+] \Rightarrow pH = 4,95$$

el pH pasa de 4,80 a 4,95, una variación mínima hacia una lógica mayor basicidad.

- Mayores concentraciones de protones o hidroxilos añadidos no son asimiladas por el tampón ya que las aproximaciones no son validas.
- En este ejemplo se ha añadido ácido o base por valor de la quinta parte de las concentraciones que formaban el tampón. Si se añade del orden de magnitud del par ácido-base el tampón no puede asimilarlo y se rompe produciendo una variación brusca del pH.

# Disolución reguladora o tampón



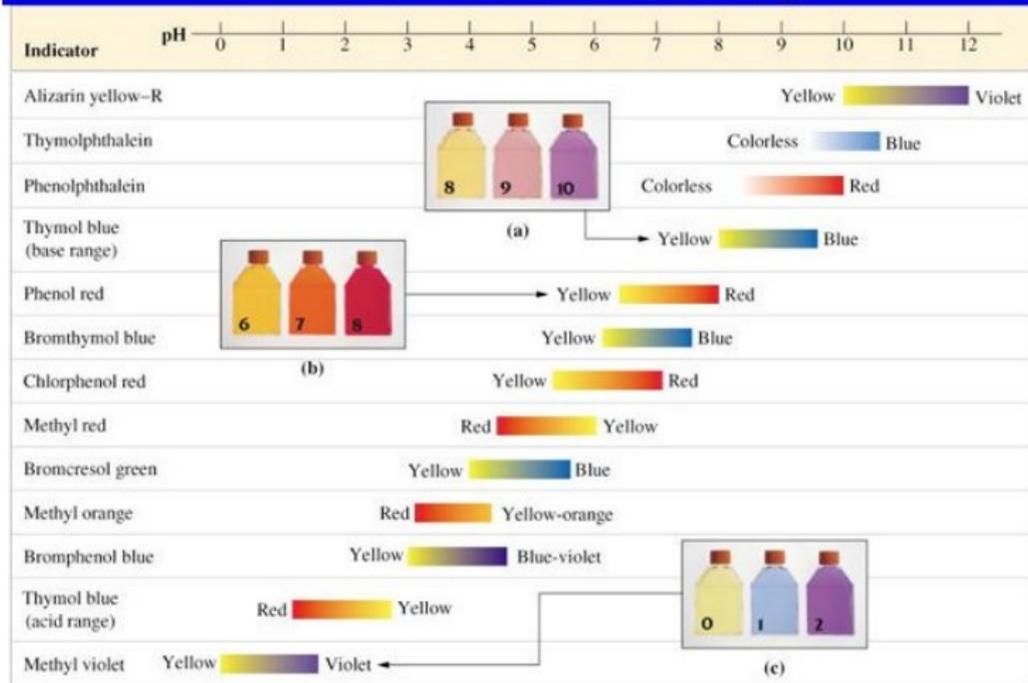
# Indicadores ácido-base

- Los indicadores ácido-base son generalmente compuestos orgánicos que tienen la propiedad de presentar colores diferentes según el pH en que se encuentren. Suelen ser ácidos o bases débiles con distinto color en la forma conjugada y sin conjugar.
- En el equilibrio tienen los siguientes valores de pH o pOH:

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} \quad pOH = pK_b + \log_{10} \frac{[B^+]}{[BOH]}$$

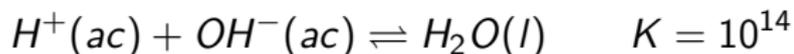
- Si  $\frac{[A^-]}{[AH]} > 10$  o  $\frac{[B^+]}{[BOH]} > 10$  la especie conjugada es más de 10 veces mayor que la especie sin conjugar el pH o pOH será mayor en una unidad al pK. El color de la disolución será el color de  $A^-$  o  $B^+$ .
- Si  $\frac{[A^-]}{[AH]} < 0,1$  o  $\frac{[B^+]}{[BOH]} < 0,1$  la especie conjugada es 10 veces menor que la especie sin conjugar y el pH o pOH será menor en una unidad al pK. El color de la disolución será el color de AH o BOH.

## Indicator Colors and Ranges



# Reacciones de neutralización y curvas de valoración

- La neutralización ocurre cuando se juntan  $H^+$  y  $OH^-$ :



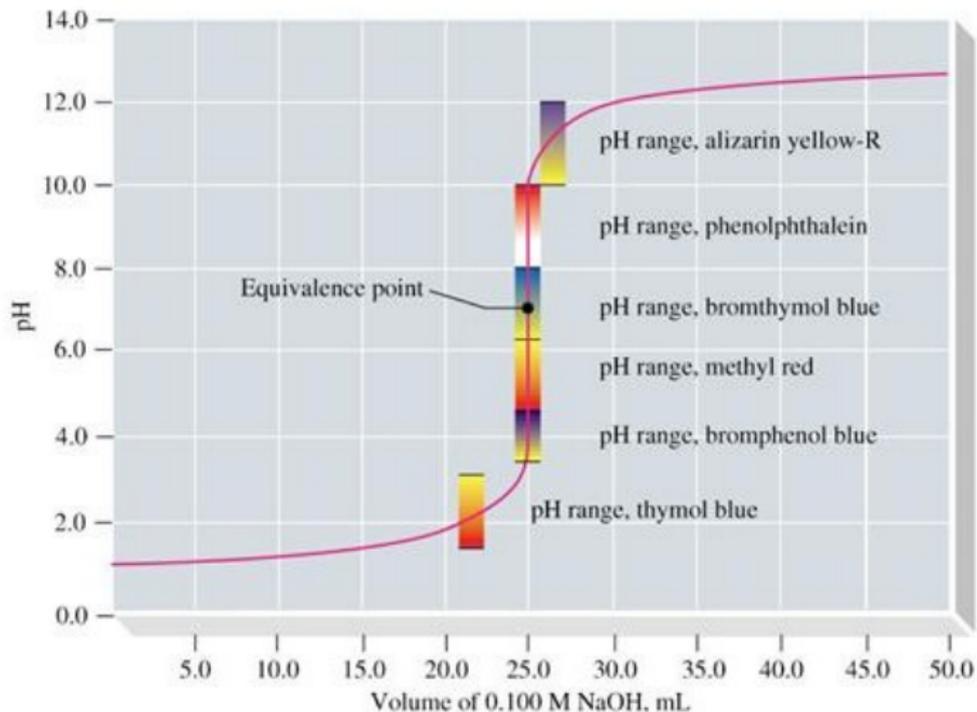
el proceso de neutralización ocurre siempre que haya disponibles en la disolución protones e hidroxilos hasta que se agote apreciablemente al menos uno de ellos. Esto ocurre si se añaden ácidos y bases fuertes a la disolución.

- También ocurre la neutralización en el caso de ácidos y bases débiles. Inicialmente habría pocos hidroxilos y protones por el bajo grado de ionización del ácido y la base pero conforme se van consumiendo para dar agua, la ionización aumenta haciendo que la neutralización sea igual de completa que si tenemos especies de mayor fortaleza.
- Las valoraciones presentarán curvas de pH distintas si alguna especie es fuerte o débil.

# Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.

- El pH está bajo al comienzo
- El pH cambia poco hasta el punto de equivalencia (donde se iguala la concentración de protones con la de hidroxilos y se está a  $\text{pH}=7$ ).
- En el pto de equivalencia, el pH cambia bruscamente, pasando por  $\text{pH}=7$  rápidamente. Cualquier indicador que vire de pH 4 a 10 es válido.
- Después del punto de equivalencia el pH aumenta ligeramente.

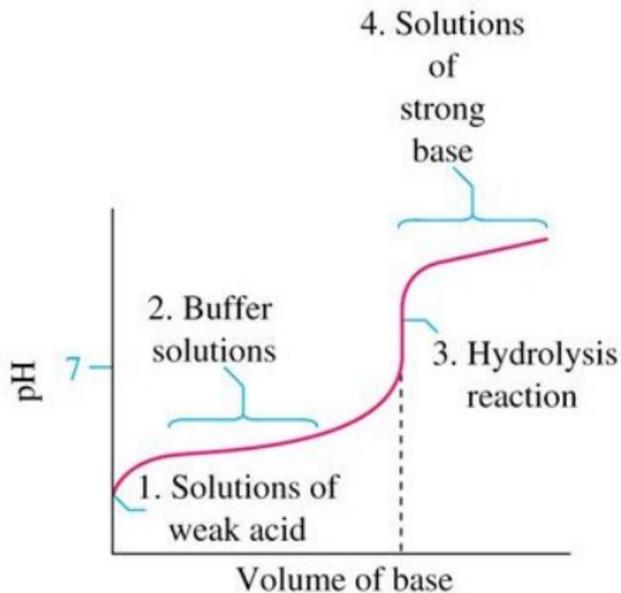
# Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.



# Valoración de un ácido débil con una base fuerte

- La fortaleza de un ácido no influye en el volumen necesario para su valoración. Si inicialmente los protones no están disociados se van liberando conforme avanza la valoración (principio de LeChatelier).
- El pH está alto al comienzo por la hidrólisis menor del ácido débil.
- Al principio el pH sube rápidamente, el anión formado hace ion común y el ácido se disocia todavía menos.
- El pH cambia poco hasta el punto de equivalencia por la presencia de disoluciones reguladoras.
- En el punto medio de la valoración el  $\text{pH}=\text{pK}$  ya que las conc. del ácido y base conjugada son iguales (disolución reguladora).
- El punto de equivalencia no está en  $\text{pH}=7$  ya que la base conjugada es fuerte y hace que esté en un pH básico. Los indicadores válidos deben virar en el entorno de pH de 8 a 10.
- Después del punto de equivalencia el pH aumenta ligeramente, como con el ácido fuerte, por el exceso de base.

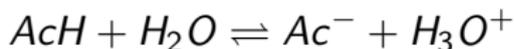
# Valoración de un ácido débil con una base fuerte



Titration Data	
mL NaOH(aq)	pH
0.00	2.89
5.00	4.14
10.00	4.57
12.50	4.74
15.00	4.92
20.00	5.35
24.00	6.12
25.00	8.72
26.00	11.30
30.00	11.96
40.00	12.36
50.00	12.52

# Valoración de un ácido débil con una base fuerte

- Por ejemplo cuando se valora 25 ml de ácido acético con sosa, ambos de concentración 0.1 M se encuentra que:



con  $AcH = C_2H_3O_2H$  y como  $[H^+] = [H_3O^+]$  entonces:

$$K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[AcH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

- $[AcH]_{inicial} = 0,1$  M. Hay 2.5 milimoles de ácido por valorar. Por cada mililitro de sosa se añade 0.1 milimoles de  $[OH^-]$ .
- El pH inicial es 2.89 (tras añadir 0 ml de sosa):

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[Ac^-][H^+]}{[AcH]} = \frac{x^2}{c - x} \Rightarrow x = 0,0013 \text{ M}$$

$$[AcH]_0 = 0,0987 \text{ M}, [Ac^-]_0 = 0,0013 \text{ M} \text{ y } [H^+]_0 = 0,0013 \text{ M}.$$

# Valoración de un ácido débil con una base fuerte

- Después de 10 ml de sosa el pH es 4.56:  
 $[AcH]_{10} = (2,5 - 1)/35 = 0,0429 \text{ M}$  y  $[Ac^-]_{10} = 1/35 = 0,0286 \text{ M}$ .

$$pH_{10} = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} = 4,56$$

- Después de 15 ml de sosa el pH es 4.74:  
 $[AcH]_{15} = (2,5 - 1,5)/40 = 0,025 \text{ M}$  y  $[Ac^-]_{15} = 1,5/40 = 0,0375 \text{ M}$ .

$$pH_{15} = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} = 4,92$$

- Después de 25 ml de sosa, se produce la neutralización, el pH es 8.72:  
 $[Ac^-]_{25} = 2,5/50 = 0,05 \text{ M}$ .

$$K_h = \frac{[AcH][OH^-]}{[Ac^-]} = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{c - x} \Rightarrow x = 5,3 \cdot 10^{-6}$$

$$[AcH]_{25} = [OH^-] = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

# Valoración de un ácido débil poliprótico.

- En una curva de valoración de un ácido poliprótico se pueden observar sus diferentes ionizaciones. Este es el caso del ácido fosfórico, como es un ácido débil, se observan claramente las dos primeras ionizaciones.
- La tercera ionización es muy difícil de observar ya que es muy débil y por lo tanto la disolución ha de ser muy básica.



- Por ejemplo en una disolución  $c = 0,1 \text{ M}$  de  $HPO_4^{-2}$  el pH es:

$$K_{h3} = \frac{[HPO_4^{-2}][OH^-]}{[PO_4^{-3}]} = 2,4 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{c - x} \Rightarrow x = 0,038$$

hay que conseguir pH=12.6

# Valoración de un ácido débil poliprótico.

