

Tema 6: Equilibrio en disolución acuosa.

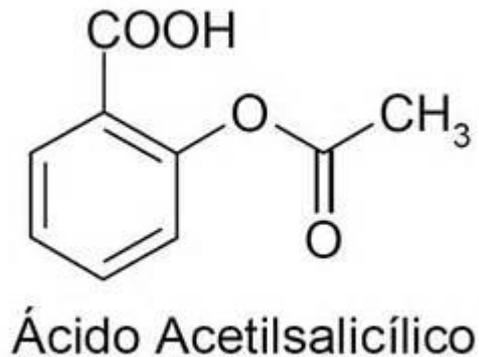
Reacciones ácido-base

- 6.1 Introducción
- 6.2 Ácidos y bases de Arrhenius y Brønsted.
- 6.3 Autoionización y producto iónico del agua
- 6.4 Definición de pH y pOH
- 6.5 Fuerza relativa de ácidos y bases
 - 6.5.1 Estructura molecular y fuerza de los ácidos
 - 6.5.2 Constantes de ionización: K_a y K_b
 - 6.5.3 Grado de disociación
- 6.6 Ácidos dipróticos y polipróticos
- 6.7 Hidrólisis de sales. Sales metálicas.
- 6.8 Efecto del ion común y disoluciones reguladoras
- 6.9 Valoraciones ácido-base
- 6.10 Indicadores ácido-base
- 6.11 Ácidos y bases de Lewis



Introducción

Ácidos y bases son sustancias muy extendidas en nuestra vida y en muchas ocasiones son sustancias de uso común. El vinagre, el limón, el sulfuro de hidrógeno (HCl_{aq}), son algunos de los ácidos de uso corriente. Por otro lado, el bicarbonato de sodio, el amoníaco, o la sosa cáustica (NaOH) son bases ampliamente utilizadas. Incluso, existen indicadores ácido-base naturales, como la col lombarda, cuyo jugo adquiere un color rojo en medio ácido, mientras que este es azul con la adición de bicarbonato de sodio (un efecto similar al tornasol).

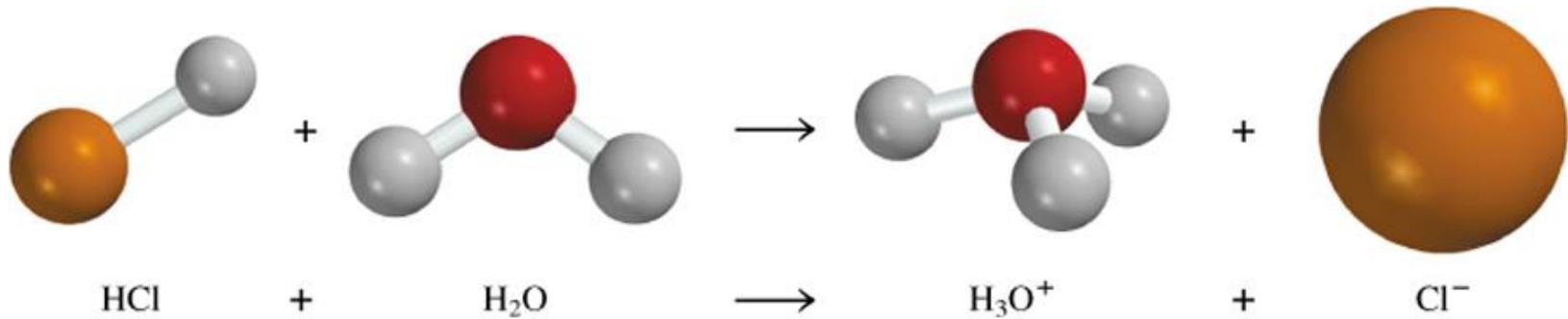


Arrhenius fue galardonado con el premio Nobel de química en 1903 por su **teoría de la disociación electrolítica**, agrupando las sustancias en tres grandes grupos:

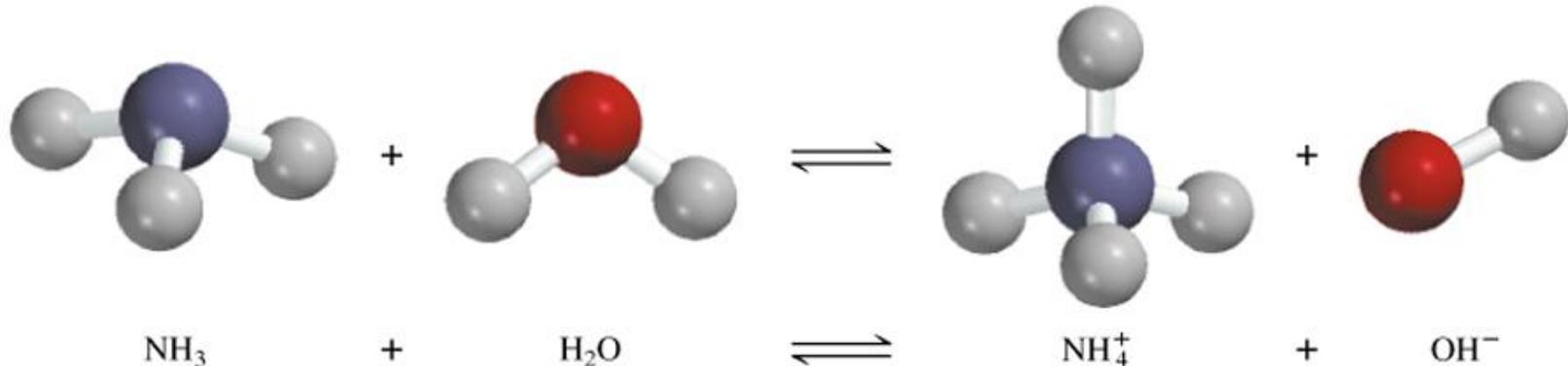
- Ácidos
- Bases
- Sales

Revisión teoría de Arrhenius

Ácido de Arrhenius



Base de Arrhenius



Arrhenius, en el siglo XIX, definió un ácido como una sustancia que, en agua, da H^+ ; Una base, por el contrario, sería la que, en agua, da grupos OH^- .

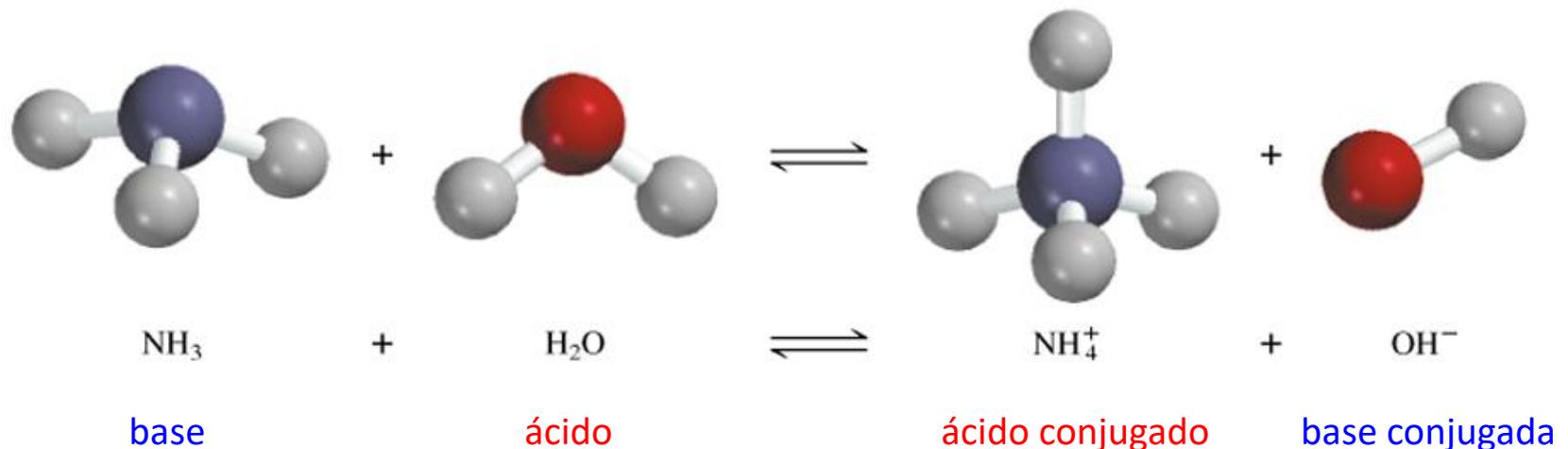
Teoría de Brønsted

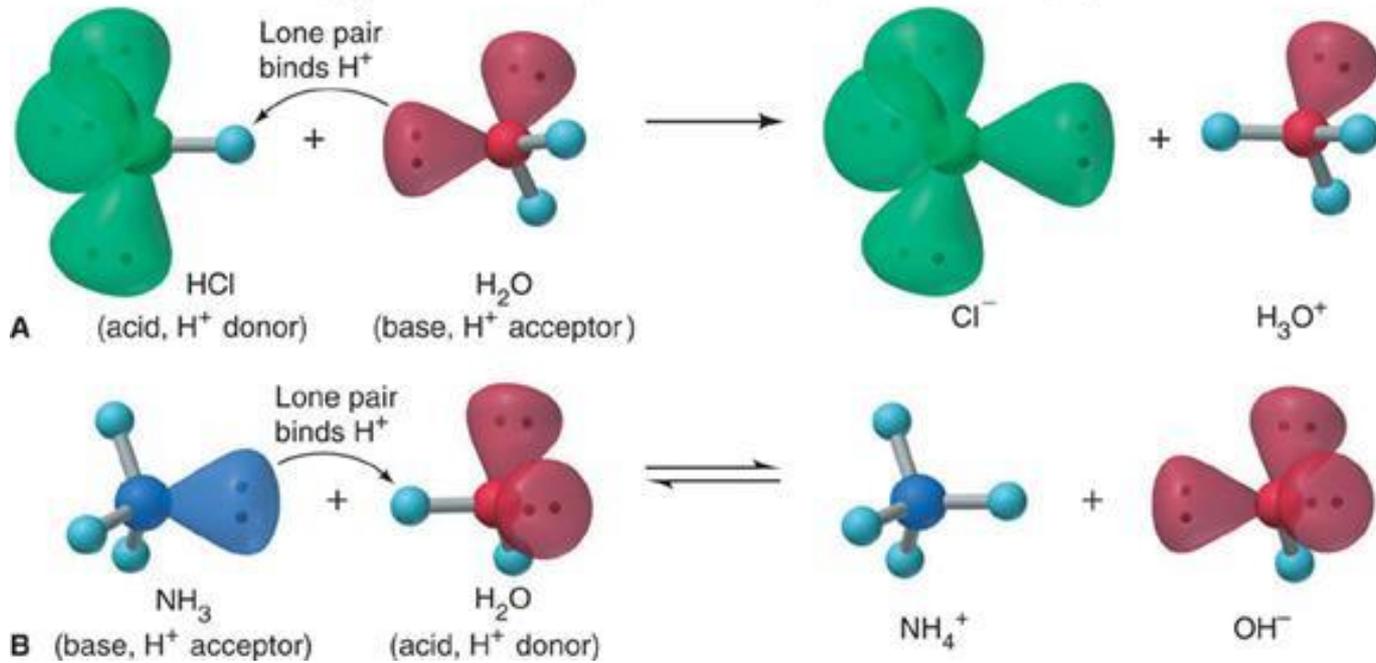
La teoría de Arrhenius es algo limitada en cuanto a su definición. Además, solo tiene validez cuando el disolvente es agua.

Brønsted y Lowry, por separado, plantearon en los años veinte una nueva definición, algo más amplia:

- Un **ácido** de Brønsted es una especie que dona protones a otra sustancia
- Una **base** de Brønsted es una especie que acepta protones de un ácido

De ahí se puede establecer que todo ácido y base tiene una base y un ácido conjugados, respectivamente.





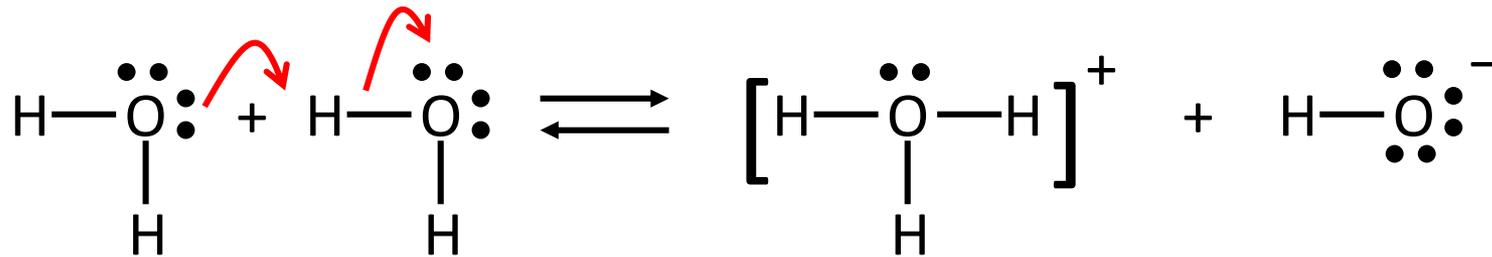
Energía de disociación

vs.

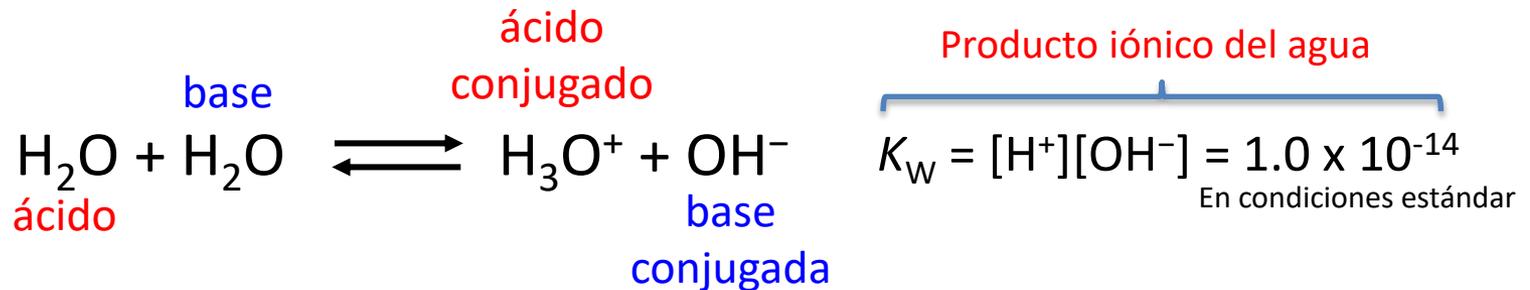
energía de hidratación

Autoionización y producto iónico del agua

El agua puede reaccionar consigo misma en un proceso ácido base para dar protones e hidróxidos simultáneamente.



Que se puede interpretar según la teoría de Brønsted como:



Definición de pH y pOH

Sample	pH Value
Gastric juice in the stomach	1.0–2.0
Lemon juice	2.4
Vinegar	3.0
Grapefruit juice	3.2
Orange juice	3.5
Urine	4.8–7.5
Water exposed to air*	5.5
Saliva	6.4–6.9
Milk	6.5
Pure water	7.0
Blood	7.35–7.45
Tears	7.4
Milk of magnesia	10.6
Household ammonia	11.5

* Water exposed to air for a long period of time absorbs atmospheric CO_2 to form carbonic acid, H_2CO_3 .

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

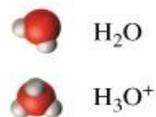
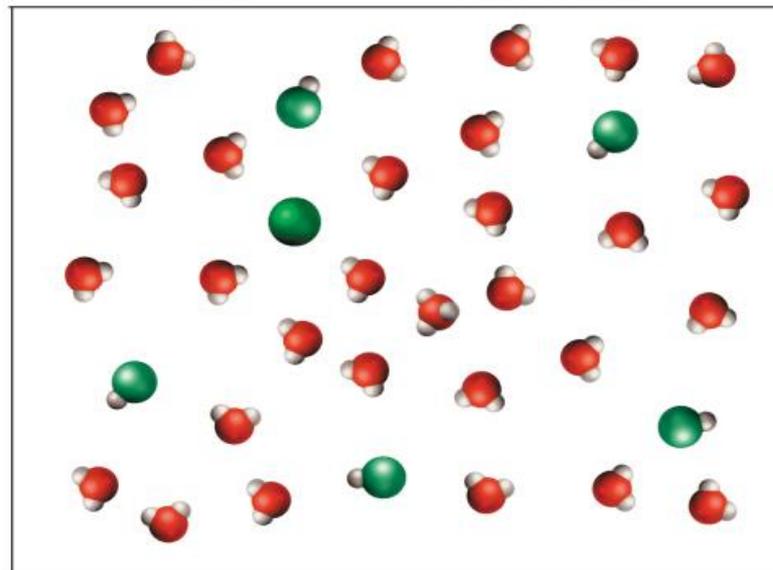
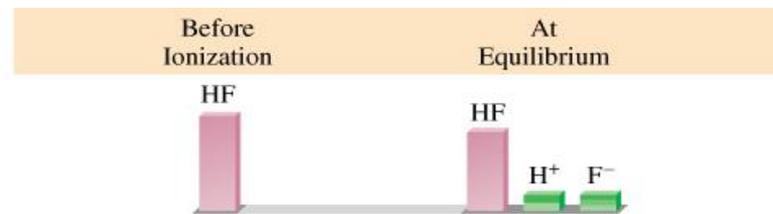
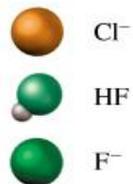
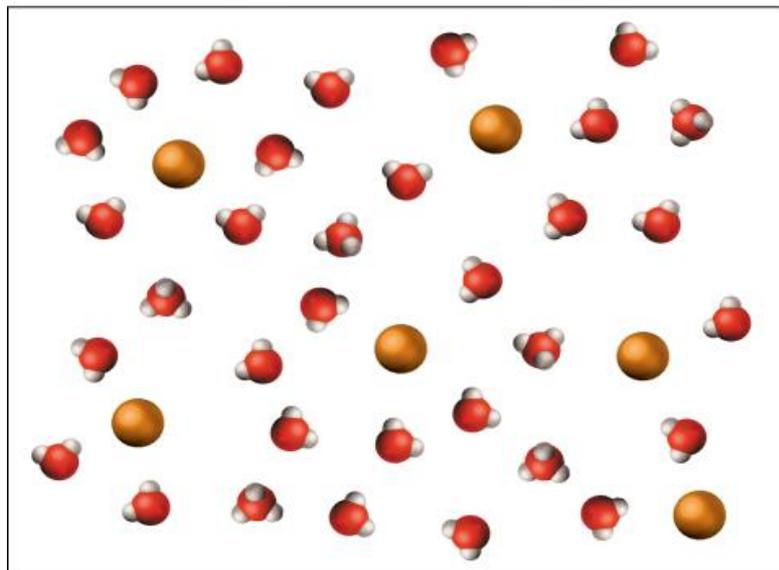
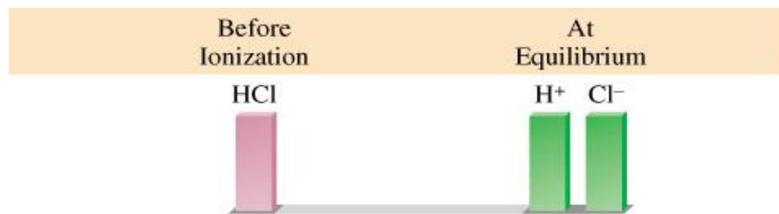
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$-\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14.00$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

Ácidos fuertes y ácidos débiles



La fuerza de los ácidos (y las bases) está determinada por su **capacidad para disociarse en iones** en disolución acuosa. Se dice que un ácido es fuerte si está totalmente disociado (como les sucede a los ácidos minerales), y débil si la disociación es parcial, esto es, depende de una constante de equilibrio. Esto último le sucede a la mayoría de los ácidos. Ejemplo de esto son el HF, el CH₃COOH, el HNO₂, el catión NH₄⁺

Fuerzas relativas de pares conjugados ácido-base

	Acid	Base	
Strongest acids ↓ Weakest acids	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Weakest bases ↑ Strongest bases
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HI	I ⁻	
	HBr	Br ⁻	
	HCl	Cl ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
	HNO ₂	NO ₂ ⁻	
	HF	F ⁻	
	HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	Al(H ₂ O) ₅ OH ²⁺	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	HClO	ClO ⁻	
	HBrO	BrO ⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
	HCN	CN ⁻	
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻		
H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻		
HS ⁻	S ²⁻		
H ₂ O	OH ⁻		

Con respecto a los pares conjugados ácido-base, precisamente por lo que significa el equilibrio en el que están involucrados, cuando un ácido es fuerte, su base conjugada es débil, y viceversa.



Efectivamente, si la reacción anterior se da en toda su extensión, significa que el anión Cl⁻ no es tan fuerte como base como para captar un protón del medio y recombinarse formando HCl.

Cálculo de pH en ácidos y bases fuertes

Los ácidos fuertes se consideran totalmente disociados, por el que el número de moles de protones en esos casos coinciden con la concentración de ácido inicial.

Ejemplo. Determine el pH de una disolución 1 M en ácido clorhídrico.



$$[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = 1 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 0$$

Lo mismo aplica para bases fuertes.

Ejemplo. Determine el pH de una disolución 0,001 M en hidróxido de sodio.

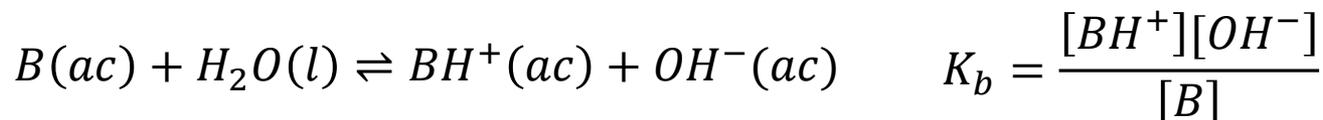
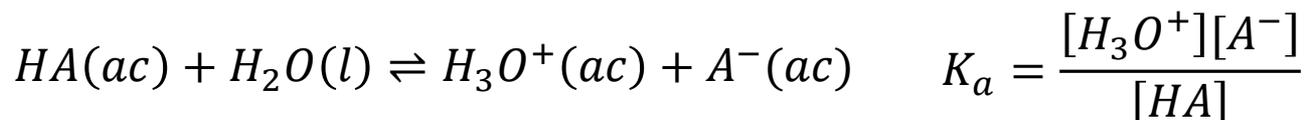


$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 0,001 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log[\text{OH}^-] = 14 - 3 = 11$$

Constantes de acidez y basicidad

Los ácidos y bases débiles vienen caracterizados por su constante de equilibrio, respectivamente K_a y K_b , que siempre se escribe en el sentido de la disociación, por lo que el valor de estas dan una idea del grado de disociación: a mayor valor de K , mayor disociación. Estas constantes se tabulan siempre en disolución acuosa y a 25 °C, de forma que sus valores puedan ser comparables entre sí.



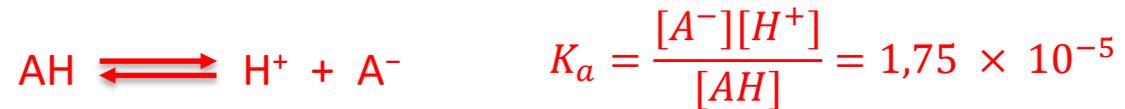
Por lo general podemos calcular el pH de una disolución en equilibrio a partir de la concentración inicial de un ácido o una base y del valor de su constante de ionización, o bien, conociendo el pH y la concentración inicial, podemos determinar la constante.

Existe una relación entre la constante de un ácido **y su base conjugada** o la de una base **y su ácido conjugado**: $K_w = K_a \cdot K_b$
Por tanto, es evidente que cuanto más fuerte es el ácido (mayor es su K_a), más débil será la base conjugada, y viceversa.

Cálculo de pH en ácidos y bases débiles

La concentración de protones de un ácido débil no es igual a la concentración de ácido inicial, sino que está sujeta a su constante de equilibrio. Para el ácido acético, a 20 °C, $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

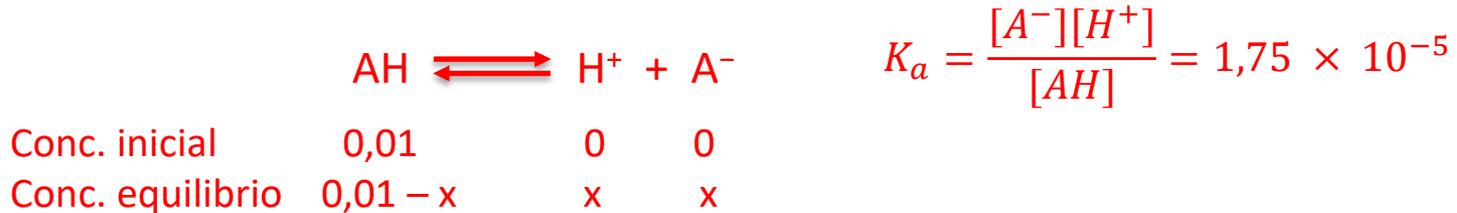
Ejemplo. Determine el pH de una disolución 0,01 M en ácido acético.



Cálculo de pH en ácidos y bases débiles

La concentración de protones de un ácido débil no es igual a la concentración de ácido inicial, sino que está sujeta a su constante de equilibrio. Para el ácido acético, a 20 °C, $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

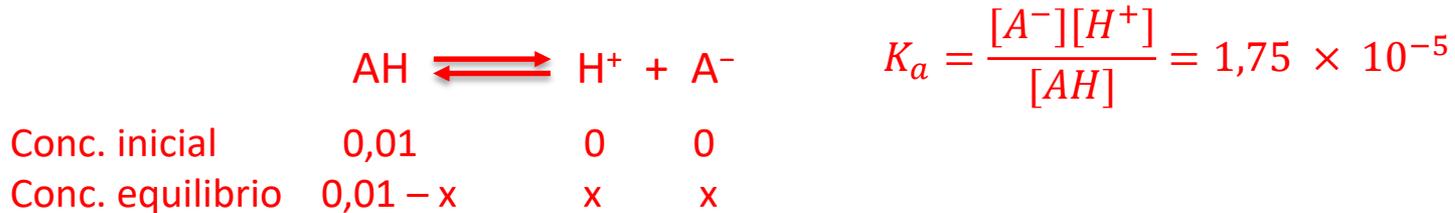
Ejemplo. Determine el pH de una disolución 0,01 M en ácido acético.



Cálculo de pH en ácidos y bases débiles

La concentración de protones de un ácido débil no es igual a la concentración de ácido inicial, sino que está sujeta a su constante de equilibrio. Para el ácido acético, a 20 °C, $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

Ejemplo. Determine el pH de una disolución 0,01 M en ácido acético.



$$K_a = \frac{x^2}{0,01 - x} = 1,75 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad x^2 + 1,75 \times 10^{-5}x - 1,75 \times 10^{-7} = 0$$

de donde

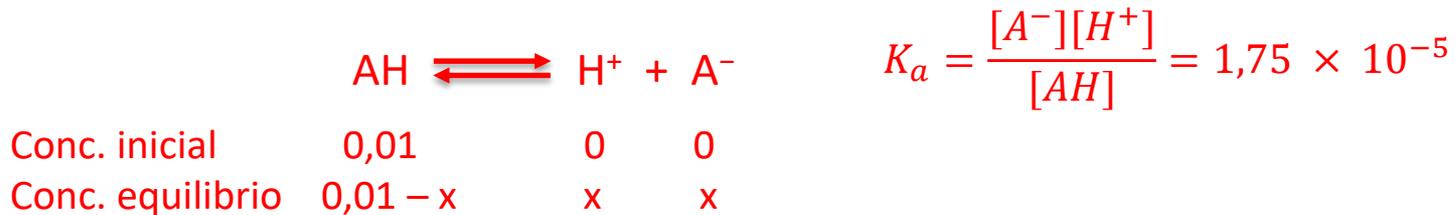
$$\begin{aligned} x_1 &= 4,1 \times 10^{-4} \\ x_2 &= -4,3 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Como solo la raíz positiva tiene sentido, concluimos que, como $x = [H^+]$, $pH = -\log(4,1 \times 10^{-4}) = 3,39$.

Cálculo de pH en ácidos y bases débiles

La concentración de protones de un ácido débil no es igual a la concentración de ácido inicial, sino que está sujeta a su constante de equilibrio. Para el ácido acético, a 20 °C, $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

Ejemplo. Determine el pH de una disolución 0,01 M en ácido acético.



$$K = \frac{x^2}{0,01 - x} = 1,75 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad x^2 + 1,75 \times 10^{-5}x - 1,75 \times 10^{-7} = 0$$

de donde $x_1 = 4,1 \times 10^{-4}$ Como solo la raíz positiva tiene sentido, concluimos que,
 $x_2 = -4,3 \times 10^{-4}$ como $x = [H^+]$, $pH = -\log(4,1 \times 10^{-4}) = 3,39$.

Si hubiéramos aproximado despreciando x frente a 0,01 en el denominador, x hubiera salido como la raíz cuadrada de $1,75 \times 10^{-7}$, esto es $4,2 \times 10^{-4}$ y, por tanto, el pH hubiera sido 3,38.

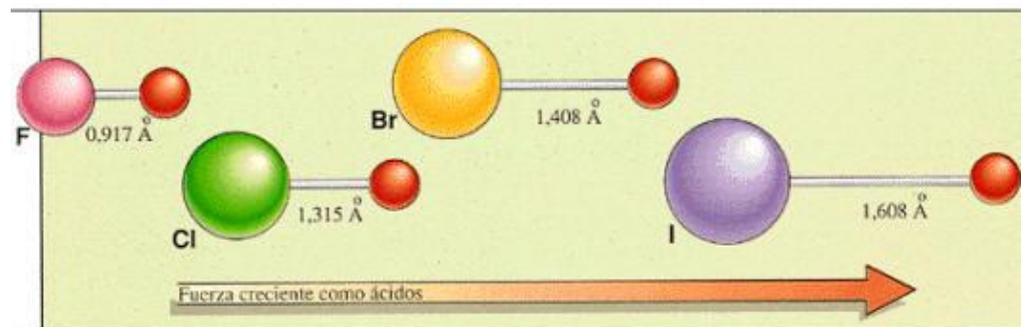
El mismo proceso se sigue para bases débiles.

Estructura molecular y fuerza de los ácidos

La fuerza de los ácidos depende principalmente del disolvente, de la temperatura y de su estructura molecular. En igualdad de condiciones su fortaleza está estrechamente relacionada con su estructura. Los factores fundamentales que afectan a su disociación son: a) la energía del enlace H–X (con X = oxígeno o halógeno, principalmente), y b) la polaridad del enlace.

1. Ácidos halogenhídricos (X = halógeno).

En este caso, ambos factores están en competencia ya que los enlaces más fuertes (con menos tendencia a la ionización) son también los más polares. En este caso, predomina la energía del enlace: a menor energía de enlace, mayor fuerza del ácido correspondiente.



Bond	Bond Energy (kJ/mol)	Acid Strength
H—F	568.2	weak
H—Cl	431.9	strong
H—Br	366.1	strong
H—I	298.3	strong

Estructura molecular y fuerza de los ácidos

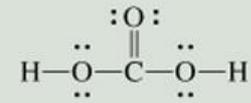
La fuerza de los ácidos depende principalmente del disolvente, de la temperatura y de su estructura molecular. En igualdad de condiciones su fortaleza está estrechamente relacionada con su estructura. Los factores fundamentales que afectan a su disociación son: a) la energía del enlace H–X (con X = oxígeno o halógeno, principalmente), y b) la polaridad del enlace.

2. Ácidos oxoácidos (X = oxígeno). Aquí no es tan importante la energía del enlace, ya que es similar en todos los casos (enlace O–H). Estos compuestos se caracterizan por tener uno o más enlaces Z–O–H, donde Z es un átomo central. Cuando Z se hace más electronegativo o está en un estado de oxidación alto, atrae más fuertemente a los electrones vecinos haciendo que el enlace Z–O sea más covalente y el enlace O–H más polar, con lo que se facilita la salida del protón haciendo que el ácido sea más fuerte.

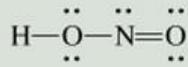
i) Si comparamos dos elementos con el mismo estado de oxidación y del mismo grupo, lo que manda es la electronegatividad: $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3$.

ii) Si tenemos el mismo elemento como átomo central pero con diferente estado de oxidación, será más fuerte el que tenga mayor estado de oxidación, es decir, el que tenga más átomos de oxígeno unidos a él: $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$. Aquí la razón es la mayor estabilización por resonancia del anión resultante.

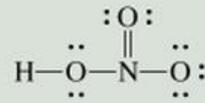
Estructura molecular y fuerza de los ácidos



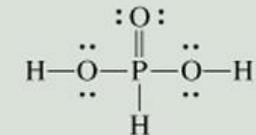
Carbonic acid



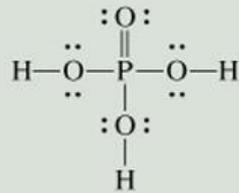
Nitrous acid



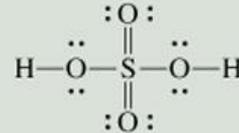
Nitric acid



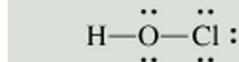
Phosphorous acid



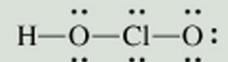
Phosphoric acid



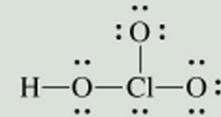
Sulfuric acid



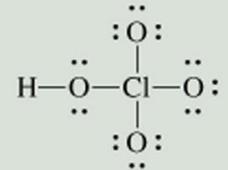
Hypochlorous acid (+1)



Chlorous acid (+3)



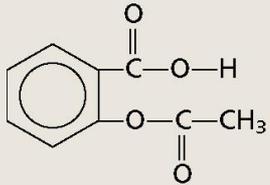
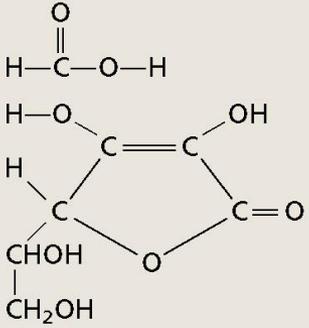
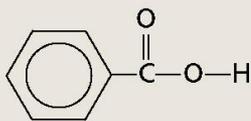
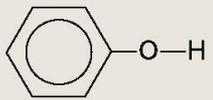
Chloric acid (+5)



Perchloric acid (+7)

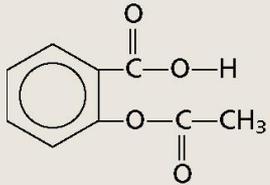
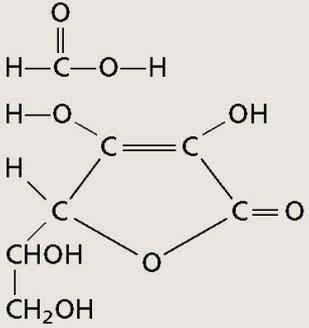
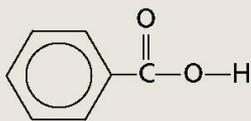
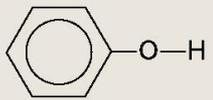
3. Ácidos carboxílicos (X = oxígeno). La fuerza de los ácidos carboxílicos orgánicos (R-COOH) depende de la naturaleza de R. La presencia de elementos electronegativos en posiciones adyacentes al grupo carboxílico, desplaza la densidad electrónica del grupo carboxilato hacia el grupo R, lo que hace al grupo O-H más polar y facilita su ionización. También la estabilización de los aniones resultantes por una deslocalización de la carga facilita la disociación.

Ácidos débiles

Name of Acid	Formula	Structure	K_a	Conjugate Base	K_b
Hydrofluoric acid	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F^-	1.4×10^{-11}
Nitrous acid	HNO_2	O=N—O—H	4.5×10^{-4}	NO_2^-	2.2×10^{-11}
Acetylsalicylic acid (aspirin)	$C_9H_8O_4$		3.0×10^{-4}	$C_9H_7O_4^-$	3.3×10^{-11}
Formic acid	HCOOH	H—C(=O)—O—H	1.7×10^{-4}	$HCOO^-$	5.9×10^{-11}
Ascorbic acid*	$C_6H_8O_6$		8.0×10^{-5}	$C_6H_7O_6^-$	1.3×10^{-10}
Benzoic acid	C_6H_5COOH		6.5×10^{-5}	$C_6H_5COO^-$	1.5×10^{-10}
Acetic acid	CH_3COOH	$CH_3-C(=O)-O-H$	1.8×10^{-5}	CH_3COO^-	5.6×10^{-10}
Hydrocyanic acid	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN^-	2.0×10^{-5}
Phenol	C_6H_5OH		1.3×10^{-10}	$C_6H_5O^-$	7.7×10^{-5}

* For ascorbic acid it is the upper left hydroxyl group that is associated with this ionization constant.

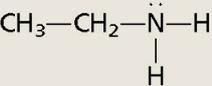
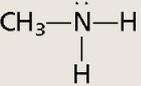
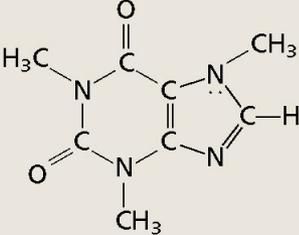
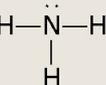
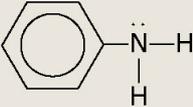
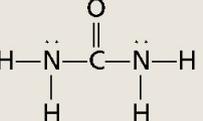
Ácidos débiles

Name of Acid	Formula	Structure	K_a	Conjugate Base	K_b
Hydrofluoric acid	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F ⁻	1.4×10^{-11}
Nitrous acid	HNO ₂	O=N—O—H	4.5×10^{-4}	NO ₂ ⁻	2.2×10^{-11}
Acetylsalicylic acid (aspirin)	C ₉ H ₈ O ₄		3.0×10^{-4}	C ₉ H ₇ O ₄ ⁻	3.3×10^{-11}
Formic acid	HCOOH	H—C(=O)—O—H	1.7×10^{-4}	HCOO ⁻	5.9×10^{-11}
Ascorbic acid*	C ₆ H ₈ O ₆		8.0×10^{-5}	C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	1.3×10^{-10}
Benzoic acid	C ₆ H ₅ COOH		6.5×10^{-5}	C ₆ H ₅ COO ⁻	1.5×10^{-10}
Acetic acid	CH ₃ COOH	CH ₃ —C(=O)—O—H	1.8×10^{-5}	CH ₃ COO ⁻	5.6×10^{-10}
Hydrocyanic acid	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN ⁻	2.0×10^{-5}
Phenol	C ₆ H ₅ OH		1.3×10^{-10}	C ₆ H ₅ O ⁻	7.7×10^{-5}

3.6 veces más fuerte por la mejor
deslocalización del anión resultante

* For ascorbic acid it is the upper left hydroxyl group that is associated with this ionization constant.

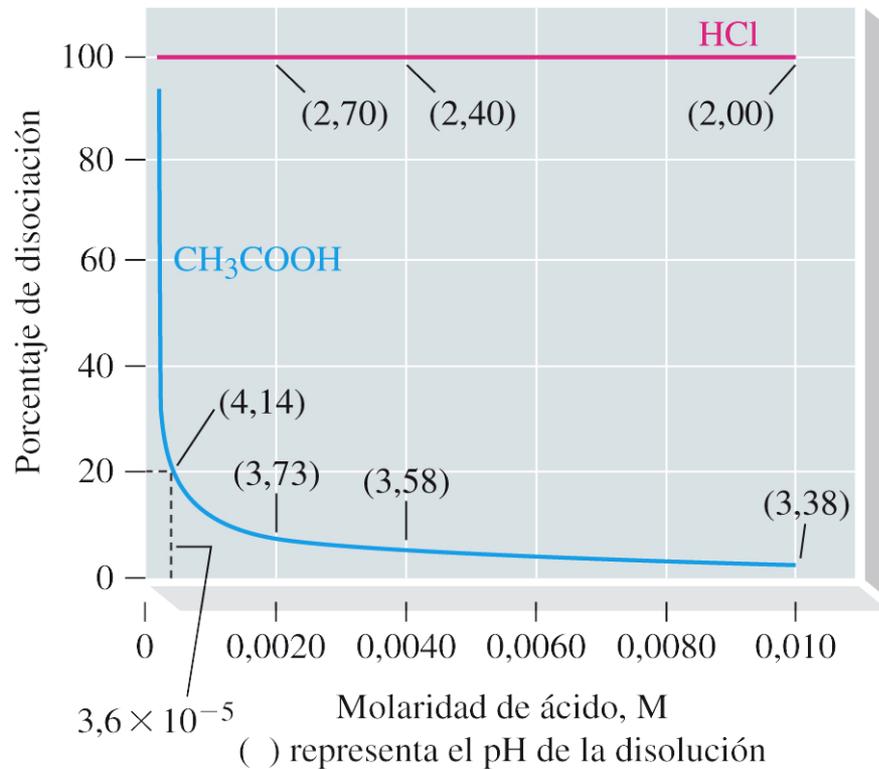
Bases débiles

Name of Base	Formula	Structure	K_b^*	Conjugate Acid	K_a
Ethylamine	$C_2H_5NH_2$		5.6×10^{-4}	$C_2H_5NH_3^+$	1.8×10^{-11}
Methylamine	CH_3NH_2		4.4×10^{-4}	$CH_3NH_3^+$	2.3×10^{-11}
Caffeine	$C_8H_{10}N_4O_2$		4.1×10^{-4}	$C_8H_{11}N_4O_2^+$	2.4×10^{-11}
Ammonia	NH_3		1.8×10^{-5}	NH_4^+	5.6×10^{-10}
Pyridine	C_5H_5N		1.7×10^{-9}	$C_5H_5NH^+$	5.9×10^{-6}
Aniline	$C_6H_5NH_2$		3.8×10^{-10}	$C_6H_5NH_3^+$	2.6×10^{-5}
Urea	N_2H_4CO		1.5×10^{-14}	$H_2NCONH_3^+$	0.67

* The nitrogen atom with the lone pair accounts for each compound's basicity. In the case of urea, K_b can be associated with either nitrogen atom.

Grado de disociación

$$\text{grado de disociación}(\%) = \alpha = \frac{[H^+]}{[HA]_o} \times 100$$



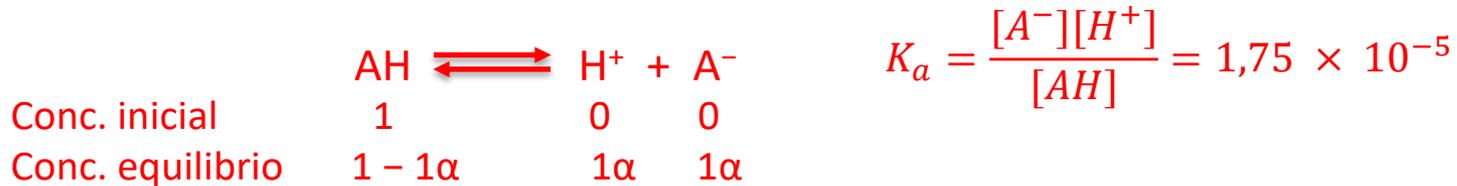
El % de disociación de un ácido débil tiende al 100% cuando su concentración tiende a cero.

Los valores entre paréntesis indican el pH de la disolución. Nótese que a medida que el ácido se va haciendo más diluido el pH aumenta como consecuencia de la menor cantidad total de protones en disolución. Sin embargo, en un ácido débil, además, el grado de disociación aumenta debido a una mayor cantidad de protones relativa (con respecto a la concentración inicial de ácido).

Cálculo del grado de disociación

El grado de disociación de un ácido débil aumenta al disminuir su concentración. Para el ácido acético, a 20 °C, $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

Ejemplo. Determine el grado de disociación de una disolución 1 M y 0,001 M en ácido acético.



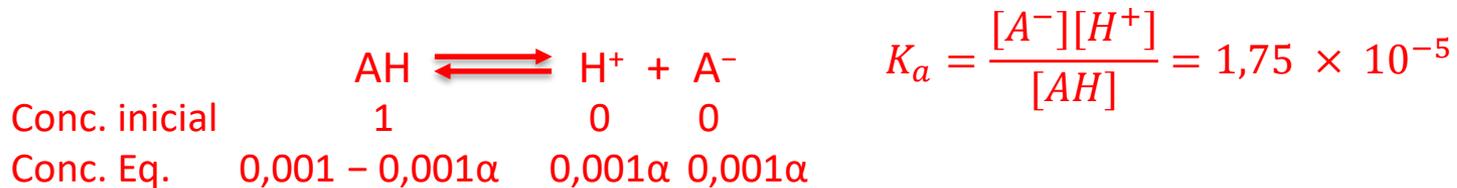
$$K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 1,75 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad \alpha^2 + 1,75 \times 10^{-5}\alpha - 1,75 \times 10^{-7} = 0$$

de donde $\alpha_1 = 4,1 \times 10^{-4}$ Como solo la raíz positiva tiene sentido, concluimos que,
 $\alpha_2 = -4,3 \times 10^{-4}$ $\alpha(\%) = 0,041\%$.

Cálculo del grado de disociación

El grado de disociación de un ácido débil aumenta al disminuir su concentración. Para el ácido acético, a 20 °C, $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

Ejemplo. Determine el grado de disociación de una disolución 1 M y 0,001 M en ácido acético.

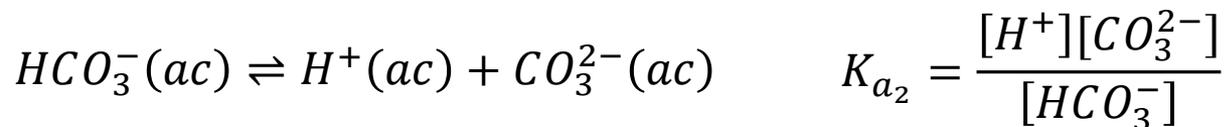
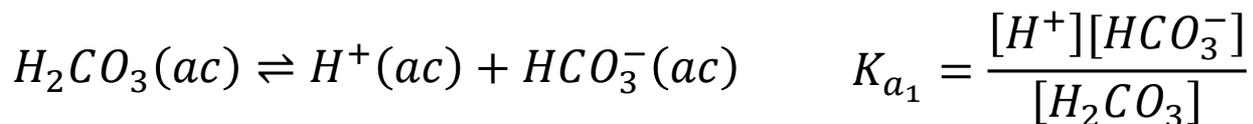


$$K_a = \frac{10^{-6}\alpha^2}{0,001 - 0,001\alpha} = 1,75 \times 10^{-5} \Rightarrow 10^{-6}\alpha^2 + 1,75 \times 10^{-8}\alpha - 1,75 \times 10^{-8} = 0$$

de donde $\alpha_1 = 0,124$
 $\alpha_2 = -0,141$

Como solo la raíz positiva tiene sentido, concluimos que $\alpha(\%) = 12,4\%$

Ácidos polipróticos



Los equilibrios que corresponden a las constantes de disociación sucesivas responden a las reacciones químicas pertinentes que tienen lugar para los procesos sucesivos de pérdida de protones (en ácidos) o ganancia de los mismos (en bases).

Ácidos polipróticos

Los ácidos polipróticos no ceden todos sus protones simultáneamente con la misma intensidad. La razón es doble:

a) por un lado, cuando una especie ya está cargada negativamente, le cuesta aceptar una nueva carga negativa.

b) por otro, cuando ya está cargada negativamente, dicha carga se reparte por la estructura, lo que aporta algo de densidad electrónica al enlace OH, haciéndolo menos polar.

Por tanto, después de cada ionización, el ácido en cuestión se va haciendo cada vez más débil.

El cambio es muy significativo y afecta al valor de la constante en varios órdenes de magnitud.

Name of Acid	Formula	Structure	K_a	Conjugate Base	K_b
Sulfuric acid	H_2SO_4	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O-H \\ \\ O \end{array}$	very large	HSO_4^-	very small
Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O^- \\ \\ O \end{array}$	1.3×10^{-2}	SO_4^{2-}	7.7×10^{-13}
Oxalic acid	$C_2H_2O_4$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ H-O-C-C-O-H \end{array}$	6.5×10^{-2}	$C_2HO_4^-$	1.5×10^{-13}
Hydrogen oxalate ion	$C_2HO_4^-$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ H-O-C-C-O^- \end{array}$	6.1×10^{-5}	$C_2O_4^{2-}$	1.6×10^{-10}
Sulfurous acid*	H_2SO_3	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O-H \end{array}$	1.3×10^{-2}	HSO_3^-	7.7×10^{-13}
Hydrogen sulfite ion	HSO_3^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O^- \end{array}$	6.3×10^{-8}	SO_3^{2-}	1.6×10^{-7}
Carbonic acid	H_2CO_3	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-C-O-H \end{array}$	4.2×10^{-7}	HCO_3^-	2.4×10^{-8}
Hydrogen carbonate ion	HCO_3^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-C-O^- \end{array}$	4.8×10^{-11}	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}
Hydrosulfuric acid	H_2S	$H-S-H$	9.5×10^{-8}	HS^-	1.1×10^{-7}
Hydrogen sulfide ion [†]	HS^-	$H-S^-$	1×10^{-19}	S^{2-}	1×10^5
Phosphoric acid	H_3PO_4	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O-H \\ \\ O \\ \\ H \end{array}$	7.5×10^{-3}	$H_2PO_4^-$	1.3×10^{-12}
Dihydrogen phosphate ion	$H_2PO_4^-$	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O^- \\ \\ O \\ \\ H \end{array}$	6.2×10^{-8}	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}
Hydrogen phosphate ion	HPO_4^{2-}	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O^- \\ \\ O^- \end{array}$	4.8×10^{-13}	PO_4^{3-}	2.1×10^{-2}

* H_2SO_3 has never been isolated and exists in only minute concentration in aqueous solution of SO_2 . The K_a value here refers to the process $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$.

[†] The ionization constant of HS^- is very low and difficult to measure. The value listed here is only an estimate

Ácidos polipróticos

Por ejemplo, la segunda constante de disociación en el ácido carbónico es 11400 veces más pequeña que la primera.

En el caso del ácido oxálico es casi 1000, y casi 100.000 en el caso de las sucesivas constantes de disociación del ácido fosfórico.

Un caso extremo es el ácido sulfhídrico, cuyas constantes difieren en un factor de 1 billón.

Las constantes de basicidad siguen la misma tendencia para las bases conjugadas correspondientes.

Es por ello que el cálculo de pH en estos casos se suele hacer sobre la primera constante de disociación.

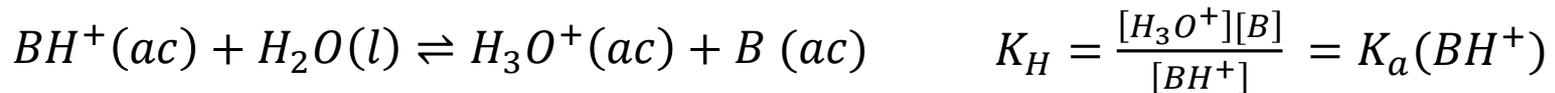
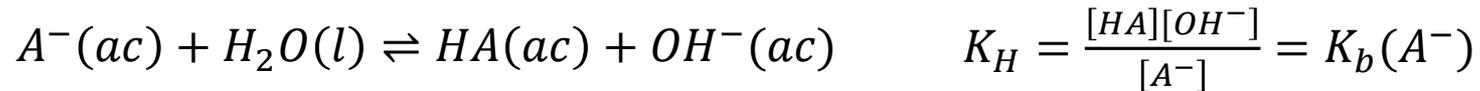
Name of Acid	Formula	Structure	K_a	Conjugate Base	K_b
Sulfuric acid	H_2SO_4	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O-H \\ \\ O \end{array}$	very large	HSO_4^-	very small
Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O^- \\ \\ O \end{array}$	1.3×10^{-2}	SO_4^{2-}	7.7×10^{-13}
Oxalic acid	$C_2H_2O_4$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ H-O-C-C-O-H \end{array}$	6.5×10^{-2}	$C_2HO_4^-$	1.5×10^{-13}
Hydrogen oxalate ion	$C_2HO_4^-$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ H-O-C-C-O^- \end{array}$	6.1×10^{-5}	$C_2O_4^{2-}$	1.6×10^{-10}
Sulfurous acid*	H_2SO_3	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O-H \end{array}$	1.3×10^{-2}	HSO_3^-	7.7×10^{-13}
Hydrogen sulfite ion	HSO_3^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O^- \end{array}$	6.3×10^{-8}	SO_3^{2-}	1.6×10^{-7}
Carbonic acid	H_2CO_3	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-C-O-H \end{array}$	4.2×10^{-7}	HCO_3^-	2.4×10^{-8}
Hydrogen carbonate ion	HCO_3^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-C-O^- \end{array}$	4.8×10^{-11}	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}
Hydrosulfuric acid	H_2S	$H-S-H$	9.5×10^{-8}	HS^-	1.1×10^{-7}
Hydrogen sulfide ion [†]	HS^-	$H-S^-$	1×10^{-19}	S^{2-}	1×10^5
Phosphoric acid	H_3PO_4	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O-H \\ \\ O \\ \\ H \end{array}$	7.5×10^{-3}	$H_2PO_4^-$	1.3×10^{-12}
Dihydrogen phosphate ion	$H_2PO_4^-$	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O^- \\ \\ O \\ \\ H \end{array}$	6.2×10^{-8}	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}
Hydrogen phosphate ion	HPO_4^{2-}	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O^- \\ \\ O^- \end{array}$	4.8×10^{-13}	PO_4^{3-}	2.1×10^{-2}

* H_2SO_3 has never been isolated and exists in only minute concentration in aqueous solution of SO_2 . The K_a value here refers to the process $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$.

[†] The ionization constant of HS^- is very low and difficult to measure. The value listed here is only an estimate

Hidrólisis de sales

Correspondería al proceso químico que sufren algunos aniones y cationes cuando reaccionan con el agua. Esto sucede cuando los aniones proceden de ácidos débiles (por lo que ellos actúan como bases) o con cationes procedentes de bases débiles (por lo que ellos actúan como ácidos). En realidad la reacción de hidrólisis no es más que la reacción de disociación con el agua de estas bases (K_b) y ácidos (K_a) conjugados procedentes de ácidos y bases débiles. Los aniones y cationes procedentes, respectivamente, de ácidos y bases fuertes, no se hidrolizan.



Así, una disolución de iones que procedan de ácidos o bases fuertes, o bien esos mismos iones generados a partir de una reacción de neutralización, dan lugar a disoluciones con pH próximos a la neutralidad ($pH \approx 7$). Sin embargo, en una reacción donde se generan aniones o cationes procedentes de ácidos o bases débiles, o en sus disoluciones, el pH final no es 7, sino que depende del proceso de hidrólisis en cuestión: las aniones procedentes de ácidos débiles darán lugar a pH finales básicos ($pH > 7$) mientras que los cationes procedentes de bases débiles darán lugar a pH finales ácidos ($pH < 7$).

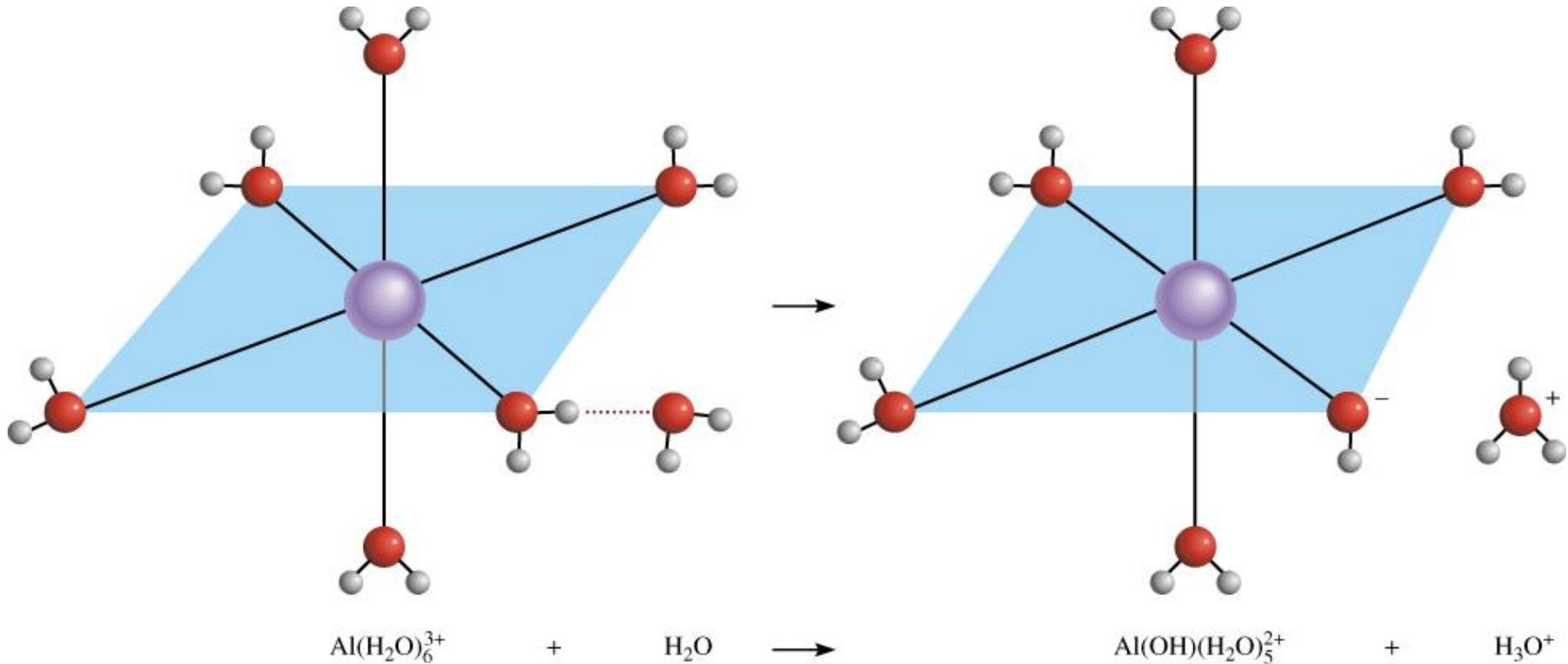
Hidrólisis de sales

En las sales derivadas de ácido débil y base débil se hidrolizan tanto el catión como el anión. Una sal de este tipo puede ser ácida, básica o neutra dependiendo de las fuerzas relativas del ácido débil o la base débil de los que proceden, y de sus cantidades relativas en disolución.

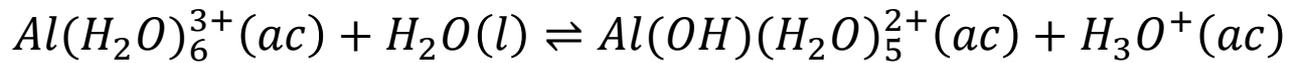
Type of Salt	Examples	Ions That Undergo Hydrolysis	pH of Solution
Cation from strong base; anion from strong acid	NaCl, KI, KNO ₃ , RbBr, BaCl ₂	None	≈ 7
Cation from strong base; anion from weak acid	CH ₃ COONa, KNO ₂	Anion	> 7
Cation from weak base; anion from strong acid	NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃	Cation	< 7
Cation from weak base; anion from weak acid	NH ₄ NO ₂ , CH ₃ COONH ₄ , NH ₄ CN	Anion and cation	< 7 if $K_b < K_a$ ≈ 7 if $K_b \approx K_a$ > 7 if $K_b > K_a$
Small, highly charged cation; anion from strong acid	AlCl ₃ , Fe(NO ₃) ₃	Hydrated cation	< 7

Hidrólisis de sales: cationes metálicos

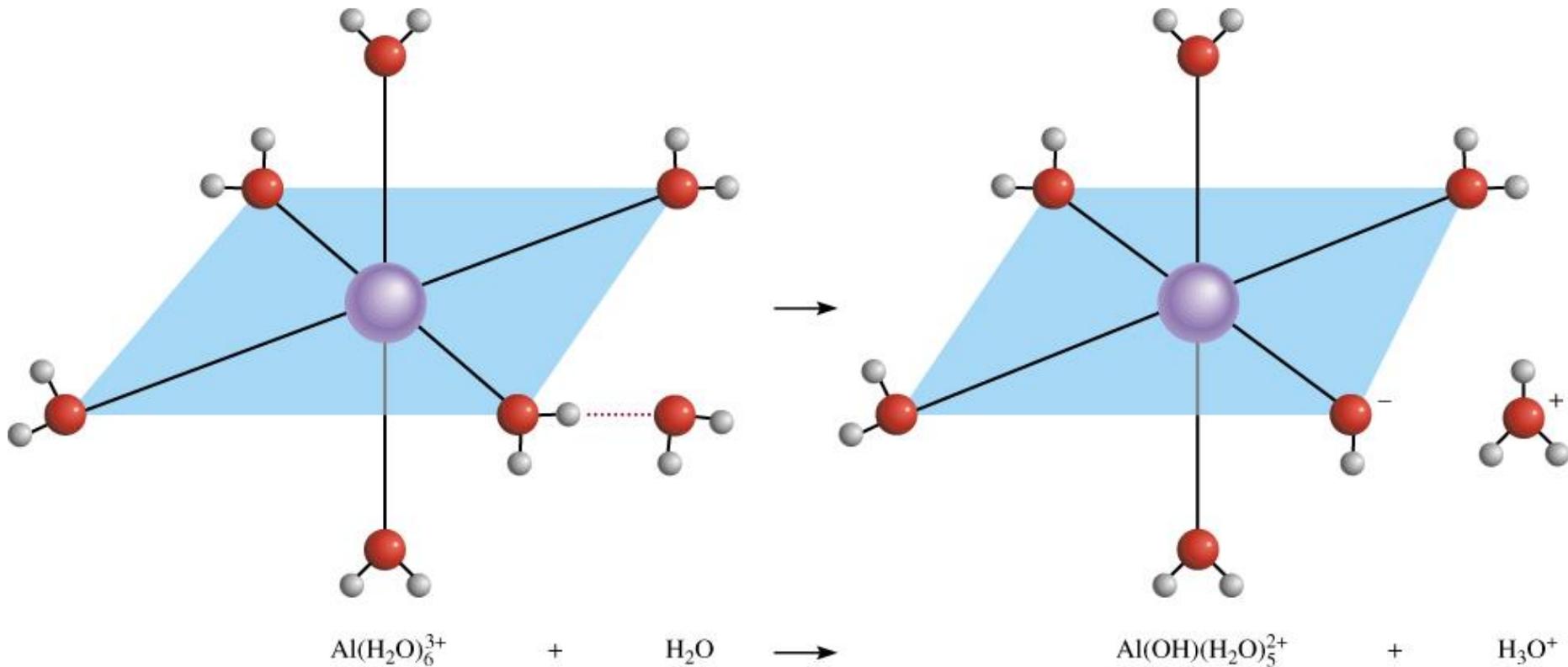
En principio, todos los iones metálicos reaccionan con el agua para producir disoluciones ácidas. Sin embargo, se suele despreciar la interacción con el agua de los iones de metales alcalinos y de la mayoría de los metales alcalinotérreos. No obstante, la hidrólisis es mucho mayor para iones metálicos pequeños y con carga elevada como Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} y Be^{2+} . Esto es así porque los iones “compactos” con carga elevada son más eficaces en la polarización del enlace O–H (toda vez que se hallan solvatados por el agua) facilitando así su ionización.



Hidrólisis de sales: sales metálicas

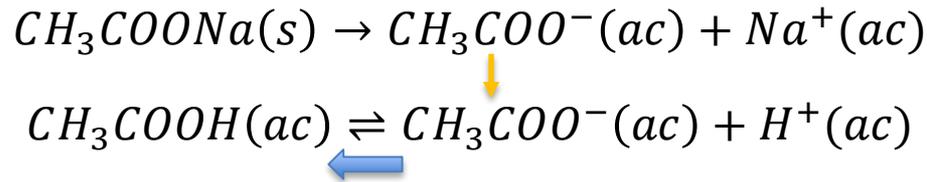


$$K_H = \frac{[Al(OH)(H_2O)_5^{2+}][H_3O^+]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]}$$



Efecto del ion común y disoluciones reguladoras

La presencia de un ion común mitiga la ionización de un ácido débil o una base débil. Por ejemplo, cuando se disuelven conjuntamente ácido acético y acetato de sodio.



El acetato es un electrolito fuerte y se disocia por completo., mientras que el ac. acético es un ácido débil y se ioniza solo en parte. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, la presencia de iones acetato provenientes del acetato añadido desplaza el equilibrio hacia la izquierda, por lo que disminuye la concentración de protones. Es decir, la disolución que contenga acético y acetato será menos ácida que aquella que solo contenga acético a la misma concentración. El acetato es el **ion común** que aportan tanto al ácido como la sal.

El efecto del ion común es, por tanto, *el desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion común con la sustancia disuelta.*

Efecto del ion común y disoluciones reguladoras

0.1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

0.1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
+
0.1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$



La presencia de acetato hace la disolución menos ácida

0.1 M NH_3

0.1 M NH_3
+
0.1 M NH_4Cl



La presencia de amonio hace la disolución menos básica

Como las unidades de pH son potencias de 10, eso implica **100 veces** menos ácido en el caso del sistema acético/acetato y 100 veces menos básico en el caso del amoniaco/amoniaco.

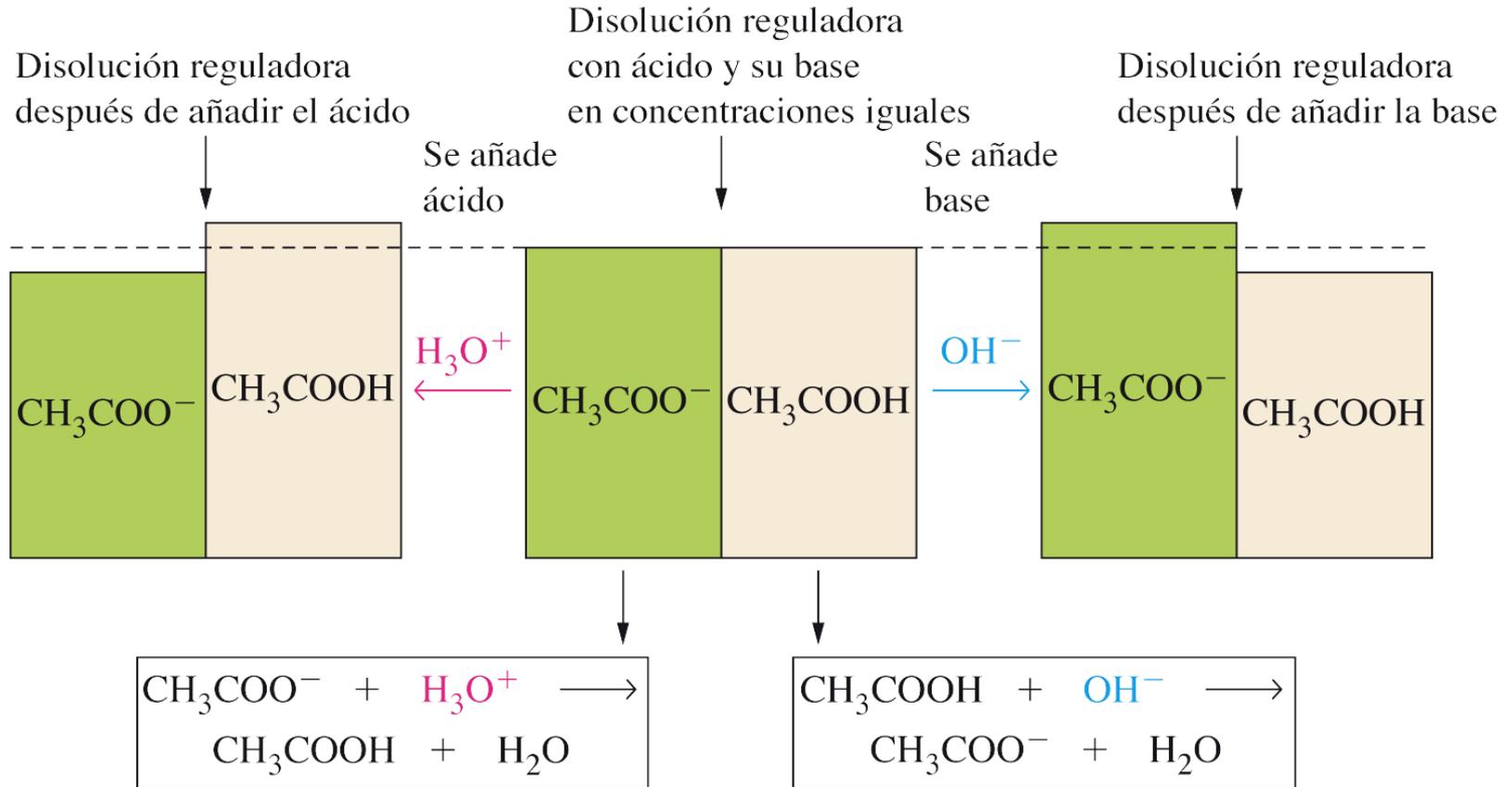
Efecto del ion común y disoluciones reguladoras

Las disoluciones que tienen un ión común presentan una propiedad muy interesante, y es que permiten mantener el pH de la disolución aproximadamente constante, incluso bajo la adición de pequeñas cantidades de ácidos y bases fuertes que, de ser añadidas al agua pura producirían variaciones muy importantes en el pH.

Una **disolución reguladora, amortiguadora o tampón** es una *disolución de un ácido débil o una base débil y su sal; es decir, ambos componentes deben estar presentes. Esta disolución tienen la capacidad de resistir los cambios de pH cuando se agregan pequeñas cantidades de ácido o base aunque estos sean fuertes.*

Una disolución reguladora debe contener una concentración adecuada del ácido para reaccionar con los iones hidróxido que puedan añadirse, y también debe contener una cantidad semejante de base para neutralizar los posibles iones oxonio que se agreguen. Así pues, **la capacidad reguladora** depende de la cantidad relativa de ácido y base conjugados que tenga la disolución. Por otro lado, la adición de más ácido o base de las cantidades que pueden amortiguarse llevan a la desaparición de la amortiguación, y el pH final dependerá del exceso de ácido o base añadidas.

Efecto del ion común y disoluciones reguladoras



Una disolución reguladora ofrece su máxima capacidad reguladora (mayor amortiguación del pH) del pH cuando las concentraciones del ácido y la base conjugadas son iguales. En cualquier caso, puede ejercer esta función cuando la relación de concentraciones $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ esté situada entre 0.1 y 10.

Efecto del ion común y disoluciones reguladoras



Para un ácido débil podemos expresar

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

Tomando el logaritmo negativo a ambos lados de la ecuación llegamos a

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conjugada]}{[ácido]}$$

Esta expresión se conoce como la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**, y es la que se emplea para determinar el pH de disoluciones reguladoras ya que resulta también válida para ellas tomando ciertas aproximaciones.

Efecto del ion común y disoluciones reguladoras



Para una base débil, igualmente, podemos escribir:

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

De donde

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{ácido conjugado}]}{[\text{base}]}$$

Siendo $pH = 14 - pOH$

Nótese que para pares ácido/base conjugados $K_a \cdot K_b = K_w$, por lo que también se cumple en ese caso que $pK_a + pK_b = 14 = pH + pOH$

Efecto del ion común y disoluciones reguladoras

Problema. Sabiendo que el valor de K_a del ácido acético es 1.75×10^{-5} a 20°C .

a) Calcular el pH de 1 L de una disolución 0.1 M en ácido acético y 0.1 M en acetato de sodio.

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conjugada]}{[ácido]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{0.1}{0.1} = pK_a = 4.76$$

Nota.- En los cálculos de disoluciones reguladoras podemos aproximar las concentraciones en el equilibrio a las concentraciones iniciales. Cuando la concentración de ácido es igual a la de base conjugada entonces el pH es igual al pK_a , y la disolución ofrece un máximo de capacidad reguladora.

Efecto del ion común y disoluciones reguladoras

Problema. Sabiendo que el valor de K_a del ácido acético es 1.75×10^{-5} a 20°C .

a) Calcular el pH de 1 L de una disolución 0.1 M en ácido acético y 0.1 M en acetato de sodio.

$$pH = 4.76$$

b) Calcular nuevamente el pH de la disolución cuando: i) se añaden 10 mL de ácido clorhídrico 0.1 M, y ii) cuando se añaden 10 mL de hidróxido de sodio 0.1 M.

i) 10 mL 0.1 M son 0.001 moles de HCl. Al añadir el ácido, este reacciona con la base presente, el acetato, protonándolo y generando más acético. De esta forma, las nuevas concentraciones serán:

$$[\text{acetato}] = 0.099 \text{ moles}/1.01 \text{ L} = 0.098 \text{ M}$$

$$[\text{acético}] = 0.101 \text{ moles}/1.01 \text{ L} = 0.1 \text{ M}$$

$$pH = 4.76 + \log \frac{0.098}{0.1} = 4.75$$

¡Esa misma cantidad de ácido en 1 L de agua pura, daría un pH = 3.00!

Efecto del ion común y disoluciones reguladoras

Problema. Sabiendo que el valor de K_a del ácido acético es 1.75×10^{-5} a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

a) Calcular el pH de 1 L de una disolución 0.1 M en ácido acético y 0.1 M en acetato de sodio.

$$pH = 4.76$$

b) Calcular nuevamente el pH de la disolución cuando: i) se añaden 10 mL de ácido clorhídrico 0.1 M, y ii) cuando se añaden 10 mL de hidróxido de sodio 0.1 M.

ii) 10 mL 0.1 M son 0.001 moles de NaOH. Al añadir la base, esta reacciona con el ácido presente, el acético, desprotonándolo y generando más acetato. De esta forma, las nuevas concentraciones serán:

$$[\text{acetato}] = 0.101 \text{ moles}/1.01 \text{ L} = 0.1 \text{ M}$$

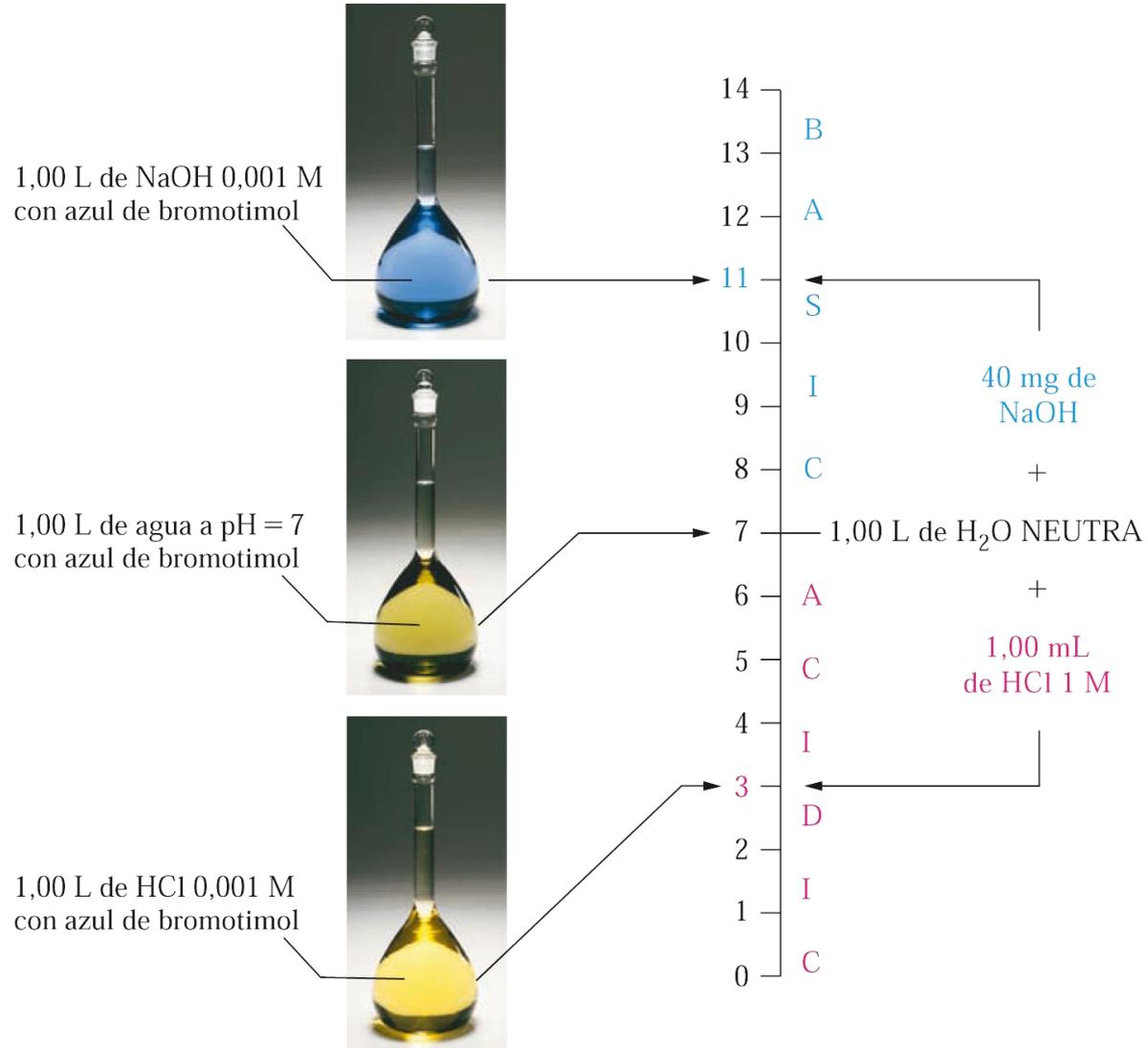
$$[\text{acético}] = 0.099 \text{ moles}/1.01 \text{ L} = 0.098 \text{ M}$$

$$pH = 4.76 + \log \frac{0.1}{0.098} = 4.77$$

¡Esa misma cantidad de base en 1 L de agua pura, daría un pH = 11.00!

Efecto del ion común y disoluciones reguladoras

El agua no tiene capacidad reguladora



Notas sobre la ecuación de Henderson-Hasselbalch

La validez de ecuación se basa en dos importantes aproximaciones relacionadas entre sí:

- 1. Que las concentraciones no son muy bajas**, ya que en ese caso la disociación del ácido aumenta mucho y modifica significativamente la relación entre las concentraciones respecto de su base conjugada.
- 2. Que la relación de concentraciones en el equilibrio es igual a las iniciales**, ya que en la ley de acción de masas se usan las cantidades iniciales al aplicar la ecuación.

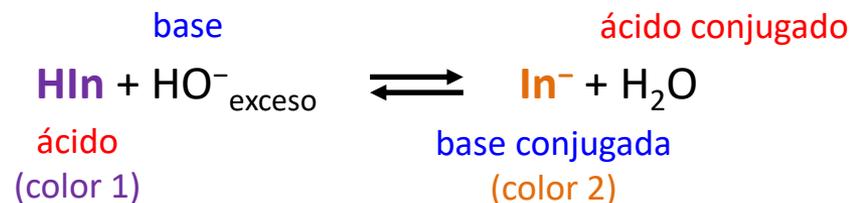
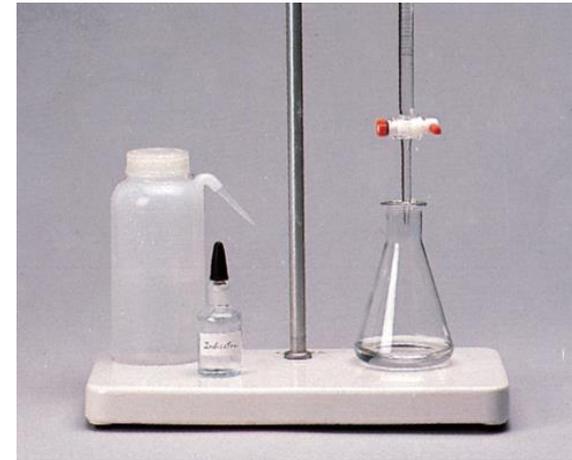
Normalmente, ambas aproximaciones suelen ser correctas para disoluciones reguladoras típicas.

Valoraciones ácido-base

Una valoración ácido-base es la determinación de una concentración desconocida de un ácido o una base mediante la adición de una cantidad conocida de una base o un ácido, respectivamente.

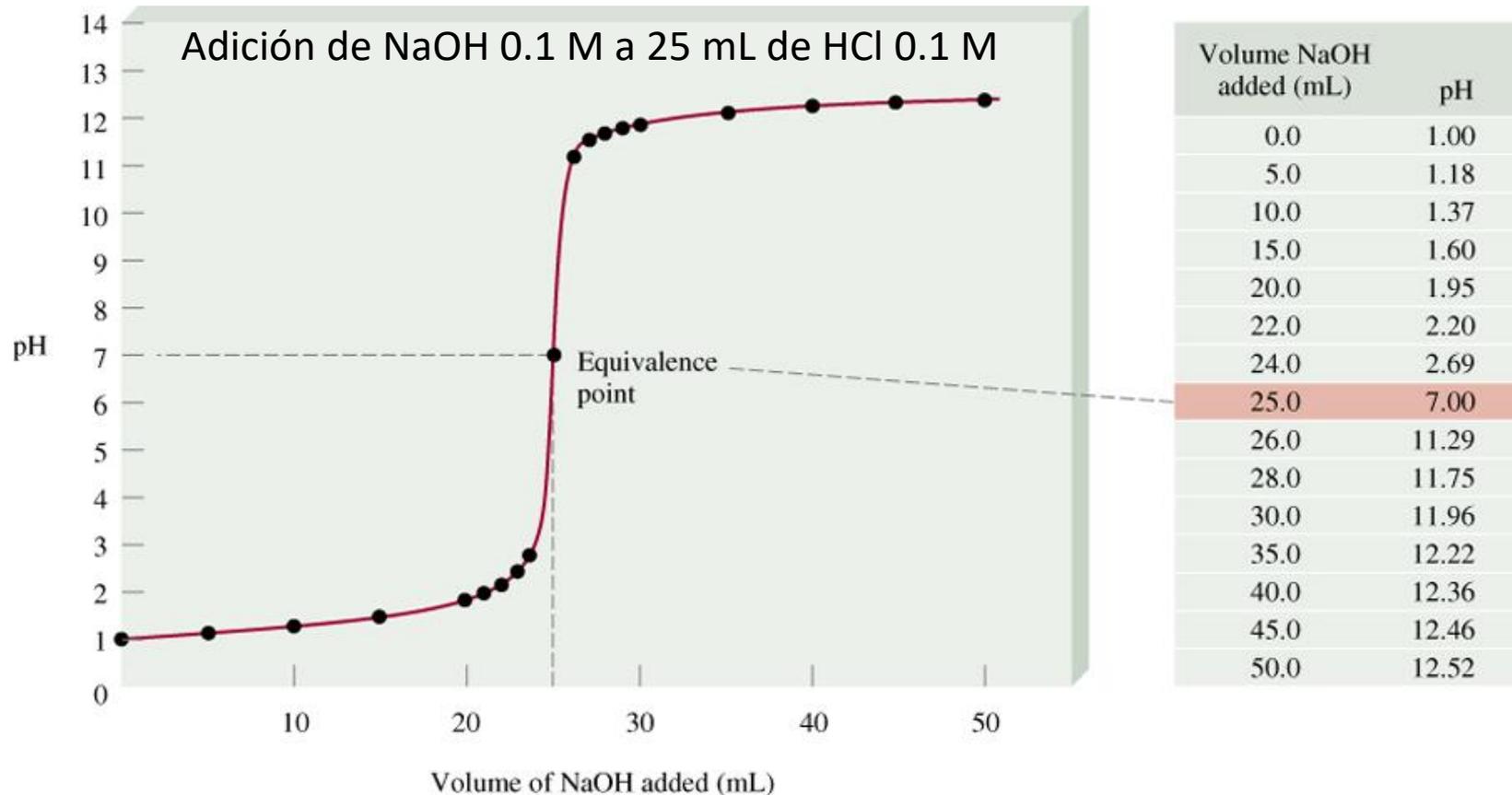
El punto de equivalencia es aquel en el que se han consumido los equivalentes de la sustancia que se pretende valorar. El pH en este punto es el que dan los equilibrios implicados por las sustancias que aparecen durante la neutralización.

El punto final es aquel en el que finalizamos realmente la valoración. La exactitud de la valoración dependerá de cuánto nos aproximemos al punto de equivalencia. Para ello hacemos uso de indicadores ácido-base, que no son más que ácidos o bases más débiles que el ácido o la base que se pretende valorar y que reaccionan con el agente valorante una vez que aquel (o aquella) se ha terminado. En este momento, el indicador cambia de color ya que este tiene la particularidad de presentar un color diferente en su forma neutra o disociada.



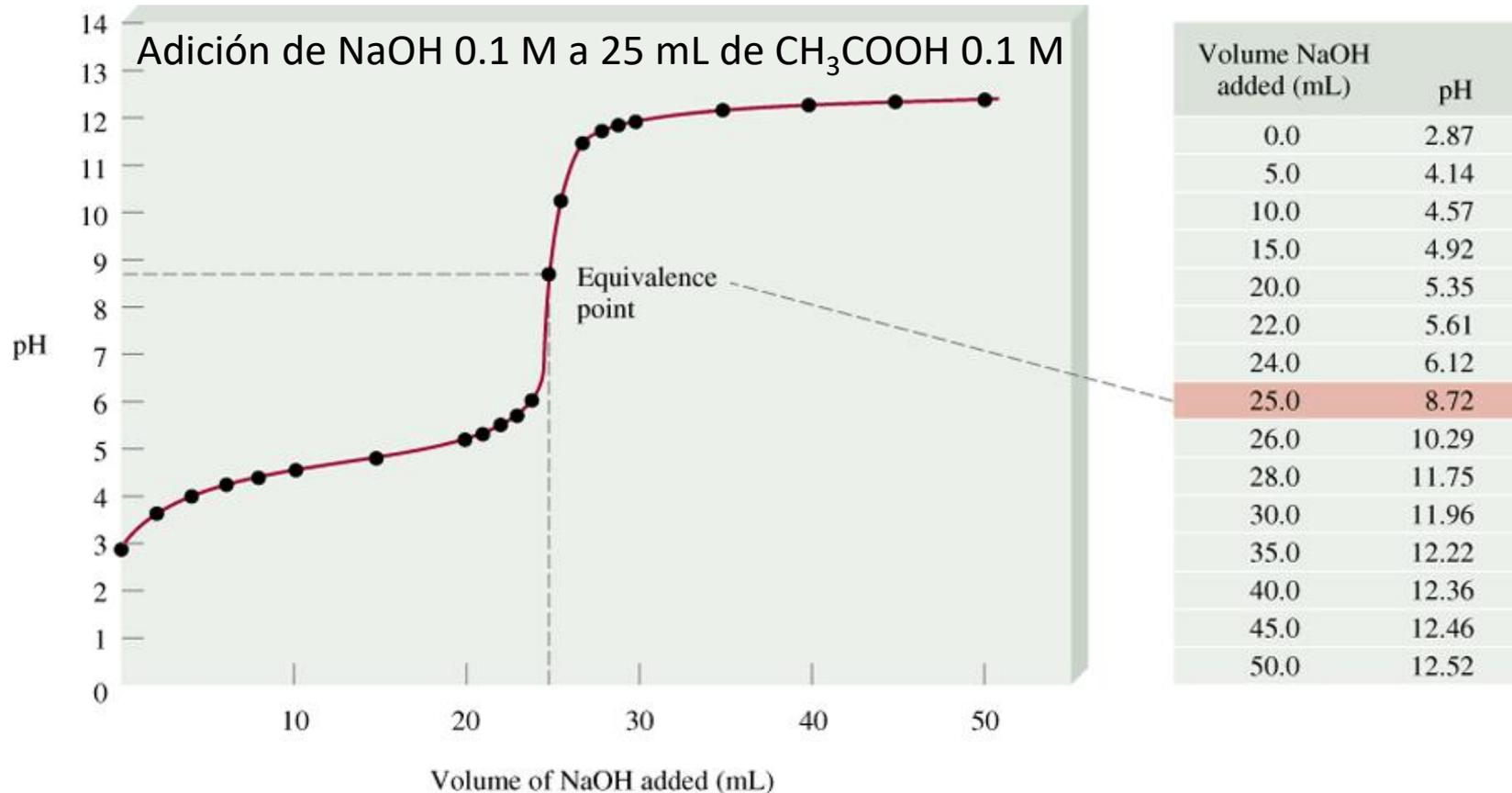
Valoraciones ácido-base – Caso 1: ácido fuerte y base fuerte

Las curvas de valoración siguen una función sigmoide, lo que significa que el pH de la disolución cambia lentamente excepto en las inmediaciones del punto de equivalencia, para el que se produce un brusco cambio de pH. En el caso de la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte (o viceversa), dado que se generan ácidos y bases conjugados muy débiles no hidrolizables (Na^+ y Cl^- en el ejemplo), el pH final deberá de ser 7, por lo que podemos determinar el punto final con ayuda de un pHmetro.



Valoraciones ácido-base – Caso 2: ácido débil y base fuerte

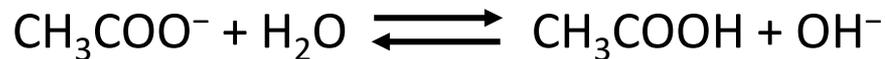
Las variaciones de pH no son tan acusadas en este caso, ya que partimos de un ácido débil. En este caso se genera un ácido conjugado muy débil no hidrolizable (Na^+ en el ejemplo) junto con una base hidrolizable relativamente fuerte (CH_3COO^- en el ejemplo). Así, el pH final deberá de ser superior a 7, en función de la cantidad de acetato generado en el proceso de neutralización.



Valoraciones ácido-base – Caso 2: ácido débil y base fuerte

Las variaciones de pH no son tan acusadas en este caso, ya que partimos de un ácido débil. En este caso se genera un ácido conjugado muy débil no hidrolizable (Na^+ en el ejemplo) junto con una base débil hidrolizable (CH_3COO^- en el ejemplo). Así, el pH final deberá de ser superior a 7, en función de la cantidad de acetato generado en el proceso de neutralización.

Adición de NaOH 0,1 M a 25 mL de CH_3COOH 0,1 M \longrightarrow pH = 8,72



inicial	0,05 M	0	0	\longrightarrow Al final de la valoración
equilibrio	0,05 - x	x	x	

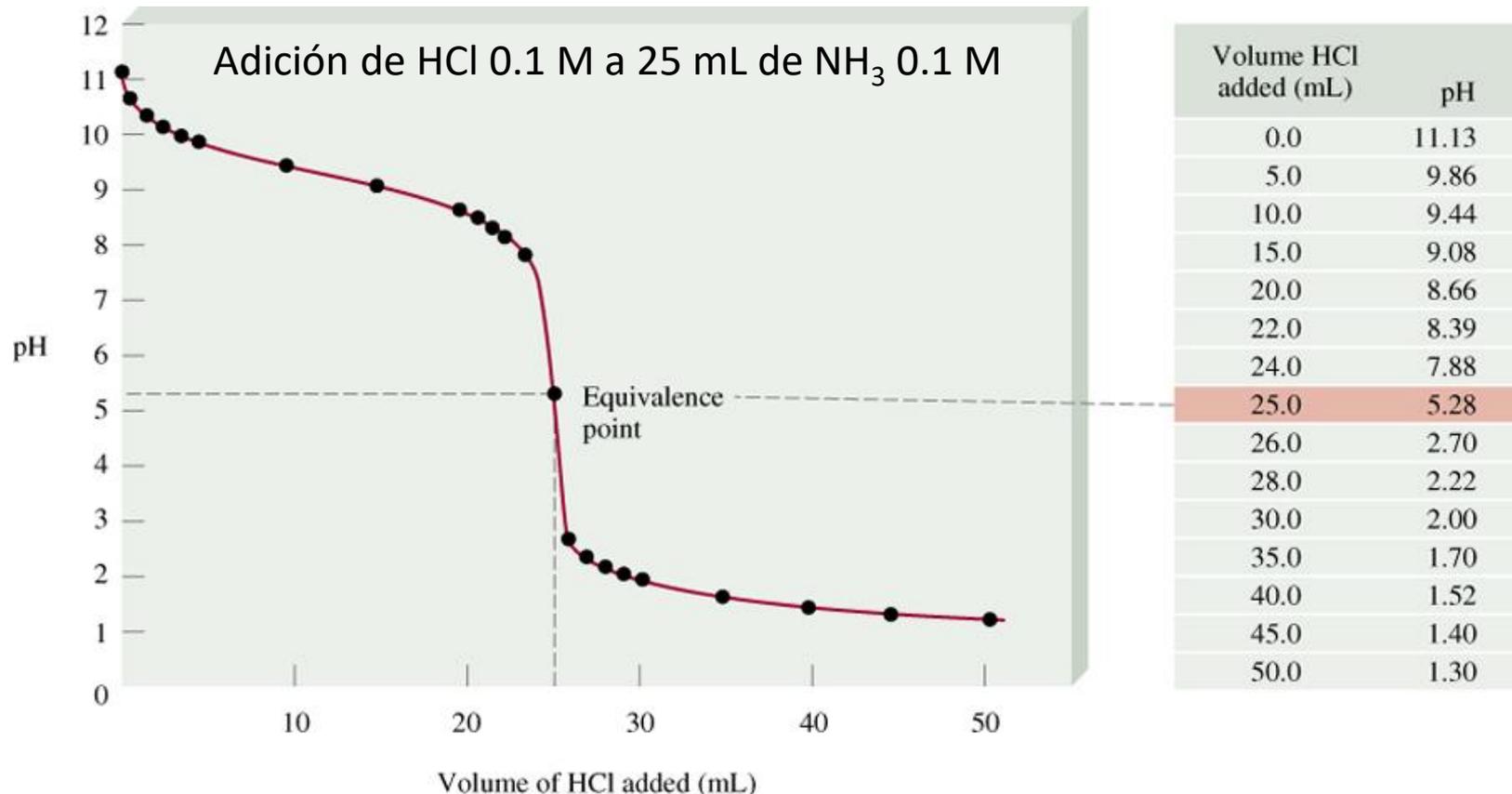
$$K_a = 1,75 \times 10^{-5} \longrightarrow K_b = 10^{-14}/1,75 \times 10^{-5} = 5,71 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,05-x}$$

$$\text{De donde } x = 5,35 \times 10^{-6} \longrightarrow \text{pOH} = 5,27 \longrightarrow \text{pH} = 8,73$$

La variación en la centésima de pH con respecto al gráfico anterior es debido a aproximaciones del cálculo.

Valoraciones ácido-base – Caso 3: base débil y ácido fuerte

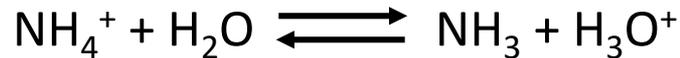
En este caso se genera una base conjugada muy débil no hidrolizable (Cl^- en el ejemplo) junto con un ácido hidrolizable relativamente fuerte (NH_4^+ en el ejemplo). Así, el pH final deberá de ser inferior a 7, en función de la cantidad de amonio generado en el proceso de neutralización.



Valoraciones ácido-base – Caso 3: base débil y ácido fuerte

En este caso se genera una base conjugada muy débil no hidrolizable (Cl^- en el ejemplo) junto con un ácido hidrolizable relativamente fuerte (NH_4^+ en el ejemplo). Así, el pH final deberá de ser inferior a 7, en función de la cantidad de amonio generado en el proceso de neutralización.

Adición de HCl 0,1 M a 25 mL de NH_3 0,1 M \longrightarrow pH = 5,28



inicial	0,05 M	0	0	\longrightarrow Al final de la valoración
equilibrio	$0,05 - x$	x	x	

$$K_b = 1,79 \times 10^{-5} \longrightarrow K_a = 10^{-14} / 1,79 \times 10^{-5} = 5,59 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,05 - x}$$

De donde $x = 5,29 \times 10^{-6} \longrightarrow$ **pH = 5,28**

Indicadores ácido-base



Indicador	pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Amarillo de alizarina-R														
Timolftaleína														
Fenolftaleína														
Azul de timol (intervalo básico)														
Rojo de fenol														
Azul de bromotimol														
Rojo de clorofenol														
Rojo de metilo														
Verde de bromocresol														
Naranja de metilo														
Azul de bromofenol														
Azul de timol (intervalo ácido)														
Violeta de metilo														



(a)



(b)



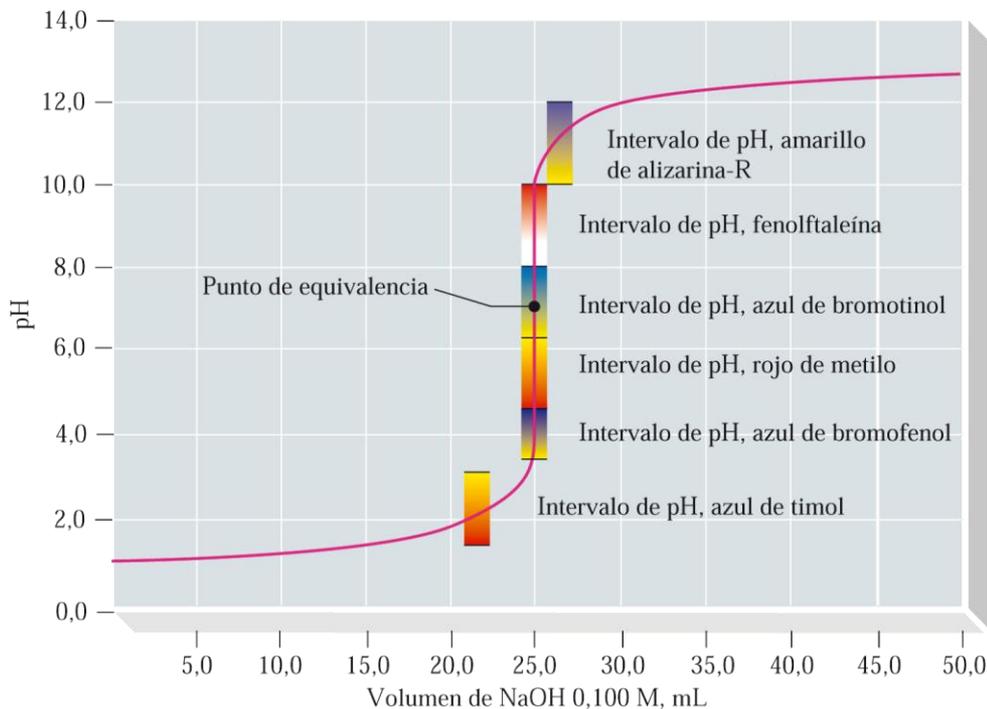
(c)

Indicadores ácido-base

En una valoración, por tanto, la elección del indicador no es algo sin importancia, sino que de eso depende una buena determinación del punto de equivalencia. La exactitud de la valoración depende de cuán próximo esté el punto final del de equivalencia.

Valoración ácido fuerte – base fuerte

En la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, obtenemos una sal cuyos iones no se hidrolizan, por lo que el pH final es de alrededor de 7.



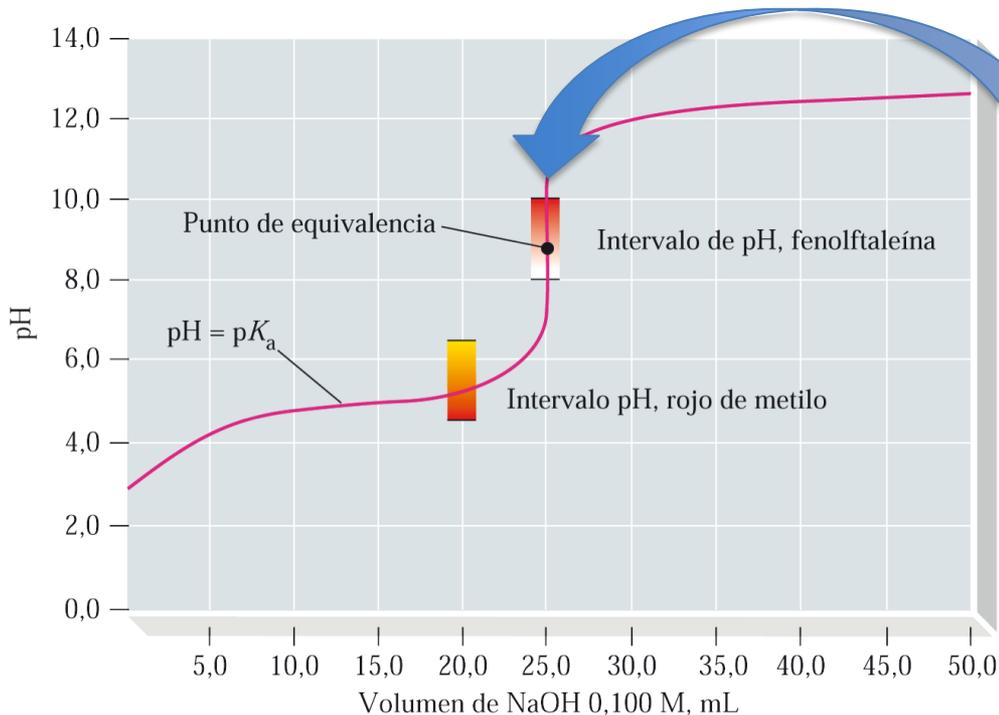
En este caso, el indicador más adecuado es el azul de bromotimol (viraje entre 6.0 y 7.6), que se acerca mucho al punto de equivalencia ante la primera coloración verdosa persistente, o rojo de fenol (viraje 6.8 y 8.0).

Indicadores ácido-base

En una valoración, por tanto, la elección del indicador no es algo sin importancia, sino que de eso depende una buena determinación del punto de equivalencia. La exactitud de la valoración depende de cuán próximo esté el punto final del de equivalencia.

Valoración ácido débil – base fuerte

En la valoración de un ácido débil con una base fuerte, obtenemos un anión hidrolizable que nos da un pH básico (cercano a 9).



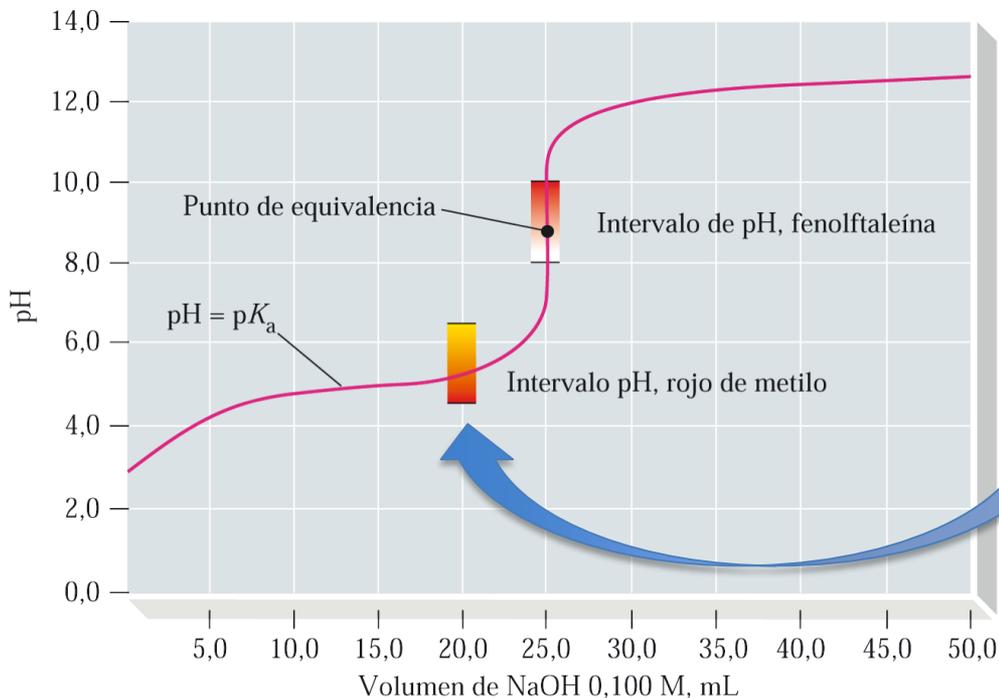
En este caso, el indicador más ampliamente utilizado es la fenolftaleína (viraje entre **8.2** y **10.0**), que se acerca mucho al punto de equivalencia ante la primera coloración rosada persistente que tengamos.

Indicadores ácido-base

En una valoración, por tanto, la elección del indicador no es algo sin importancia, sino que de eso depende una buena determinación del punto de equivalencia. La exactitud de la valoración depende de cuán próximo esté el punto final del de equivalencia.

Valoración ácido fuerte – base débil

En la valoración de una base débil con un ácido fuerte, obtenemos un catión hidrolizable que nos da un pH ácido (cercano a 5).

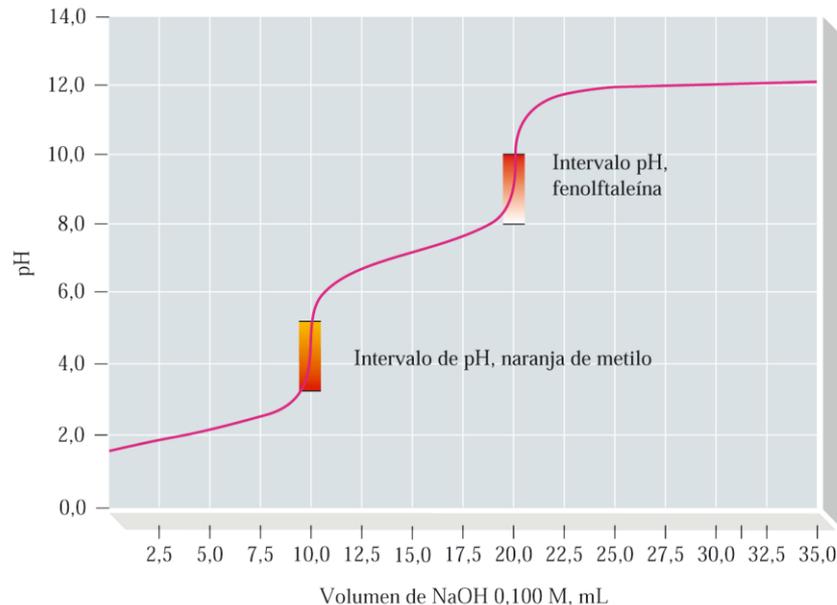
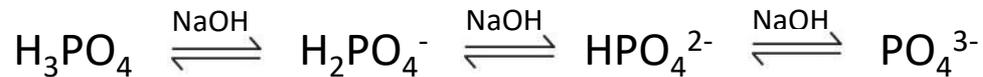


En este caso, el indicador más ampliamente utilizado es el rojo de metilo (viraje entre **4.2** y **6.3**), que se acerca mucho al punto de equivalencia ante la primera coloración anaranjado-rojiza persistente que tengamos.

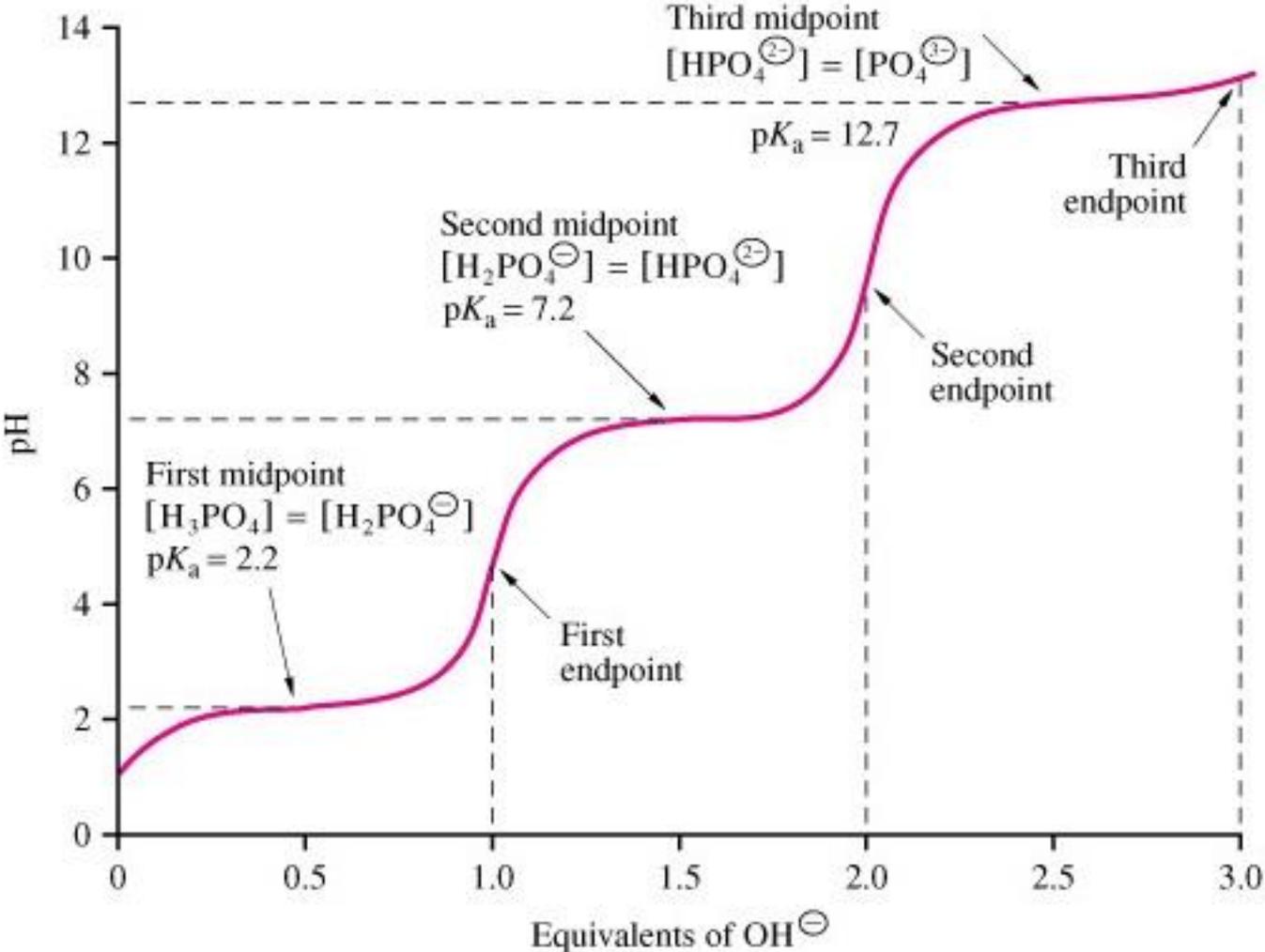
Indicadores ácido-base

Valoración de un ácido poliprótico: H_3PO_4

En la valoración de un ácido poliprótico se puede valorar la totalidad del ácido, haciéndolo reaccionar con la cantidad necesaria de base, o se puede valorar a través de los equilibrios sucesivos de disociación, de forma que es posible valorar cada una de las formas existentes, teniendo en cuenta el pH final en cada proceso. En el caso del ácido fosfórico, por ejemplo, es necesario utilizar simultáneamente dos indicadores, naranja de metilo (viraje entre 3.1 y 4.4) y fenolftaleína (viraje entre 8.2 y 10.0). La tercera disociación da una pendiente tan pequeña que no se detecta (no da lugar a una variación apreciable del pH). Por lo tanto, la valoración termina cuando aparece una coloración violácea (al añadir la base sobre el ácido) procedente de la fenolftaleína.



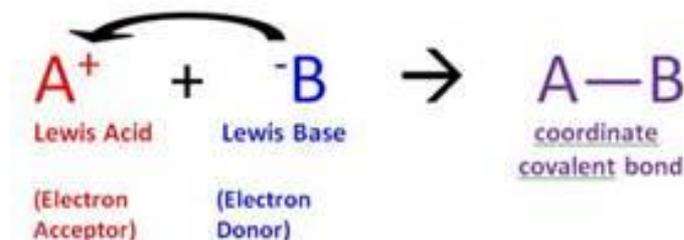
Tampón fosfato



Ácidos y bases de Lewis

Teoría	Arrhenius	Brønsted-Lowry	Lewis
<i>Definición de ácido</i>	Cede H^+ en agua	Cede H^+	Captador de e^-
<i>Definición de base</i>	Cede OH^- en agua	Acepta H^+	Donador de e^-

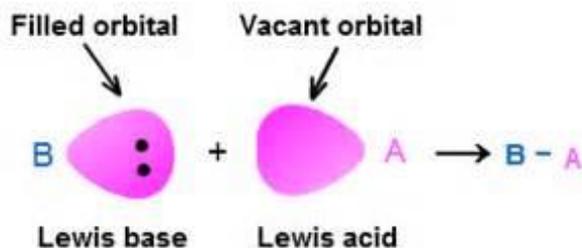
La definición ampliada que Lewis propone para el concepto de ácido (aceptor de electrones) y base (dador de electrones), amplía aún más el espectro de sustancias que tienen estas propiedades.



En realidad, todas las bases de Lewis son también bases de Brønsted, sin embargo, no todos los ácidos de Lewis son ácidos de Brønsted. Precisamente, los cationes metálicos, especialmente los pequeños de gran carga, son ácidos de Lewis ya que pueden aceptar fácilmente electrones.

Ácidos y bases de Lewis

También, sustancias con átomos deficitarios de electrones se comportan como ácidos de Lewis, como puede ser el BH_3 , o sustancias con átomos capaces de extender su capa de valencia al poseer orbitales vacíos se pueden comportar como ácidos de Lewis (cationes de los metales de transición). En general, solo se habla de ácidos de Lewis para esa colección ampliada de compuestos, mientras que para las sustancias prácticas, se utiliza la clasificación tradicional (Brønsted).



Los ácidos de Lewis fuertes son aquellos iones pequeños de alta carga. Las bases de Lewis fuertes son aquellos aniones pequeños difícilmente polarizables (F^- , OH^-).