Tema 8
EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE

- Teorías ácido-base
- Constantes de equilibrio en reacciones de ácidos y bases
- Autoionización del agua
- Concepto de pH, pOH y pK
- Constantes de basicidad y acidez conjugadas
- Fortaleza de los ácidos y las bases
- Grado de ionización de un ácido o una base
- Ácidos polipróticos
- Hidrólisis
- Disoluciones reguladoras
- Valoración ácido-base

Teorías ácido-base

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

$$HCl\ (g) \xrightarrow{H_2O} H^+\ (ac) + Cl^-\ (ac)$$

  - Una ***base*** en disolución da **OH^-** ***(ion hidroxilo)***:

$$NaOH\ (s) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (ac) + OH^-\ (ac)$$

Teorías ácido-base

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

  Ejemplo:

  $H^+ (ac) + Cl^- (ac) + Na^+ (ac) + OH^- (ac) \rightarrow Cl^- (ac) + Na^+ (ac) + H_2O (l)$

  O sin los iones espectadores:

  $$H^+ (ac) + OH^- (ac) \rightleftharpoons H_2O (l)$$

- **Limitaciones:**
  - La teoría de Arrhenius supone 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:

    $$NH_3 (ac) + H_2O (l) \rightleftharpoons NH_4^+ (ac) + OH^- (ac)$$

  - Además, se limita a disoluciones acuosas.

Teorías ácido-base

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

Ejemplo:

$$HCl\ (g) + H_2O\ (l) \longrightarrow H_3O^+\ (ac) + Cl^-\ (ac)$$

$$NaOH\ (s) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (ac) + OH^-\ (ac)$$

$$H^+\ (ac) + OH^-\ (ac) \longrightarrow H_2O\ (l)$$

Amoníaco:

$$NH_3\ (ac) + H_2O\ (l) \longrightarrow NH_4^+\ (ac) + OH^-\ (ac)$$

base ***ácido***

$$NH_4^+\ (ac) + OH^-\ (ac) \longrightarrow NH_3\ (ac) + H_2O\ (l)$$

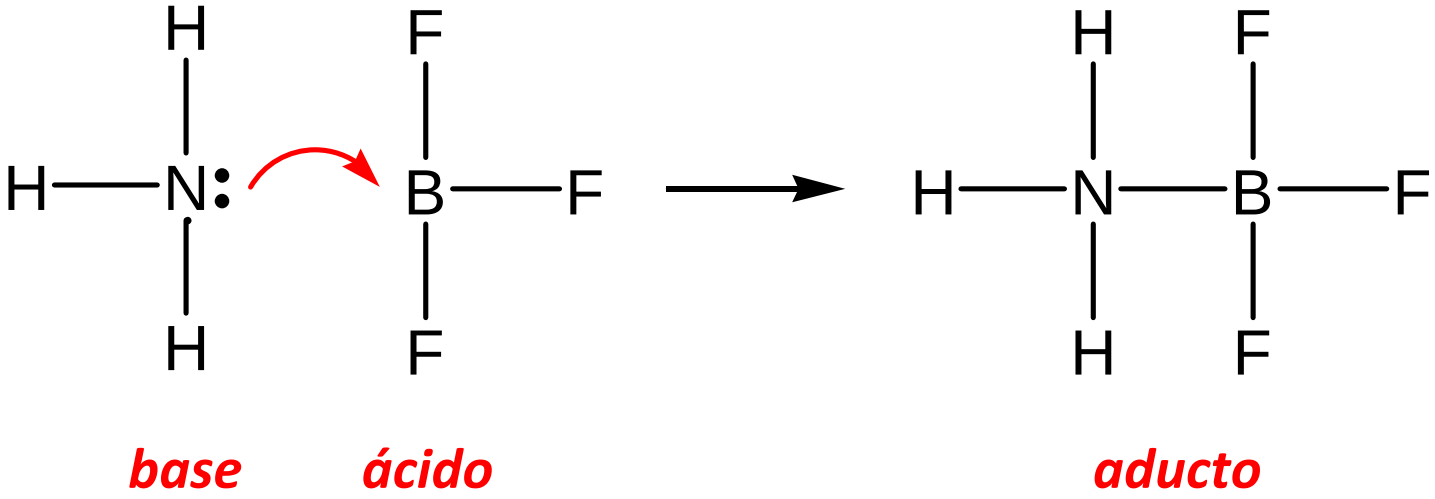
ácido ***base***

$$NH_3\ (ac) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons NH_4^+\ (ac) + OH^-\ (ac)$$

base ***ácido*** ***ácido conjugado*** ***base conjugada***

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):

$$4\ NH_3 + Sn^{4+} \rightleftharpoons [Sn(NH_3)_4]^{4+}$$

- Por lo tanto, la teoría de ácidos y bases de Lewis no se limita a H^+ y OH^- en disolución sino que también es válida para gases y sólidos:

$$B: + A \rightleftharpoons B\text{-}A$$

siendo B-A el aducto.

Constantes de equilibrio en reacciones de ácidos y bases

BASES

- Las reacciones de ácidos y bases débiles en agua tienen definidas sus constantes de equilibrio como en cualquier otro equilibrio. Por ejemplo, en la reacción básica del amoniaco:

$$NH_3\,(ac) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NH_4^+\,(ac) + OH^-\,(ac)$$

La constante de equilibrio es: $K = \dfrac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$

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

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

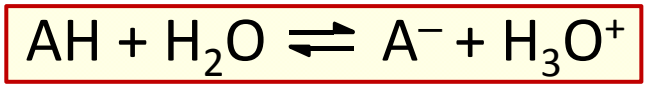
$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

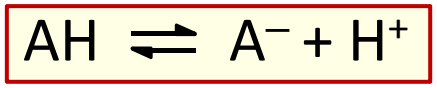
donde K_b se denomina **constante de disociación de la base o constante de basicidad**.

Constantes de equilibrio en reacciones de ácidos y bases

ÁCIDOS

- En el caso de un ácido:





$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

donde K_a se denomina **constante de disociación del ácido o constante de acidez**.

- H^+ es inestable en disolución y se encuentra formando un enlace covalente con una molécula de agua, formando el **ion hidronio u oxonio, H_3O^+**.

Constantes de equilibrio en reacciones de ácidos y bases

- Curiosamente, el ácido acético tiene la misma constante de acidez que la de basicidad del amoniaco:

$$AcH\ (ac) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons Ac^-\ (ac) + H_3O^+\ (ac)$$

$$\begin{cases} AcH = CH_3COOH \\ Ac^- = CH_3COO^- \end{cases}$$

$$K_a = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[AcH]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

- La fortaleza de un ácido o de una base se puede estimar a partir del valor de K_a o K_b, respectivamente. Cuanto mayor sea esta constante, mayor será la fortaleza.

Autoionización del agua

- Buena parte de la química de interés ocurre en disolución acuosa. En ella, el agua (disolvente) aporta cierta cantidad de H^+ y OH^-, que pueden competir con la reacción de acidez o basicidad que se estudie. Esto es debido a la reacción de ***autoionización del agua***:

$$H_2O\,(l) \rightleftharpoons H^+\,(ac) + OH^-\,(ac) \qquad 2\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(ac) + OH^-\,(ac)$$

- La constante de este equilibrio a 25 C es:

$$K_w = [H^+][OH^-] = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

- En **agua pura** (destilada) a 25 C, si no se ha perturbado el equilibrio inicial de autoionización: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M.

Concepto de pH, pOH y pK

- El pH es una medida de la acidez o basicidad de una disolución.

- Se define el pH y el pOH como el logaritmo decimal de la concentración de H^+ y OH^-, respectivamente, cambiado de signo:

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}[H_3O^+] \qquad pOH = -\log_{10}[OH^-]$$

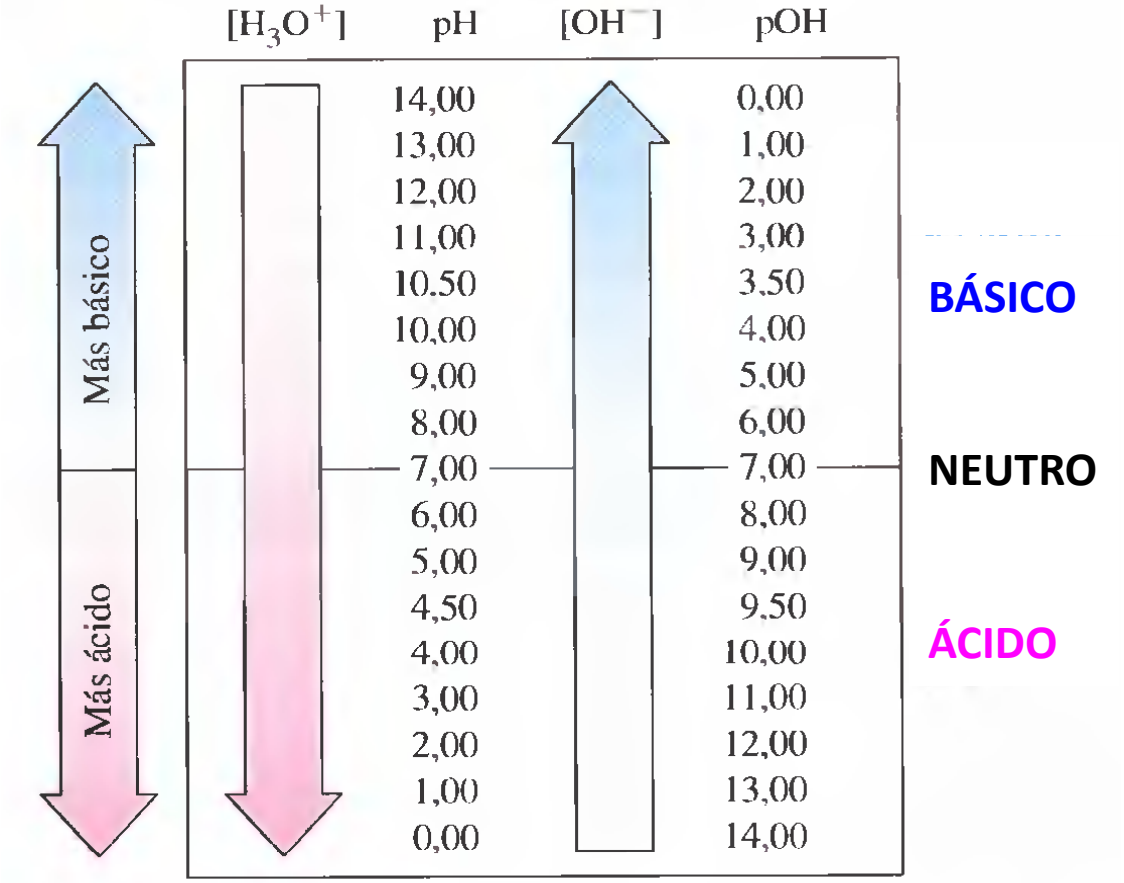
- ***Disolución ácida:*** pH < 7 (pOH > 7).

  Disolución neutra: pH = pOH = 7.

  Disolución básica: pH > 7 (pOH < 7).

Concepto de pH, pOH y pK

Escala de pH y pOH



Concepto de pH, pOH y pK

- Análogamente al pH y pOH, se define el pK de cualquier equilibrio como:

$$pK = -\log_{10} K \quad \begin{cases} pK_a = -\log K_a \\ pK_b = -\log K_b \end{cases}$$

- En el equilibrio de autoionización del agua :

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

Concepto de pH, pOH y pK

- *Ejemplo:* el ácido acetilsalicílico (aspirina) es un ácido monoprótico débil cuya fórmula empírica es $C_9H_8O_4$. Calcula el pH de una disolución preparada disolviendo 0.5 g de aspirina en 100 mL de agua. *Dato:* $pK_a = 4.58$.

	$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$		
C_{inic} (M)	c	0	0
C_{eq} (M)	c – x	x	x

$$c = [AH]_0 = \frac{0.5 / 180}{100 \cdot 10^{-3}} = 0.0278 \text{ M}$$

$$K_a = 10^{-4.58} = 2.63 \cdot 10^{-5} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{x^2}{c - x} \longrightarrow x = 8.34 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log x = 3.08$$

Constantes de basicidad y acidez conjugadas

- Una vez conocidas las constantes de basicidad y acidez de un equilibrio:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

$$K_{b1} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad K_{a2} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

podemos obtener las ***constantes de basicidad y acidez conjugadas***, es decir, las constantes de los procesos:

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+ \qquad A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$$

$$K_{a1} = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \qquad K_{b2} = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

Constantes de basicidad y acidez conjugadas

- Si multiplicamos en K_{a1} numerador y denominador por $[OH^-]$ y en K_{b2} por $[H_3O^+]$, queda:

$$K_{a1} = \frac{[B][H_3O^+][OH^-]}{[BH^+][OH^-]} = \frac{[B]K_w}{[BH^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_{b1}}$$

$$K_{b2} = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[AH][OH^-][H_3O^+]}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{[AH]K_w}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

- En general:

$$K_a \cdot K_b = K_w \longrightarrow pK_a + pK_b = 14$$

- Cuanto más fuerte es un ácido más débil es su base conjugada y viceversa.

Fortaleza de los ácidos y las bases

Fuerza del ácido

Ácido		Base conjugada	
Ácido Iodhídrico	HI	Ion Ioduro	I^-
Ácido Bromhídrico	HBr	Ion Bromuro	Br^-
Ácido Clorhídrico	HCl	Ion Cloruro	Cl^-
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Ion Sulfato de Hidrógeno	HSO_4^-
Ácido Nítrico	HNO_3	Ion Nitrato	NO_3^-
Ion Hidronio	H_3O^+	Agua	H_2O
Ácido Nitroso	HNO_2	Ion Nitrito	NO_2^-
Acético	CH_3COOH	Ion Acetato	CH_3COO^-
Carbónico	H_2CO_3	Ión Carbonato de Hidrógeno	HCO_3^-
Ion Amonio	NH_4^+	Amoniaco	NH_3
Agua	H_2O	Ion Hidróxido	HO^-
Metanol	CH_3OH	Ion Metóxido	CH_3O^-
Amoniaco	NH_3	Ion Amida	NH_2^-

Fuerza de la base

Fortaleza de los ácidos y las bases

- La fortaleza de un ácido o una base depende de su capacidad para ceder o aceptar protones, respectivamente.

- Para saber la cuantía de esta 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.

- Cuanto mayor sea *K* (menor 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.

Fortaleza de los ácidos y las bases

Ácido	Equilibrio de ionización	K_a	pK_a
Ácido iódico	$HIO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + IO_3^-$	$1{,}6 \times 10^{-1}$	0,80
Ácido cloroso	$HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_2^-$	$1{,}1 \times 10^{-2}$	1,96
Ácido cloroacético	$HC_2H_2ClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_2ClO_2^-$	$1{,}4 \times 10^{-3}$	2,85
Ácido nitroso	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$	$7{,}2 \times 10^{-4}$	3,14
Ácido fluorhídrico	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$6{,}6 \times 10^{-4}$	3,18
Ácido fórmico	$HCHO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CHO_2^-$	$1{,}8 \times 10^{-4}$	3,74
Ácido benzoico	$HC_7H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_7H_5O_2^-$	$6{,}3 \times 10^{-5}$	4,20
Ácido hidrazoico	$HN_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + N_3^-$	$1{,}9 \times 10^{-5}$	4,72
Ácido acético	$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,74
Ácido hipocloroso	$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$	$2{,}9 \times 10^{-8}$	7,54
Ácido cianhídrico	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$6{,}2 \times 10^{-10}$	9,21
Fenol	$HOC_6H_5 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O^-$	$1{,}0 \times 10^{-10}$	10,00
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$	$1{,}8 \times 10^{-12}$	11,74

Fuerza del ácido

Base		K_b	pK_b
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NH_2^+ + OH^-$	$6{,}9 \times 10^{-4}$	3,16
Etilamina	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$4{,}3 \times 10^{-4}$	3,37
Amoníaco	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,74
Hydroxilamina	$HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$	$9{,}1 \times 10^{-9}$	8,04
Piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1{,}5 \times 10^{-9}$	8,82
Anilina	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$7{,}4 \times 10^{-10}$	9,13

Fuerza de la base

Fortaleza de los ácidos y las bases

- Los **ácidos fuertes** tienen el equilibrio de ionización muy desplazado a la derecha:

$$HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$$

- Las concentraciones $[A^-]$ y $[H_3O^+]$ pueden considerarse iguales a la de la disolución de HA (disociación total del HA).
- La autodisociación del agua se produce en una extensión muy pequeña, de manera que su contribución a la $[H_3O^+]$ puede despreciarse *(excepto en el caso de que el ácido esté extremadamente diluido)*.
- En la disolución también habrá iones OH^-, aquellos que procedan de la autodisociación del agua.
- ***Ejemplos de ácidos fuertes:*** HCl, HBr, HI, $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4 (en su primera disociación).

Fortaleza de los ácidos y las bases

- ***Ejemplo:*** calcula las concentraciones de todas las especies presentes en una disolución acuosa de HCl 0.015 M a 25 C.

$$HCl\ (ac) \longrightarrow H^+\ (ac) + Cl^-\ (ac)$$

$$0.015\ M \longrightarrow 0.015\ M \quad 0.015\ M$$

$$[H^+] = [Cl^-] = 0.015\ M$$

$$H_2O\ (l) \rightleftharpoons H^+\ (ac) + OH^-\ (ac)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \longrightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{0.015} = 6.67 \cdot 10^{-13}\ M$$

Fortaleza de los ácidos y las bases

- Las **bases fuertes** tienen el equilibrio de ionización muy desplazado a la derecha:

$$BOH \longrightarrow B^+ + OH^-$$

- Las concentraciones $[B^+]$ y $[OH^-]$ pueden considerarse iguales a la de la disolución de BOH (disociación total del BOH).
- La autodisociación del agua se produce en una extensión muy pequeña, de manera que su contribución a la $[OH^-]$ puede despreciarse *(excepto en el caso de que la base esté extremadamente diluida)*.
- En la disolución también habrá iones H_3O^+, aquellos que procedan de la autodisociación del agua.
- ***Ejemplos de bases fuertes:*** LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

Fortaleza de los ácidos y las bases

- ***Ejemplo:*** se disuelven 0.160 g de $Ca(OH)_2$ en 100 mL de disolución a 25 C, ¿cuáles son las concentraciones de todas las especies presentes?

$$[Ca(OH)_2] = \frac{0.160/74.1}{100 \cdot 10^{-3}} = 0.0216 \text{ M}$$

$$Ca(OH)_2\ (s) \longrightarrow Ca^{2+}\ (ac) + 2\ OH^-\ (ac)$$

$$0.0216 \text{ M} \longrightarrow 0.0216 \text{ M} \quad 2 \times 0.0216 \text{ M}$$

$$[Ca^{2+}] = 0.0216 \text{ M}$$
$$[OH^-] = 0.0432 \text{ M}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \longrightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{0.0432} = 2.31 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

Grado de ionización de un ácido o una base

- ***Grado de ionización*** de un ácido o una base:

	AH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	A^-	+	H_3O^+
inicial	c				0		0
eq	$c - x = c(1 - \alpha)$				$x = c\alpha$		$x = c\alpha$

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{[A^-]}{[AH]_0} = \frac{[H_3O^+]}{[AH]_0}$$

	B	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	BH^+	+	OH^-
inicial	c				0		0
eq	$c - x = c(1 - \alpha)$				$x = c\alpha$		$x = c\alpha$

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{[BH^+]}{[B]_0} = \frac{[OH^-]}{[B]_0}$$

- Si el ácido o la base es fuerte, entonces $\alpha = 1$ (100 % ionizado) y la concentración de H^+ o OH^- es igual a la concentración del ácido o la base, respectivamente (*si no es menor que los iones que aporta la autoionización del agua*).

Grado de ionización de un ácido o una base

- ***Ejemplo:*** una disolución de un ácido monoprótico en concentración 10^{-2} M se encuentra ionizado un 3 %. Calcula el pH de la disolución y la constante de disociación de dicho ácido.

	AH + H_2O ⇌	A^- + H_3O^+
inicial	c	0 0
eq	$c - x = c(1 - \alpha)$	$x = c\alpha$ $x = c\alpha$

$$c = 10^{-2}\ \text{M} \qquad \alpha = 0.03$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = 9.28 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (c\alpha) = 3.52$$

Ácidos polipróticos

- Los ácidos descritos hasta ahora sólo ceden un protón. Hay ácidos que pueden ceder más de un protón:

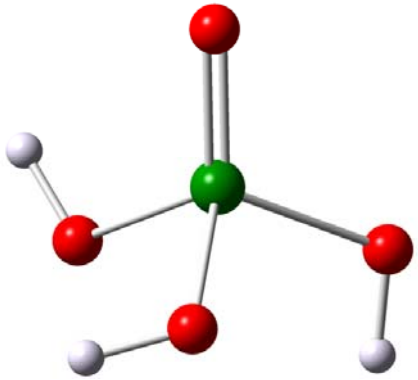
Nombre común	Fórmula	Constante de Acidez
ácido sulfúrico	H_2SO_4 / HSO_4^-	$K_1 = 2.4 \cdot 10^6$ / $K_2 = 1.1 \cdot 10^{-2}$
ácido crómico	H_2CrO_4 / $HCrO_4^-$	$K_1 = 3.55$ / $K_2 = 3.36 \cdot 10^{-7}$
ácido sulfuroso	H_2SO_3 / HSO_3^-	$K_1 = 1.71 \cdot 10^{-2}$ / $K_2 = 5.98 \cdot 10^{-8}$
ácido fosfórico	H_3PO_4 / $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{-2}	$K_1 = 7.1 \cdot 10^{-3}$ / $K_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$ / $K_3 = 4.2 \cdot 10^{-13}$
ácido fosforoso	H_3PO_3 / $H_2PO_3^-$	$K_1 = 1.6 \cdot 10^{-2}$ / $K_2 = 6.3 \cdot 10^{-7}$
ácido carbónico	H_2CO_3 / HCO_3^-	$K_1 = 4.35 \cdot 10^{-7}$ / $K_2 = 4.69 \cdot 10^{-11}$
sulfuro de hidrógeno	H_2S / HS^-	$K_1 = 9.0 \cdot 10^{-8}$ / $K_2 = 1.0 \cdot 10^{-15}$

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

Ácidos polipróticos

Ácidos polipróticos débiles

Ácido fosfórico
H_3PO_4
(triprótico)



- **Primera ionización:**

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \qquad K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} = 7.1\cdot10^{-3}$$

- **Segunda ionización:**

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6.3\cdot10^{-8}$$

- **Tercera ionización:**

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \qquad K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.2\cdot10^{-13}$$

Ácidos polipróticos

$$\underset{c_0-x}{H_3PO_4} \rightleftharpoons \underset{x-y}{H_2PO_4^-} + \underset{x+y+z+w}{H^+}$$

$$K_{a1} = 7.1\cdot10^{-3} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} = \frac{(x-y)(x+y+z+w)}{(c_0-x)}$$

$$\underset{x-y}{H_2PO_4^-} \rightleftharpoons \underset{y-z}{HPO_4^{2-}} + \underset{y+x+z+w}{H^+}$$

$$K_{a2} = 6.3\cdot10^{-8} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(y-z)(x+y+z+w)}{(x-y)}$$

$$\underset{y-z}{HPO_4^{2-}} \rightleftharpoons \underset{z}{PO_4^{3-}} + \underset{z+x+y+w}{H^+}$$

$$K_{a3} = 4.2\cdot10^{-13} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{z(x+y+z+w)}{(y-z)}$$

$$H_2O \rightleftharpoons \underset{x+y+z+w}{H^+} + \underset{w}{OH^-}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (x+y+z+w)\cdot w = 10^{-14}$$

Ácidos polipróticos

- ***Simplificación de las ecuaciones:***
  - $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3} \approx K_w$:

$$x - y \approx x$$

$$y - z \approx y$$

$$x + y + z + w \approx x$$

$$\begin{cases} K_{a1} = 7.1\cdot10^{-3} \approx \dfrac{x^2}{(c_0 - x)} \\ K_{a2} = 6.3\cdot10^{-8} \approx y \\ K_{a3} = 4.2\cdot10^{-13} \approx \dfrac{z\cdot x}{y} \\ K_w = 10^{-14} \approx x\cdot w \end{cases}$$

- Por ***ejemplo***, si $[H_3PO_4]_0 = c_0 = 3.0$ M:

$$\begin{cases} 7.1\cdot10^{-3} = \dfrac{x^2}{(3.0 - x)} \rightarrow x = 0.14 \\ 6.3\cdot10^{-8} = y \\ 4.2\cdot10^{-13} = \dfrac{z\cdot 0.14}{6.3\cdot10^{-8}} \rightarrow z = 1.89\cdot10^{-19} \\ 10^{-14} \approx 0.14\cdot w \rightarrow w = 7.14\cdot10^{-14} \end{cases}$$

$$[H_3PO_4] = c_0 - x = 3.0 - 0.14 = 2.86 \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] = x - y \approx x = 0.14 \text{ M}$$

$$[HPO_4^{2-}] = y - z \approx y = 6.3\cdot10^{-8} \text{ M}$$

$$[PO_4^{3-}] = z = 1.89\cdot10^{-19} \text{ M}$$

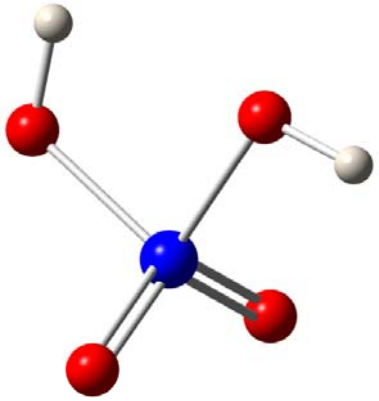
$$[H^+] = x + y + z + w \approx x = 0.14 \text{ M}$$

$$[OH^-] = w = 7.14\cdot10^{-14} \text{ M}$$

Ácidos polipróticos

Ácidos polipróticos fuertes

Ácido sulfúrico
H_2SO_4
(diprótico)



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

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]} = 1.1 \cdot 10^{-2}$$

Ácidos polipróticos

- ***Ejemplo:*** calcula la $[H_2SO_4]$ necesaria para tener un pH de 2.15:

$$\underset{c_0}{H_2SO_4} + H_2O \rightarrow \underset{c_0 - x}{HSO_4^-} + \underset{c_0 + x + y}{H_3O^+}$$

$$\underset{c_0 - x}{HSO_4^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{SO_4^{2-}} + \underset{x + c_0 + y}{H_3O^+}$$

$$H_2O \rightleftharpoons \underset{y + c_0 + x}{H^+} + \underset{y}{OH^-}$$

- *Aproximación:* $K_{a2} >> K_w$: $x >> y \rightarrow c_0 + x + y \approx c_0 + x$

Ácidos polipróticos

$$K_{a2} = 1.1 \cdot 10^{-2} = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]} = \frac{x(x + c_0 + y)}{(c_0 - x)} \approx \frac{x(x + c_0)}{(c_0 - x)}$$

$$pH = 2.15 \longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-2.15}\ M = 0.00708\ M = c_0 + x$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (c_0 + x) \cdot y = 10^{-14}$$

$$x = 2.7 \cdot 10^{-3}$$
$$c_0 = 4.4 \cdot 10^{-3}$$

$[H_2SO_4]_0 = 0.0044\ M$ $\qquad$ $[H_2SO_4]_{eq} = 0$

$[HSO_4^-]_{eq} = 0.0017\ M$ $\qquad$ $[SO_4^{2-}]_{eq} = 0.027\ M$

Hidrólisis

Sales de ácidos y bases fuertes

- Las sales de ácidos y bases fuertes se disocian completamente en disolución acuosa.
- Los iones resultantes son muy estables. No se hidrolizan, es decir, no reaccionan posteriormente con H_2O.
- Como consecuencia, las disoluciones de sales de ácidos y bases fuertes son **neutras, pH = 7**.
- ***Ejemplo:*** NaCl es la sal procedente de un ácido fuerte (HCl) y una base fuerte (NaOH); por tanto, se disocia completamente en agua:

$$NaCl\ (ac) \longrightarrow Na^+\ (ac) + Cl^-\ (ac)$$

Hidrólisis

Iones de ácidos débiles

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

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^- \qquad K_b = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

- Lo mismo ocurre con los ***ácidos conjugados***.

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[B^-][H_3O^+]}{[BH^+]}$$

Hidrólisis

Hidrólisis de sales de ácidos y/o bases débiles

- Los iones de sales de ácidos o bases débiles se hidrolizan. Como consecuencia las disoluciones ***no son neutras***; la disolución será ácida o básica dependiendo de los valores relativos de las constantes de acidez y basicidad.

- ***Ejemplo:*** disolución de una sal de un **ácido débil y una base fuerte**:

$$NaCN\ (ac) \longrightarrow Na^+\ (ac) + CN^-\ (ac)$$

$Na^+\ (ac)$ *no se hidroliza*

$$CN^-\ (ac) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons HCN\ (ac) + OH^-\ (ac) \qquad K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

$$2\ H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_3O^+\ (ac) + OH^-\ (ac) \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Hidrólisis

- ***Ejemplo:*** disolución de una sal de un **ácido débil y una base débil**:

$$NH_4CN\ (ac) \rightarrow NH_4^+\ (ac) + CN^-\ (ac)$$

$$NH_4^+\ (ac) + H_2O\ (ac) \rightleftharpoons NH_3\ (ac) + H_3O^+\ (ac) \qquad K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

$$CN^-\ (ac) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons HCN\ (ac) + OH^-\ (ac) \qquad K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

$$2\ H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_3O^+\ (ac) + OH^-\ (ac) \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

En este caso $K_b > K_a$, por lo que es de esperar que pH > 7.

Disoluciones reguladoras

- Una ***disolución reguladora o tampón o amortiguadora*** está constituida por un ácido débil (AH) y una sal de su base conjugada (MA), o bien por una base débil (BOH) y una sal de su ácido conjugado (BM) con concentraciones similares.

AH / MA	BOH / BM

- ***Ejemplos:*** AcH / NaAc NH_3 / NH_4Cl

- Uno de los componentes es capaz de neutralizar ácidos y el otro es capaz de neutralizar bases, pero los dos componentes no se neutralizan entre sí.

- Por tanto, son capaces de "amortiguar" la adición de pequeñas cantidades de ácidos o bases sin que cambie apreciablemente el pH.

Disoluciones reguladoras

AH / MA

$$AH + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$$

$$MA \longrightarrow M^+ + A^-$$

$$A^- + H_3O^+ \rightleftharpoons AH + H_2O$$

BOH / BM

$$BOH + H^+ \rightleftharpoons B^+ + H_2O$$

$$BM \longrightarrow B^+ + M^-$$

$$B^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH$$

Disoluciones reguladoras

Ácido débil y su sal

- ***Ejemplo:*** disolución de CH_3COOH y CH_3COONa de igual concentración:

$$NaAc \longrightarrow Na^+ + Ac^-$$

$$AcH + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+$$

$$K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[AcH]} = [H_3O^+] \rightarrow pH = pK_a = -\log(1.8 \cdot 10^{-5}) = 4.74$$

- Si se añade una pequeña cantidad de **ácido**, es neutralizado por la base: $Ac^- + H_3O^+ \rightleftharpoons AcH + H_2O$

  La cantidad de AcH aumenta ligeramente y la de Ac^- disminuye ligeramente → la $[H_3O^+]$ apenas se modifica → el pH apenas varía.

- Si se añade una pequeña cantidad de **base**, es neutralizada por el ácido: $AcH + OH^- \rightleftharpoons Ac^- + H_2O$

  La cantidad de Ac^- aumenta ligeramente y la de AcH disminuye ligeramente → la $[H_3O^+]$ apenas se modifica → el pH apenas varía.

Disoluciones reguladoras

- ***pH de una disolución reguladora ácido débil y su sal*:**

$$MA \longrightarrow M^+ + A^-$$

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

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

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$$

Ecuación de Henderson-Hasselbalch

- Si se cumple: $0.10 < \frac{[A^-]_{inic}}{[AH]_{inic}} < 10$ y $[A^-]_{inic}, [AH]_{inic} > 100\ K_a$

Se puede utilizar la siguiente expresión: $$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]_{inic}}{[AH]_{inic}}$$

En estas condiciones, al añadir pequeñas cantidades de ácido o base se mantiene el pH en 2 unidades en torno al pH de la disolución reguladora antes de la adición.

Disoluciones reguladoras

Base débil y su sal

- De forma análoga, se obtiene la expresión del pH de una disolución reguladora formada por una base débil y una sal de su ácido conjugado:

$$BOH + H^+ \rightleftharpoons B^+ + H_2O$$

$$BM \longrightarrow B^+ + M^-$$

$$B^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[B^+]_{inic}}{[BOH]_{inic}}$$

Disoluciones reguladoras

Ecuación de Henderson-Hasselbalch

- **Ácido débil y su sal:**

$$pH = pK_a + \log \frac{[sal]_{inicial}}{[ácido]_{inicial}}$$

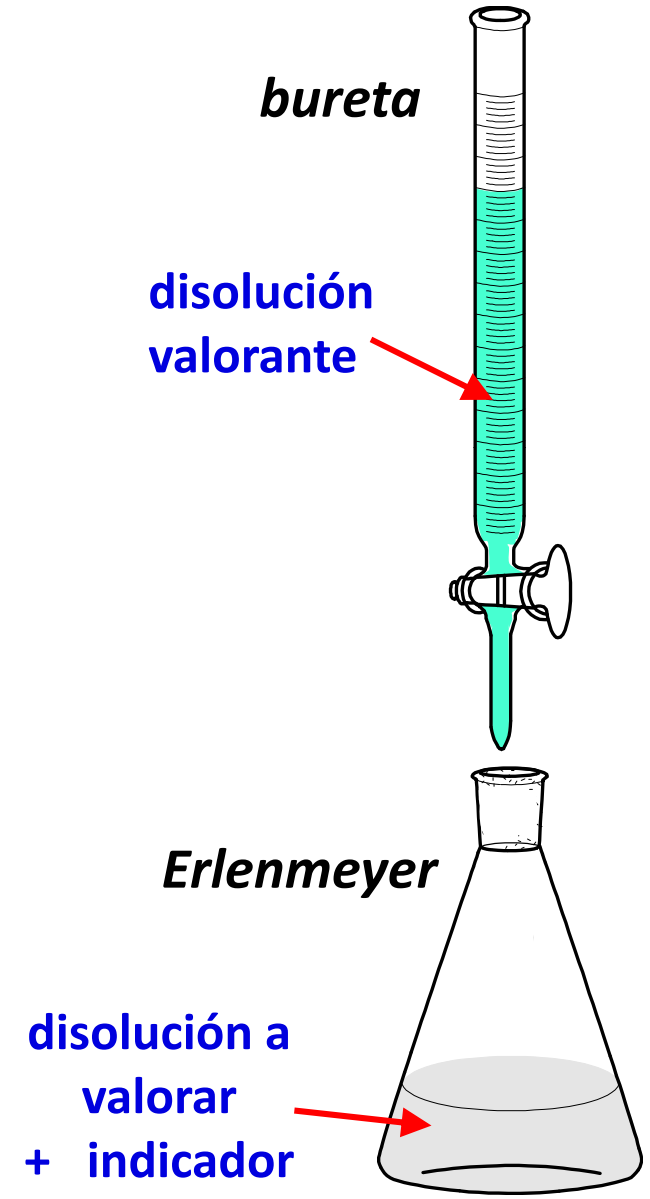
- **Base débil y su sal:**

$$pOH = pK_b + \log \frac{[sal]_{inicial}}{[base]_{inicial}}$$

Valoración ácido-base

- Se hace reaccionar una cantidad de base (o ácido) de concentración conocida, ***agente valorante***, con una disolución de ácido (o base) de concentración desconocida, ***disolución valorada***.

- La determinación del volumen de disolución valorante consumida en la reacción permite conocer la concentración de la disolución valorada. La reacción de valoración ácido-base es una reacción de ***neutralización***.



Valoración ácido-base

- *Ejemplo:*

$$HCl\ (ac) + NaOH\ (ac) \longrightarrow Na^+\ (ac) + Cl^-\ (ac) + H_2O\ (l)$$

$$\begin{cases} HCl\ (ac) \longrightarrow H^+\ (ac) + Cl^-\ (ac) \\ NaOH\ (ac) \longrightarrow Na^+\ (ac) + OH^-\ (ac) \\ H^+\ (ac) + OH^-\ (ac) \rightleftharpoons H_2O\ (l) \end{cases}$$

- **Valoración:** si conocemos la [NaOH], podemos utilizar esta reacción para obtener la [HCl] y viceversa, ya que en el ***punto de equivalencia*** el número de moles de ácido que han reaccionado es igual al número de moles de base añadida:

$$\text{moles HCl} = \text{moles NaOH}$$

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

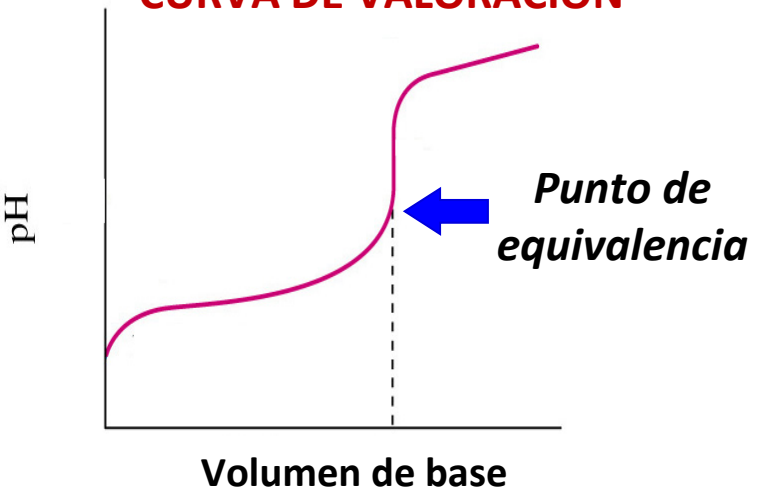
Valoración ácido-base

INDICADORES

- ¿Cómo sabemos cuándo han reaccionado NaOH y HCl en cantidades estequiométricas (punto de equivalencia)?
  - En el caso de ***ácidos y bases fuertes***, esto habrá ocurrido cuando el pH de la disolución sea 7.
  - En el caso de ***ácidos y bases débiles***, el pH en el punto de equivalencia depende del pK_a y pK_b, respectivamente.

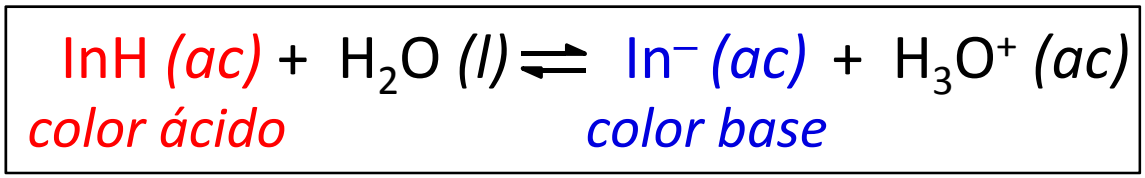
- Podemos seguir la evolución del pH de la disolución mediante un ***pH-metro*** o bien mediante un ***indicador***: sustancia cuyo color depende del pH de la disolución.

CURVA DE VALORACIÓN



Valoración ácido-base

- Los indicadores generalmente son ácidos débiles coloreados cuya forma básica tiene un color diferente a la forma ácida:



$$K_a = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[InH]}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[InH]}{[In^-]} \longrightarrow pH = pK_a - \log \frac{[InH]}{[In^-]}$$

$[H_3O^+] << K_a$	$[InH] << [In^-]$	***color base***	$pH > pK_a$
$[H_3O^+] = K_a$	$[InH] = [In^-]$	***zona de viraje***	$pH = pK_a$
$[H_3O^+] >> K_a$	$[InH] >> [In^-]$	***color ácido***	$pH < pK_a$

Valoración ácido-base

$$InH\ (ac) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons In^-\ (ac) + H_3O^+\ (ac)$$

$$pH = pK_a - \log\frac{[InH]}{[In^-]}$$

$$\frac{[InH]}{[In^-]} \leq 0.1 \rightarrow pH \geq pK_a + 1 \quad \textit{color base}$$

$$\frac{[InH]}{[In^-]} = 1 \rightarrow pH = pK_a \quad \textit{color intermedio}$$

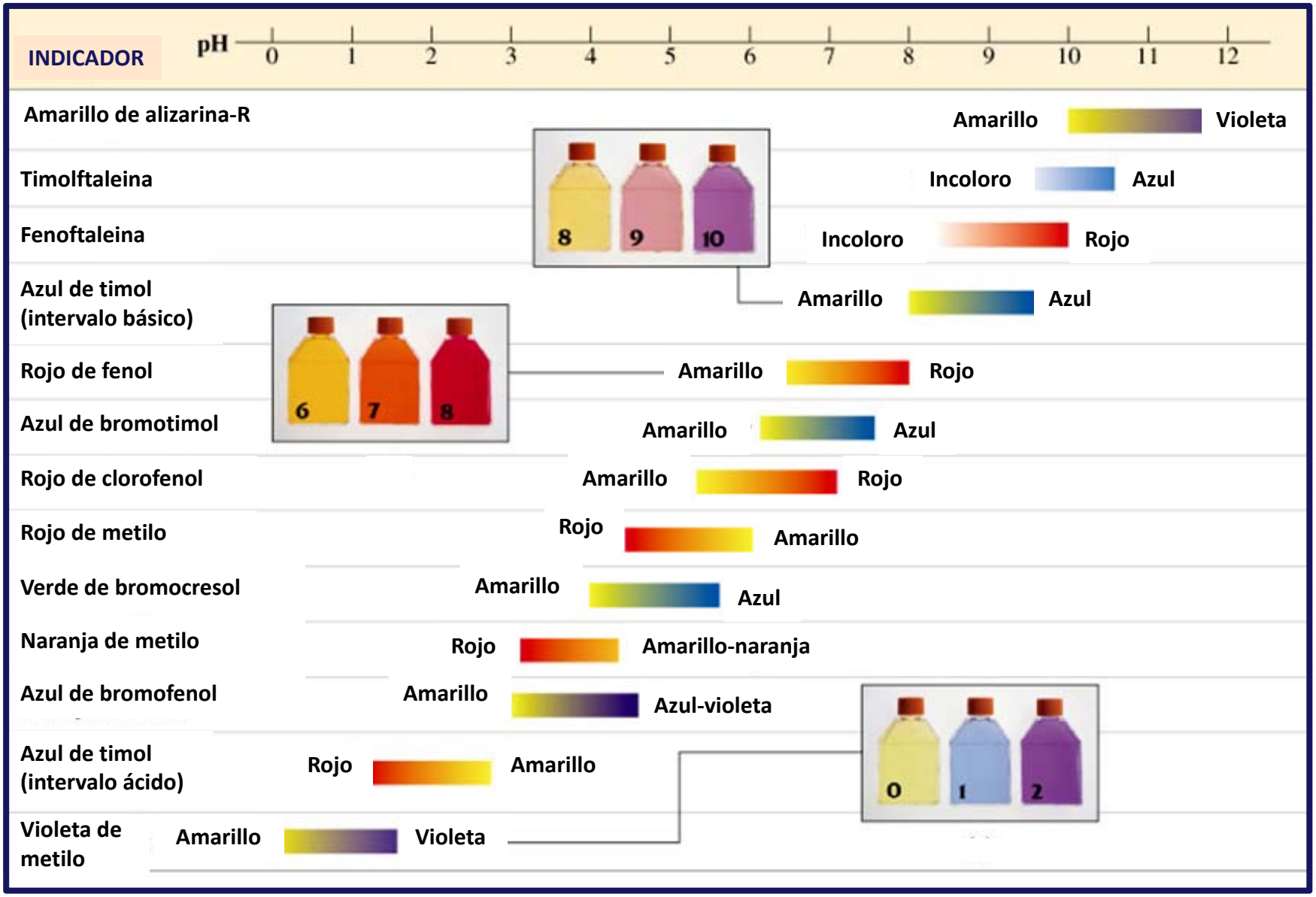
$$\frac{[InH]}{[In^-]} \geq 10 \rightarrow pH \leq pK_a - 1 \quad \textit{color ácido}$$

$$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

Intervalo de viraje

(2 unidades de pH)

Valoración ácido-base



Valoración ácido-base

Punto de equivalencia y punto final

- ***Punto de equivalencia de una valoración:*** es el punto en que ambos reactivos reaccionan en cantidades estequiométricas exactas.

- ***Punto final de una valoración:*** es el punto final de la valoración, que se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad de la disolución, generalmente un cambio de color debido al indicador añadido a la disolución o bien un cambio brusco de pH medido con un pH-metro.

- El indicador se elige de tal forma que el punto final coincida (o sea muy cercano) al punto de equivalencia.

Valoración ácido-base

Valoración ácido fuerte – base fuerte

- ***Pasos a seguir:***

1) Añadir a la disolución a valorar (ácido o base fuerte de concentración desconocida) el indicador adecuado o utilizar un pH-metro.
2) Añadir, gota a gota, la base o el ácido de concentración conocida para valorar el ácido o la base, respectivamente.
3) Mientras, agitar continuamente (a mano o con agitador magnético).
4) Una vez alcanzado el punto final de la valoración, anotar la cantidad de base/ácido añadido.
5) Con la ecuación estequiométrica analizamos la relación entre el número de moles de base/ácido añadido y la del problema.

Valoración ácido-base

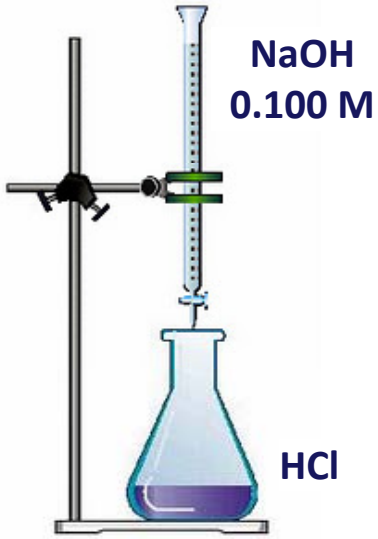
- ***Ejemplo:*** en la valoración de 25.0 mL de HCl con NaOH 0.100 M, se han gastado 25.0 mL de NaOH para alcanzar el punto final.
  - *Reacción de neutralización:*

$$HCl\ (ac) + NaOH\ (ac) \rightarrow Na^+\ (ac) + Cl^-\ (ac) + H_2O\ (l)$$

$$\text{moles HCl} = \text{moles NaOH}$$

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

$$M_{HCl} = \frac{M_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl}} = \frac{0.100 \cdot 25.0}{25.0} = 0.100\ \text{M}$$



Valoración ácido-base

❶ **pH inicial** (antes de comenzar la valoración):

$$HCl\ (ac) \longrightarrow H^+\ (ac) + Cl^-\ (ac)$$

0.100 M → 0.100 M 0.100 M

$$pH = -\log[H^+] = -\log 0.100 = \mathbf{1.0}$$

❷ **pH después de añadir 24.0 mL de NaOH:**

moles de OH^- añadidos = $0.100 \times 24.0 \cdot 10^{-3} = 2.4 \cdot 10^{-3}$ mol

moles de H^+ restantes = $0.100 \times 25.0 \cdot 10^{-3} - 2.4 \cdot 10^{-3} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol

$$[H^+] = \frac{\text{moles } H^+}{V_{total}} = \frac{1.0 \cdot 10^{-4}}{(25.0+24.0) \cdot 10^{-3}} = 2.04 \cdot 10^{-3}\ \text{M} \longrightarrow pH = \mathbf{2.7}$$

❸ **pH después de añadir 25.0 mL de NaOH:**

moles de OH^- = moles de H^+ → pH = **7.0**

Valoración ácido-base

❹ **pH después de añadir 26.0 mL de NaOH:**

moles de OH^- añadidos = $0.100 \times 26.0 \cdot 10^{-3} = 2.6 \cdot 10^{-3}$ mol

moles de OH^- restantes = $2.6 \cdot 10^{-3} - 0.100 \times 25.0 \cdot 10^{-3} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol

$$[OH^-] = \frac{\text{moles } OH^-}{V_{total}} = \frac{1.0 \cdot 10^{-4}}{(26.0+25.0) \cdot 10^{-3}} = 1.96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$\rightarrow$ pOH = 2.7 $\rightarrow$ pH = **11.3**

❺ **pH después de añadir 50.0 mL de NaOH:**

$$NaOH\ (ac) \rightarrow Na^+\ (ac) + OH^-\ (ac)$$

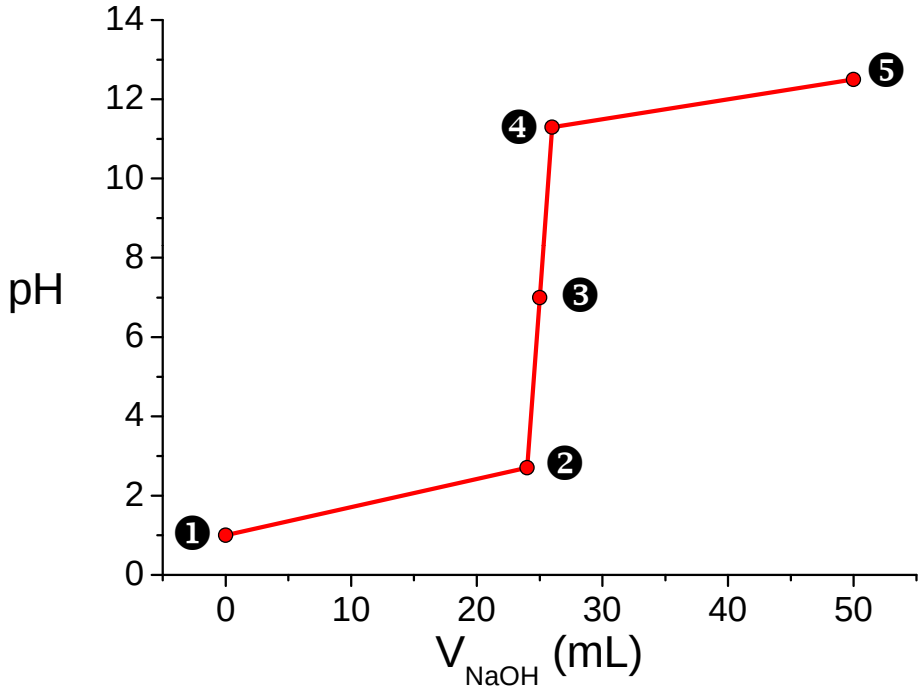
moles OH^- restantes = $0.100 \times 50.0 \cdot 10^{-3} - 0.100 \times 25.0 \cdot 10^{-3} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol

$$[OH^-] = \frac{\text{moles } OH^-}{V_{total}} = \frac{2.5 \cdot 10^{-3}}{(50.0+25.0) \cdot 10^{-3}} = 3.33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$\rightarrow$ pOH = 1.5 $\rightarrow$ pH = **12.5**

Valoración ácido-base

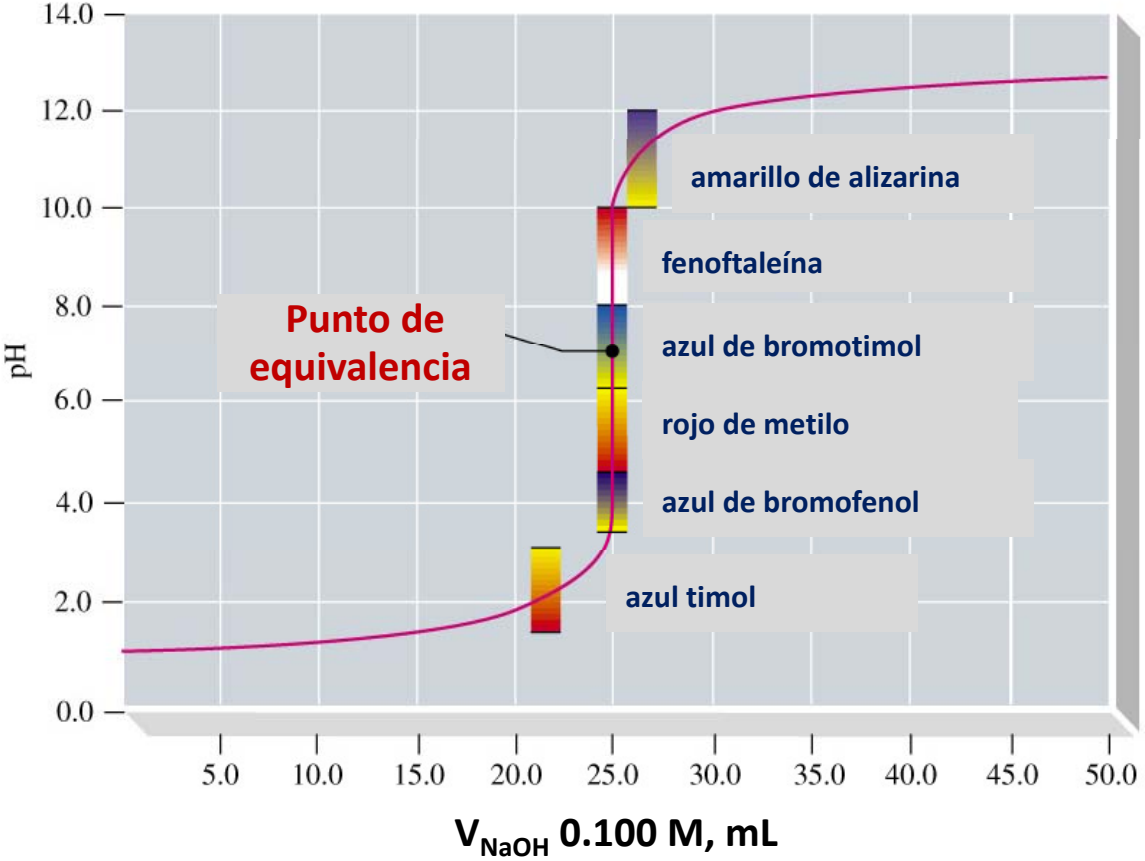
- ***Curva de valoración:*** variación de pH a medida que hemos añadido la base:



- En las valoraciones ácido fuerte – base fuerte, el pH en el punto de equivalencia es 7.
- Los cambios de pH son bruscos y tienen lugar principalmente en el entorno del punto de equivalencia.

Valoración ácido-base

- Selección del indicador:

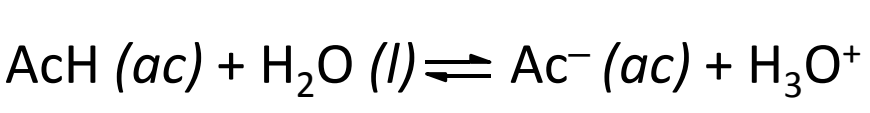


- Para detectar el punto de equivalencia por adición de un indicador, el intervalo de viraje de éste debe coincidir con el salto de pH que se produce al alcanzar el punto de equivalencia.

Valoración ácido-base

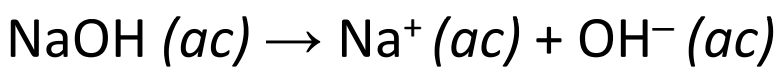
Valoración ácido débil – base fuerte

- ***Ejemplo:*** para valorar 25.0 mL de ácido acético con NaOH 0.100 M, se han utilizado 25.0 mL de NaOH:

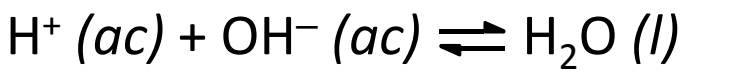


$$AcH\ (ac) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons Ac^-\ (ac) + H_3O^+\ (ac)$$

$$K_a = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[AcH]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

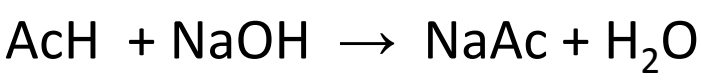


$$NaOH\ (ac) \rightarrow Na^+\ (ac) + OH^-\ (ac)$$



$$H^+\ (ac) + OH^-\ (ac) \rightleftharpoons H_2O\ (l)$$

- *Reacción de neutralización:*



$$AcH + NaOH \rightarrow NaAc + H_2O$$

- *Punto de equivalencia:*

$$\text{moles } H^+ = \text{moles } OH^-$$

$$M_{AcH} = \frac{M_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{AcH}} = \frac{0.100 \cdot 25.0}{25.0} = 0.100\ \text{M}$$

Valoración ácido-base

❶ **pH inicial** (antes de comenzar la valoración):

$$AcH\ (ac) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons Ac^-\ (ac) + H_3O^+\ (ac) \qquad K_a = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[AcH]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

0.100 M x x

$$K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0.100} \rightarrow x = [H_3O^+] = 1.34 \cdot 10^{-3}\ M \rightarrow pH = \mathbf{2.9}$$

❷ **pH en el punto de equivalencia:**

- Disolución de la sal formada: 50 mL de NaAc

$$AcH + NaOH \rightarrow NaAc + H_2O$$

moles NaAc = moles NaOH añadidos = $0.100 \times 25.0 \cdot 10^{-3} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol

$[NaAc] = 2.5 \cdot 10^{-3} / 50 \cdot 10^{-3} = 0.05$ M

- Hidrólisis de la sal:

$$\underset{0.05\ M}{NaAc} \rightarrow \underset{0.05\ M}{Na^+} + \underset{0.05\ M}{Ac^-}$$

Valoración ácido-base

- Equilibrio de disociación del ácido:

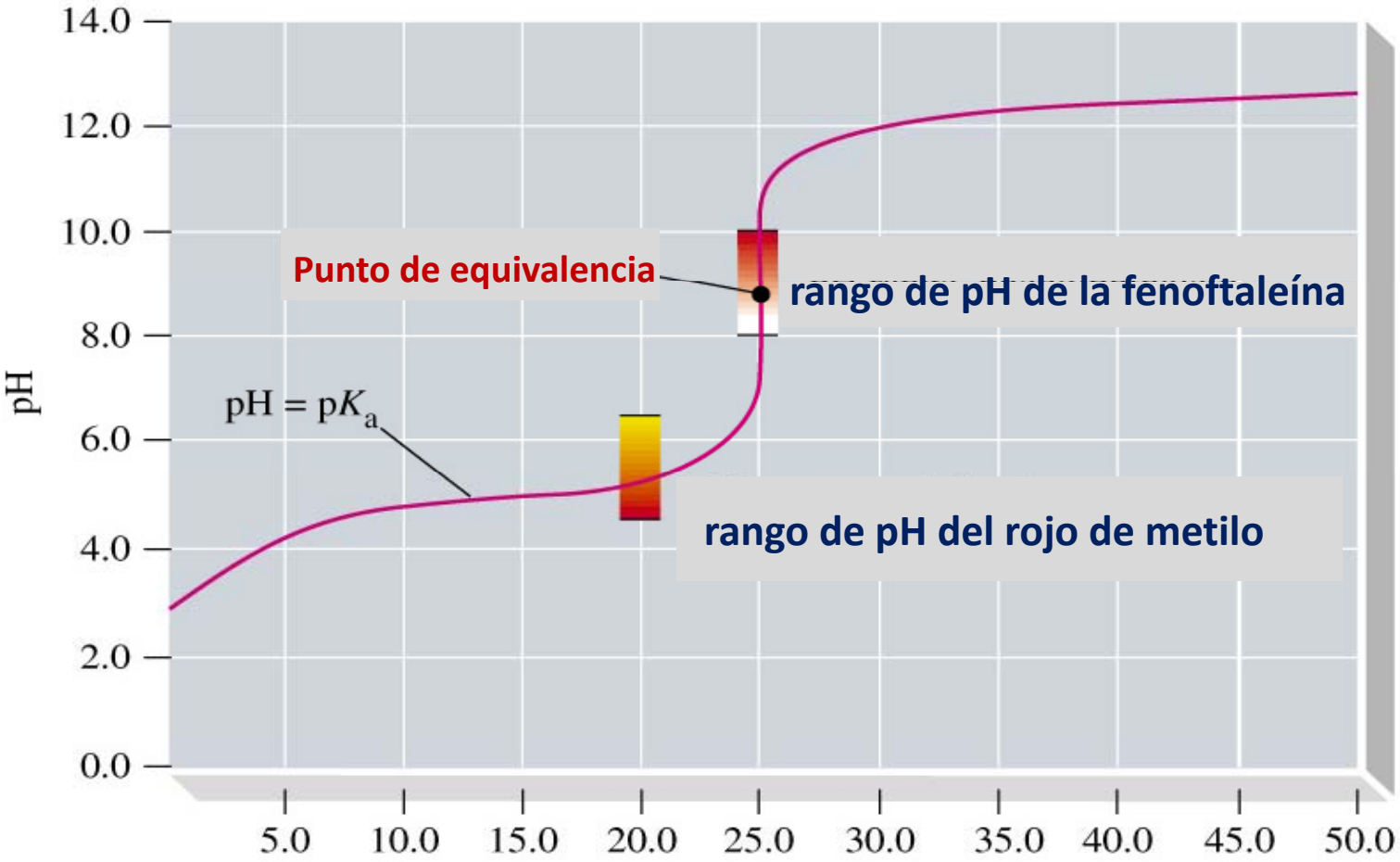
$$\underset{0.05\ M}{Ac^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{AcH} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = \frac{[AcH][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{x^2}{0.05} \rightarrow x = [OH^-] = 5.27 \cdot 10^{-6}\ M$$

$\rightarrow$ pOH = 5.3 $\rightarrow$ pH = **8.7**

Valoración ácido-base

- ***Curva de valoración:***



Valoración ácido-base

Valoración ácidos polipróticos

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

- *Ejemplo:*

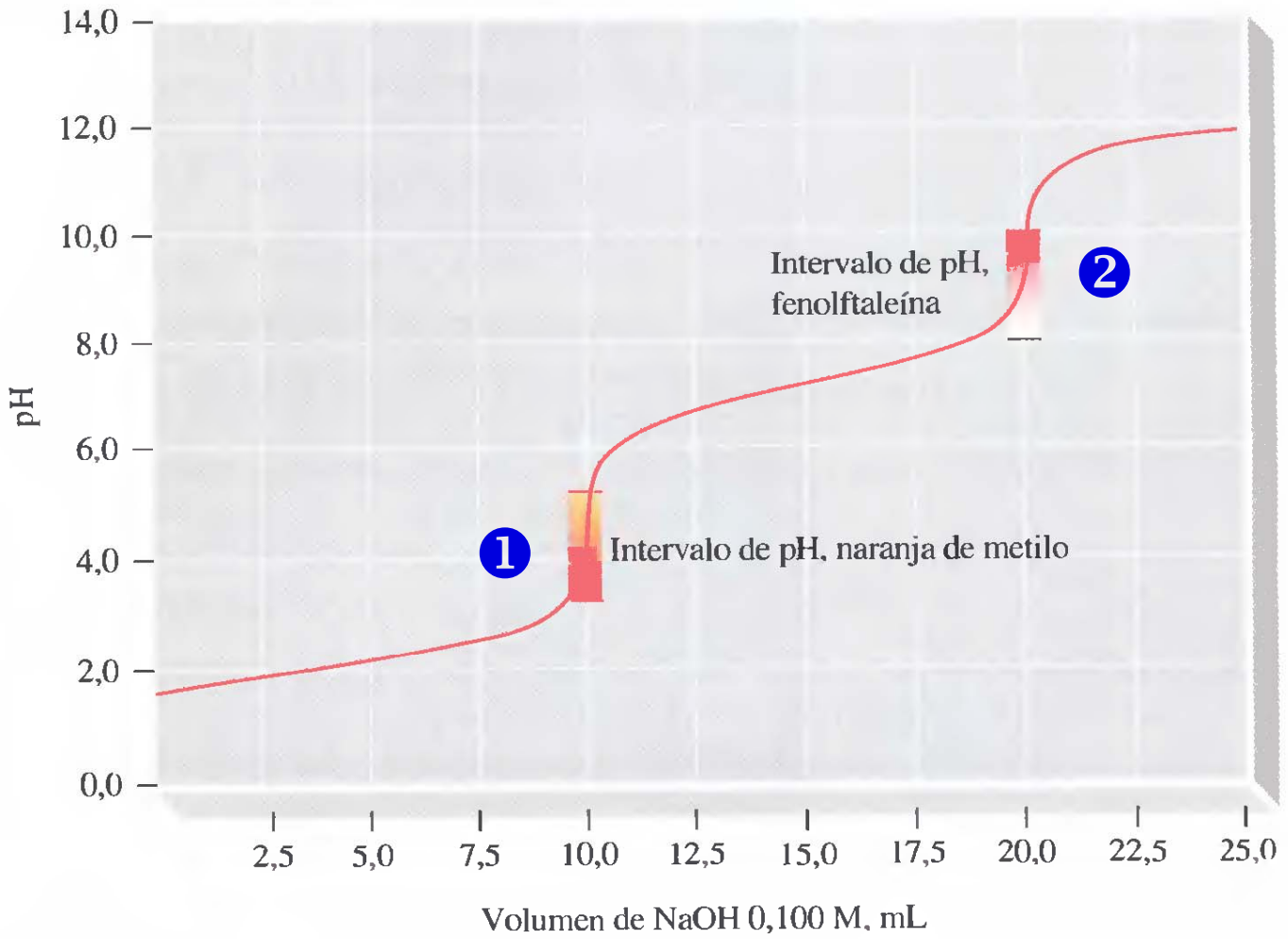
❶ $H_3PO_4 + NaOH \rightleftharpoons NaH_2PO_4 + H_2O$

❷ $NaH_2PO_4 + NaOH \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + H_2O$

❸ $Na_2HPO_4 + NaOH \rightleftharpoons Na_3PO_4 + H_2O$

Valoración ácido-base

- ***Curva de valoración:***



Valoración ácido-base

Programa interactivo:

http://quim.iqi.etsii.upm.es/didacticaquimica/audiovisuales/valoracion.html