

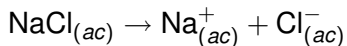
## Tema 7: Equilibrio ácido-base II

- Propiedades ácido-base de las sales: hidrólisis.
- Efecto del ion común: disoluciones amortiguadoras.
- Reacciones ácido-base.
- Indicadores.
- Valoraciones.

# Propiedades ácido-base de las sales

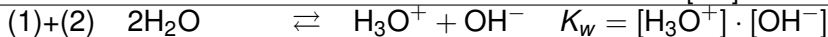
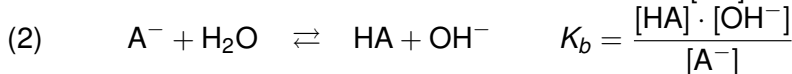
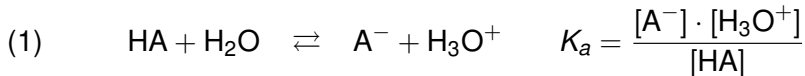
## Sales de ácidos y bases fuertes:

- Las sales de ácidos y bases fuertes se disocian totalmente en disolución.
- Los iones resultantes son muy estables y no tienen ni carácter ácido ni básico.
- Como consecuencia las disoluciones de sales de ácidos y bases fuertes son **neutras, pH=7**.
- Ejemplo: **Ácido fuerte HCl y base fuerte NaOH:**



## Iones de ácidos débiles

Los iones resultantes de la hidrólisis de un ácido débil se comportan como una base débil (**base conjugada**).

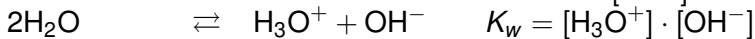
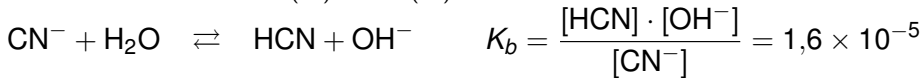
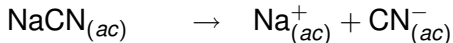


Relación entre  $K_a$  y  $K_b$ :

$$K_a \cdot K_b = K_w \rightarrow pK_a + pK_b = pK_w = 14,0 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

## Hidrólisis de sales de ácidos débiles

Las disoluciones de sales de ácidos o bases débiles se hidrolizan. Como consecuencia no son neutras. Ejemplo: disolución de una sal de **ácido débil y base fuerte**.



Cálculo del *pH*:

$$\text{Balances de materia: } [\text{NaCN}]_0 = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$$

$$[\text{NaCN}]_0 = [\text{Na}^+]$$

$$\text{Balance de carga: } [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$$

## Hidrólisis de sales de ácidos débiles

**Solución:** Sistema de 5 ecuaciones con 5 incógnitas. Para ello pondremos las concentraciones en función de  $[\text{OH}^-]$  y  $[\text{NaCN}]_0$ :

$$[\text{Na}^+] = [\text{NaCN}]_0$$

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

$$[\text{CN}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{NaCN}]_0 + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{HCN}] = [\text{NaCN}]_0 - [\text{CN}^-] = [\text{OH}^-] - \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Sustituyendo finalmente en la constante de basicidad podemos obtener  $[\text{OH}^-]$ .

$$K_b = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{\left([\text{OH}^-] - \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}\right) \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NaCN}]_0 + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} - [\text{OH}^-]}$$

## Soluciones aproximadas

**Solución aproximada 1:**  $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$

Para obtener  $[\text{OH}^-]$ , sustituimos en la condición de equilibrio de la base:

$$K_b = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NaCN}]_0 - [\text{OH}^-]}$$

Reordenando obtenemos una ecuación cuadrática (segundo grado).

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b \cdot [\text{OH}^-] - [\text{NaCN}]_0 \cdot K_b = 0$$

**Solución aproximada 2:**  $[\text{OH}^-] \ll [\text{NaCN}]_0$

$$K_b = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NaCN}]_0}$$

Reordenando obtenemos una ecuación de primer grado en  $[\text{OH}^-]^2$ .

$$[\text{OH}^-]^2 - [\text{NaCN}]_0 \cdot K_b = 0$$

## Ejemplo

### Cálculo del pH de una disolución de NaCN 0.20 M.

En este caso la ecuación de segundo grado es:

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b \cdot [\text{OH}^-] - [\text{NaCN}]_0 \cdot K_b = 0$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{-K_b \pm \sqrt{K_b^2 + 4 \cdot [\text{NaCN}]_0 \cdot K_b}}{2} \\ &= \frac{-1,6 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1,6 \times 10^{-5})^2 + 4 \cdot 0,20 \cdot 1,6 \times 10^{-5}}}{2} \\ &= 1,78 \times 10^{-3} \rightarrow pOH = -\log[\text{OH}^-] = 2,75 \end{aligned}$$

## Ejemplo

### Cálculo de la concentración del resto de especies.

$$[\text{OH}^-] = 1,78 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{NaCN}]_0 = 0,20 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 5,62 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$[\text{CN}^-] = [\text{NaCN}]_0 + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} - [\text{OH}^-] = 0,20 \text{ M}$$

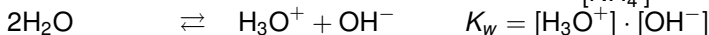
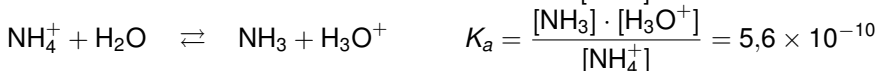
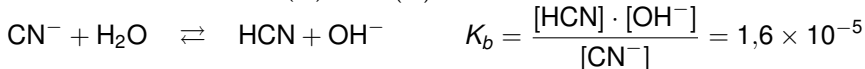
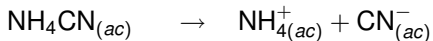
$$[\text{HCN}] = [\text{NaCN}]_0 - [\text{CN}^-] = [\text{OH}^-] - \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 1,78 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Que permite confirmar la aproximación realizada  $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$



## Hidrólisis de sales de ácidos y bases débiles

Las disoluciones de sales de ácidos y bases débiles también se hidrolizan. En este caso la disolución será ácida o básica, dependiendo de la relación entre las constantes de acidez y basicidad. Ejemplo: disolución de una sal de **ácido y base débiles**.



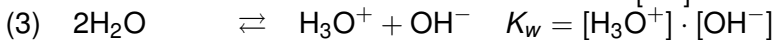
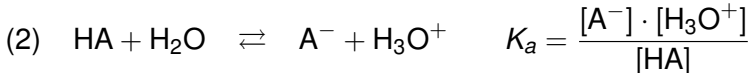
Como consecuencia de que  $K_b > K_a$  es de esperar que  $pH > 7$ .

## Efecto del ion común: disoluciones amortiguadoras

- Una **disolución amortiguadora, reguladora o tampón** es una disolución en la que prácticamente no se produce variación del pH cuando se añade un ácido o una base.
- Como consecuencia son importantes en los medios biológicos, debido a que los procesos biológicos se producen (son espontáneos) en rangos pequeños de pH.
- Requisitos de las disoluciones reguladoras:
  - Deben contener suficiente cantidad de ácido para amortiguar la adición de base.
  - Deben contener suficiente cantidad de base para amortiguar la adición de ácido.
  - El ácido y la base que contienen no pueden reaccionar entre sí.
  - Por tanto, los candidatos ideales son **un ácido y su base conjugada**.

## Mezcla de ácido débil y su sal

Mezcla de un ácido débil y su sal:



Cálculo del  $pH$ :

Balances de materia:  $[\text{MA}]_0 = [\text{M}^+]$

$$[\text{MA}]_0 + [\text{HA}]_0 = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

Balance de carga:  $[\text{M}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$

## Mezcla de ácido débil y su sal

**Solución:** Sistema de 5 ecuaciones con 5 incógnitas. Para ello pondremos las concentraciones en función de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{MA}]_0$  y  $[\text{HA}]_0$ :

$$[\text{M}^+] = [\text{MA}]_0$$

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

$$[\text{A}^-] = [\text{MA}]_0 + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{MA}]_0 + [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{HA}] = [\text{MA}]_0 + [\text{HA}]_0 - [\text{A}^-] = [\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Sustituyendo finalmente en la constante de acidez podemos obtener  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

$$K_a = \frac{\left([\text{MA}]_0 + [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

## Soluciones aproximadas

**Solución aproximada 1:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

Para obtener  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , sustituimos en la condición de equilibrio del ácido:

$$K_a = \frac{([\text{MA}]_0 + [\text{H}_3\text{O}^+]) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Reordenando obtenemos una ecuación cuadrática (segundo grado) en  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

**Solución aproximada 2:**  $[\text{MA}]_0 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $[\text{HA}]_0 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$K_a = \frac{[\text{MA}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_0}$$

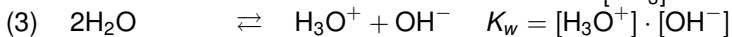
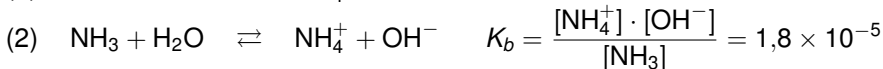
Despejando  $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{MA}]_0} \rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{MA}]_0}{[\text{HA}]_0}}$$

### Ecuación de Henderson-Hasselbalch

## Mezcla de base débil y su sal

Veamos un ejemplo de una mezcla de 0,0200 mol de una base débil  $\text{NH}_3$  y de 0,0200 mol de su sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en un volumen de 200 mL:



Cálculo del  $pH$ :

$$\begin{aligned} \text{Balances de materia: } [\text{NH}_4\text{Cl}]_0 &= [\text{Cl}^-] \\ [\text{NH}_4\text{Cl}]_0 + [\text{NH}_3]_0 &= [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \end{aligned}$$

$$\text{Balance de carga: } [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\begin{aligned} \text{Concentraciones iniciales: } V &= 200 \text{ mL,} \\ [\text{NH}_3]_0 &= [\text{NH}_4\text{Cl}]_0 = 0,100 \text{ M} \end{aligned}$$

## Solución aproximada

**Solución aproximada:** Es de esperar que  $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$  y que

$[\text{NH}_4\text{Cl}]_0 \gg [\text{OH}^-]$  y  $[\text{NH}_3]_0 \gg [\text{OH}^-]$

Así, las concentraciones de todas las especies son:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4\text{Cl}]_0 = 0,100 \text{ M}$$

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

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{NH}_4\text{Cl}]_0 = 0,100 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4\text{Cl}]_0 + [\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_4^+] \approx [\text{NH}_3]_0 = 0,100 \text{ M}$$

Sustituyendo en la condición de equilibrio de la base podemos obtener

$[\text{OH}^-]$ :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \approx \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]_0 \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]_0}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_0} \rightarrow \boxed{pOH = pK_b + \log \frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_0} = 4,74 \rightarrow pH = 9,26}$$

### Ecuación de Henderson-Hasselbalch

## Variaciones de pH en una disolución reguladora

Vamos a ver cuánto cambia el pH de la **solución reguladora** del ejemplo anterior si añadimos 1,00 mmol de HCl.

Como consecuencia hay que tener en cuenta la reacción de disociación



que modifica el balance de materia:  $[\text{NH}_4\text{Cl}]_0 + [\text{HCl}]_0 = [\text{Cl}^-]$

Así, el número de moles iniciales y en el equilibrio son:

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 = 0,0200 \text{ mol}, \quad n_{\text{NH}_3}^0 = 0,0200 \text{ mol}, \quad n_{\text{HCl}}^0 = 0,00100 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}^-} = 0,0210 \text{ mol} \quad n_{\text{NH}_4^+} \approx n_{\text{Cl}^-} = 0,0210 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 + n_{\text{NH}_3}^0 - n_{\text{NH}_4^+} \approx 0,0190 \text{ mol}$$

Sustituyendo en la condición de equilibrio de la base podemos obtener  $[\text{OH}^-]$ :

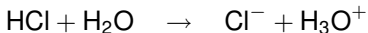
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \approx \frac{0,0210 \text{ mol}/V \cdot [\text{OH}^-]}{0,0190 \text{ mol}/V}$$

$$pOH = 4,74 + \log \frac{0,0210}{0,0190} = 4,79 \rightarrow pH = 9,21$$



## Variaciones de pH en una disolución reguladora

Como comparación veamos que ocurre si a 200 mL de H<sub>2</sub>O (*pH* = 7,00) le añadimos 1,00 mmol de HCl.



En este caso  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HCl}]_0 = \frac{0,00100 \text{ mol}}{0,200 \text{ L}} = 5,00 \times 10^{-3}$

Así, el pH será:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,30$$

## Capacidad reguladora

**Capacidad reguladora:** Cantidad de ácido o base que se puede añadir a una disolución amortiguadora sin que se produzca una gran variación del pH.

Consideraremos que una variación de pH es grande si el pH de la disolución cambia en más de una unidad.

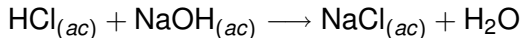
En el ejemplo, si añadimos 10,0 mmol de HCl, tendremos:

$$pOH = 4,74 + \log \frac{0,030}{0,010} = 5,22 \rightarrow pH = 8,78$$

Es fácil ver que la cantidad máxima que podemos añadir en este caso es aproximadamente  $n_{\text{HCl}} = \frac{9}{11} n_{\text{NH}_3}^0 = 0,016 \text{ mol}$ . En este caso el  $pH = 8,30$ .

## Reacciones ácido-base

**Reacciones ácido-base:** Como ya hemos visto, cuando hacemos reaccionar cierta cantidad de un ácido fuerte con una base fuerte, la disolución final es neutra. Como ejemplo,



donde hemos puesto  $\text{NaCl}_{(ac)}$  por simplicidad, aunque sabemos que una sal de ácido y base fuertes se encuentra totalmente disociada en disolución acuosa:  $\text{Na}_{(ac)}^+ \text{Cl}_{(ac)}^-$ .

**Valoración:** Utilizando esta reacción podemos, conociendo la  $[\text{NaOH}]$ , obtener la  $[\text{HCl}]$  y viceversa:

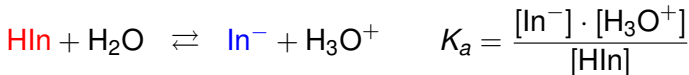
$$V_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} M_{\text{NaOH}}$$

# Indicadores

- **Indicadores:** Sin embargo se plantea el problema de ¿cuándo se que ha reaccionado la misma cantidad de NaOH que de HCl?
- Evidentemente en este caso (ácido y base fuertes), sabemos que esto ocurre cuando el pH de la disolución es 7.
- Para conocer cuando ha reaccionado la misma cantidad de  $\text{OH}^-$  que de  $\text{H}_3\text{O}^+$  utilizamos unas sustancias denominadas **INDICADORES**, que tienen la propiedad de que cambian de color dependiendo del pH de la disolución.

# Indicadores

- **Indicadores:** Sustancias cuyo color depende del pH de la disolución.
- Generalmente son ácidos débiles coloreados cuya forma básica tiene un color diferente.



color Ácido

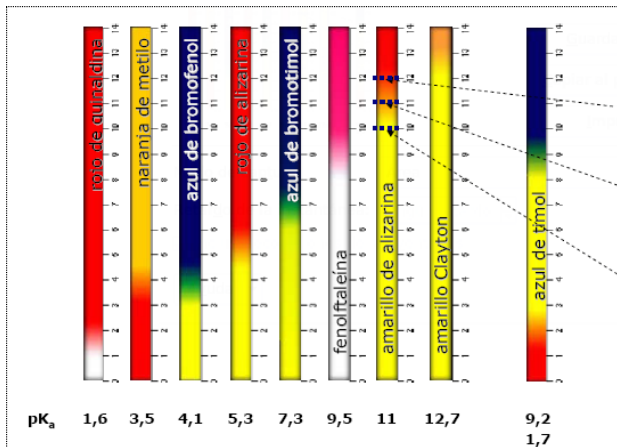
Color Base

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_a$	$[\text{HIn}] \ll [\text{In}^-]$	Color Base	$\text{pH} > \text{p}K_a$
$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$	$[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$	Zona de viraje	$\text{pH} = \text{p}K_a$
$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a$	$[\text{HIn}] \gg [\text{In}^-]$	Color Ácido	$\text{pH} < \text{p}K_a$

# Lista de Indicadores



$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq 0,1 \quad \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 1 \quad \text{pH} = \text{pK}_a$$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10 \quad \text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$$

## Valoración ácido-base

- **Punto de equivalencia de una valoración:** Es el punto en que ambos reactivos reaccionan en cantidades estequiométricas exactas.
- **Punto final de una valoración:** Se llama punto final al final de la valoración, que se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad de la disolución en el Erlenmeyer, generalmente un cambio de color que se ve a simple vista (o la medida del pH con un PH-metro). Para que se produzca este cambio es preciso agregar a la disolución del Erlenmeyer una pequeña cantidad de indicador.
- El indicador se elige de tal forma que el punto final coincida (o sea muy cercano) al punto de equivalencia.

# Programa interactivo: valoración ácido-base

**Programa interactivo:** <http://quim.iqi.etsii.upm.es/didacticaquimica/audiovisuales/valoracion.html>

*Didáctica de la Química*  
GRUPO DE INNOVACIÓN EDUCATIVA  
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

VALORACIONES  
ÁCIDO-BASE

Fundamento teórico   Modo de operar   Bibliografía   Acerca de...

SELECCIONE:

- VALORACIONES CON INDICADOR
  - Ácidos monopróticos
    - Ácido fuerte y base fuerte
    - Ácido débil y base fuerte
- VALORACIONES CON PHMETRO
  - Ácidos monopróticos
    - Ácido fuerte y base fuerte
    - Ácido débil y base fuerte





## Ejemplo de valoración ácido-base

**Ejemplo:** Valoración de 20,0 mL de ácido clorhídrico con hidróxido sódico 0,100 M.

Pasos a seguir en la valoración:

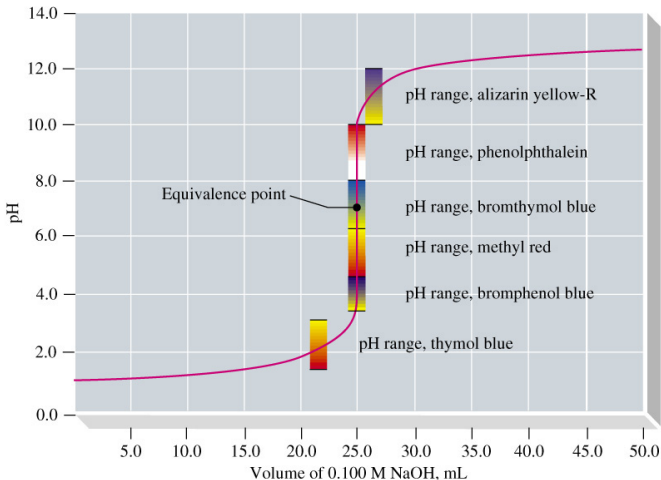
- Añadir el indicador adecuado o utilizar un pH-metro.
- Añadir, gota a gota, la base para valorar un ácido o el ácido para valorar una base.
- Mientras, agitar continuamente (a mano o con agitador magnético).
- Una vez alcanzado el **punto final de la valoración**, hemos obtenido la cantidad de base/ácido añadido.
- Con la ecuación estequiométrica veremos la relación entre el número de moles de base/ácido añadido y la del problema.

En el ejemplo, si suponemos  $V_{\text{NaOH}} = 25,0$  mL, entonces

$$M_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} \cdot M_{\text{NaOH}} = \frac{25,0 \text{ mL}}{20,0 \text{ mL}} \cdot 0,100 \text{ M} = 0,125 \text{ M}$$

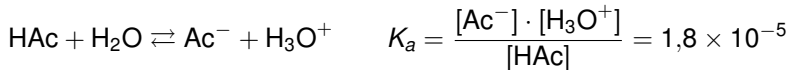
# Curva de valoración ácido-base

**Curva de valoración:** Vamos a ver qué es lo que ha ocurrido a medida que hemos añadido la base.



## Valoración ácido débil-base fuerte

**Ejemplo:** Valoración de 20,0 mL de ácido acético con hidróxido sódico 0,100 M.



- Punto inicial: Balance de materia y carga (**solución aproximada**):

$$[\text{HAc}]_0 = [\text{HAc}] + \cancel{[\text{Ac}^-]} \quad \text{y} \quad [\text{Ac}^-] + \cancel{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

de donde

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HAc}]_0}$$

## Valoración ácido débil-base fuerte

- Punto de equivalencia: Se añaden el mismo número de moles de NaOH que de HAc hay en la disolución.
- Supongamos que en la valoración hemos utilizado  $V_{\text{NaOH}} = 25,0 \text{ mL}$ .
- Obtención de la concentración inicial del ácido  $[\text{HAc}]_0$ :

$$[\text{HAc}]_0 = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HAc}}} \cdot [\text{NaOH}]_0 = \frac{25,0 \text{ mL}}{20,0 \text{ mL}} \cdot 0,100 \text{ M} = 0,125 \text{ M}$$

## Valoración ácido débil-base fuerte

- El pH es el mismo que el de la sal correspondiente, NaAc, de la nueva concentración.

$$[\text{NaAc}]_0 = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaAc}}} \cdot [\text{NaOH}]_0 = \frac{25,0 \text{ mL}}{45,0 \text{ mL}} \cdot 0,100 \text{ M} = 0,055 \text{ M}$$

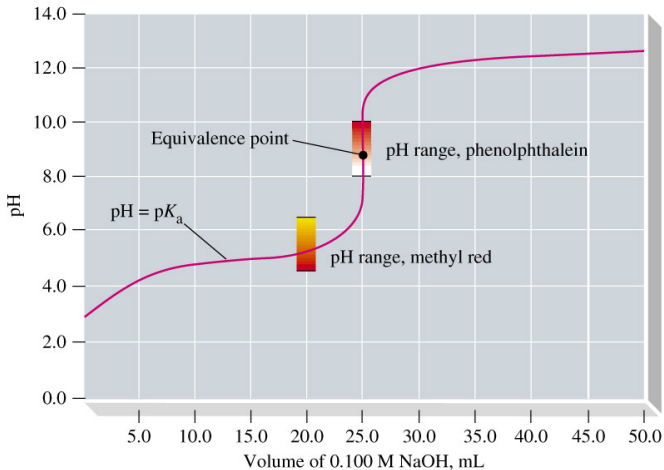
Como ya hemos visto al calcular el pOH de una sal de este tipo,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{NaAc}]_0} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot [\text{NaAc}]_0} = 5,55 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Es decir,  $pOH = 5,26$  y  $pH = 8,74$ .

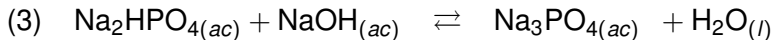
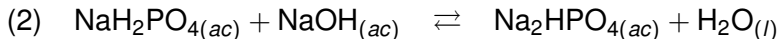
# Curva de valoración ácido débil-base fuerte

**Curva de valoración:** Vamos a ver qué es lo que ha ocurrido a medida que hemos añadido la base.



## Valoración ácido poliprótico

En el caso de un ácido poliprótico, hay que tener en cuenta que se producen varios puntos de equivalencia:



# Curva de valoración ácido poliprótico

**Curva de valoración:** Vamos a ver qué es lo que ha ocurrido a medida que se añade una base fuerte a un ácido poliprótico.

