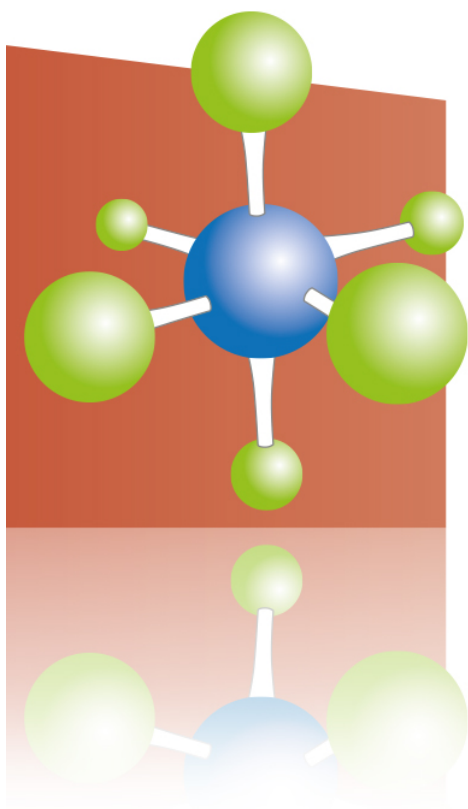


QUÍMICA

[G324]

BLOQUE I. ESTRUCTURA DE LA MATERIA. ENLACE QUÍMICO

Tema 5. Ácidos y Bases



Ana Carmen Perdigón Aller

Marina González Barriuso

Miguel García Iglesias

Departamento de Química e Ingeniería de
Procesos y Recursos

Este material se publica
bajo la siguiente licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



5 ÁCIDOS Y BASES.

- 5.1 Ácidos y bases
 - 5.2 Producto iónico del agua
 - 5.3 Fuerza de los ácidos y las bases
 - 5.4 Grado de ionización
 - 5.5 Ácidos polipróticos
 - 5.6 Justificación de propiedades ácido base
 - 5.7 Comportamiento ácido-base de los iones: hidrólisis
 - 5.8 Indicadores ácido-base
 - 5.9 Valoraciones ácido-base
 - 5.10 Disoluciones reguladoras
-

5.1 Ácidos y bases

En 1923 Brønsted y Lowry propusieron la siguiente definición de ácidos y bases.

Un **ácido** es una sustancia capaz de donar protones (iones hidrógeno, H^+).

Una **base** es una sustancia capaz de aceptar protones (iones hidrógeno, H^+).

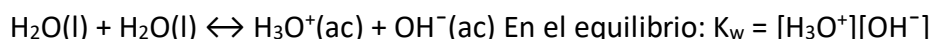
Una **reacción ácido-base** es una reacción de intercambio de protones: $HA + B \leftrightarrow A^- + BH^+$, donde HA y BH^+ son ácidos y B y A^- son bases. Un **par conjugado ácido-base** se define como un ácido y su base conjugada o como una base y su ácido conjugado. La base conjugada de un ácido de Brønsted es la especie que resulta cuando el ácido pierde un protón. Un ácido conjugado resulta de la adición de un protón a una base de Brønsted. Así, HA y BH^+ son ácidos conjugados de las bases A^- y B, respectivamente.

Lewis formuló en 1923 una definición alternativa. Un **ácido de Lewis** es una especie aceptora de pares de electrones. Una **base de Lewis** es una especie donadora de pares de electrones. En una reacción ácido-base, el ácido y la base comparten el par electrónico aportado por la base, formando un enlace covalente: $A + :B \rightarrow A-B$. Todos los ácidos y bases de Brønsted son ácidos y bases de Lewis.

especies de todo tipo, ya sean neutras, con carga neta, polares o no polares.

5.2 Producto iónico del agua

El agua es capaz de comportarse como ácido o como base. El agua es un electrolito muy débil que es capaz de experimentar una ligera ionización:



K_w se denomina constante del producto iónico, que es el producto de las concentraciones molares de los iones H^+ y OH^- , a una temperatura dada. A 25 °C, $k_w = 1,0 \times 10^{-14}$. En agua pura $[H^+] = [OH^-]$ y las disoluciones que mantienen esta igualdad, se dice que son neutras. En una disolución ácida $[H_3O^+] > [OH^-]$ y en una disolución básica $[OH^-] > [H_3O^+]$. Las concentraciones molares de H_3O^+ y OH^- en disolución suelen ser

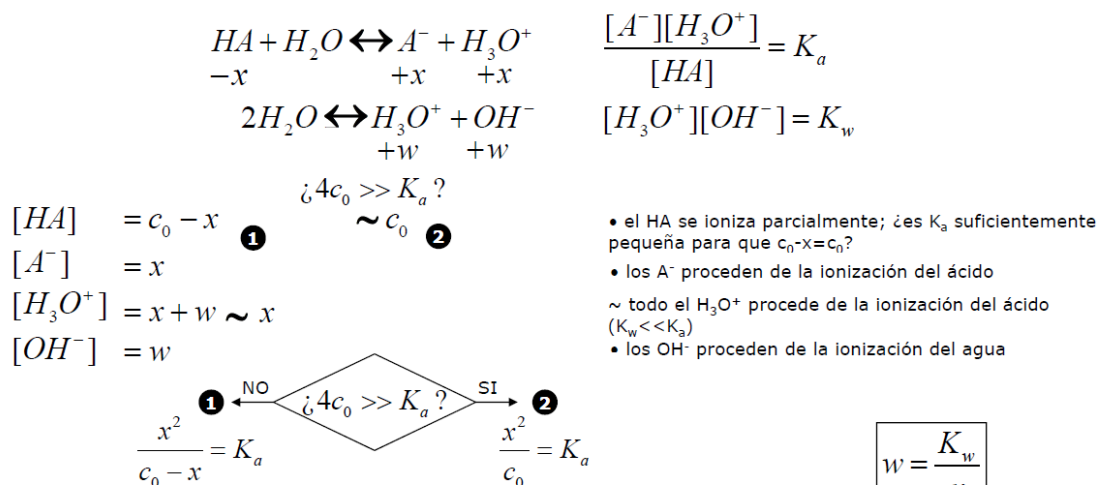
mucho menores a 1 M. $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$; $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$; $\text{pK}_w = -\log K_w$. A 25°C $\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$.

5.3 Fuerza de los ácidos y las bases

Los **ácidos y las bases fuertes** son electrolitos fuertes, es decir, se ionizan completamente en el agua. El equilibrio puede considerarse totalmente desplazado hacia la derecha, salvo en disoluciones muy concentradas. El aporte de la autoionización del agua a la concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en las disoluciones de ácidos fuertes y de OH^- en las bases fuertes es despreciable.

La mayor parte de los ácidos y las bases son **ácidos o bases débiles**, los cuales se ionizan, solo en forma limitada, en el agua. Los equilibrios de ionización de un ácido o una base quedan caracterizados mediante una constante de equilibrio llamada constante de ionización ácida o básica (K_a o K_b)

Disolución $\text{HA}(\text{ac})$ c_0 M. ¿Concentraciones molares de las especies presentes en la disolución?



Disolución $\text{B}(\text{ac})$ c_0 M. ¿Concentraciones molares de las especies presentes en la disolución?

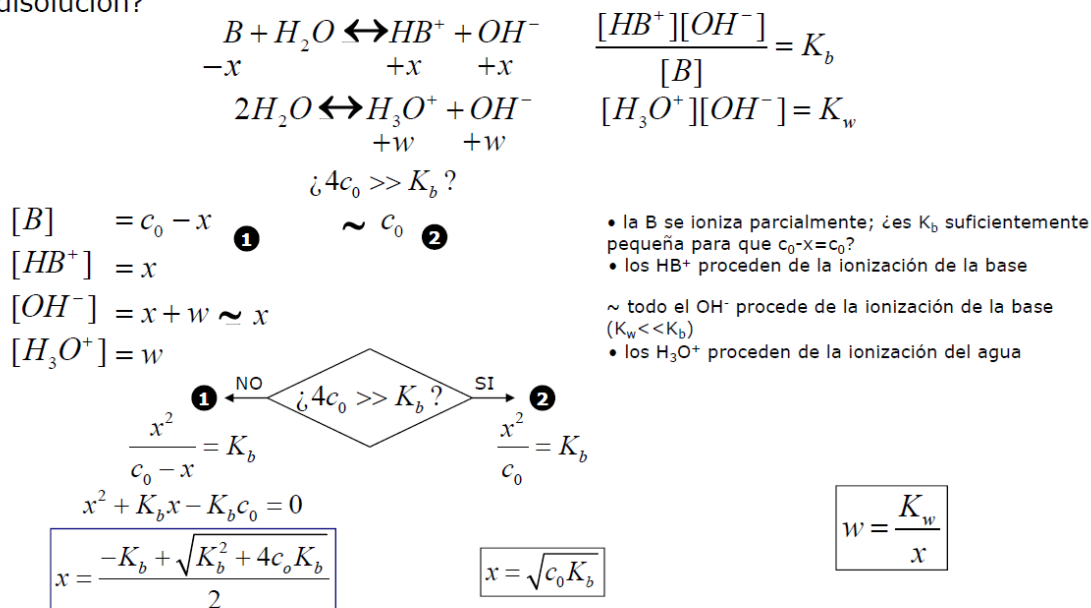


Tabla 5.1. Constantes de ionización de algunos ácidos débiles.

TABLE 10.1 Acidity Constants at 25°C*

Acid	K_a	pK_a
trichloroacetic acid, CCl_3COOH	3.0×10^{-1}	0.52
benzene sulfonic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	2.0×10^{-1}	0.70
iodic acid, HIO_3	1.7×10^{-1}	0.77
sulfurous acid, H_2SO_3	1.5×10^{-2}	1.81
chlorous acid, HClO_2	1.0×10^{-2}	2.00
phosphoric acid, H_3PO_4	7.6×10^{-3}	2.12
chloroacetic acid, CH_2ClCOOH	1.4×10^{-3}	2.85
lactic acid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	8.4×10^{-4}	3.08
nitrous acid, HNO_2	4.3×10^{-4}	3.37
hydrofluoric acid, HF	3.5×10^{-4}	3.45



*The values for K_a listed here have been calculated from pK_a values with more significant figures than shown so as to minimize rounding errors. Values for polyprotic acids—those capable of donating more than one proton—refer to the first deprotonation.

†The proton transfer equilibrium is $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$.

Tabla 5.2. Constantes de ionización de algunas bases débiles.

TABLE 10.2 Basicity Constants at 25°C*

Base	K_b	pK_b
urca, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1.3×10^{-14}	13.90
aniline, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4.3×10^{-10}	9.37
pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1.8×10^{-9}	8.75
hydroxylamine, NH_2OH	1.1×10^{-8}	7.97
nicotine, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	1.0×10^{-6}	5.98
morphine, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	1.6×10^{-6}	5.79
hydrazine, NH_2NH_2	1.7×10^{-6}	5.77



*The values for K_b listed here have been calculated from pK_b values with more significant figures than shown so as to minimize rounding.

5.4 Grado de ionización

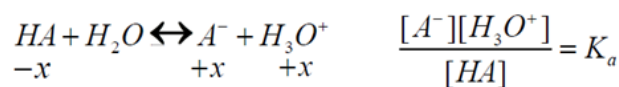
Otra manera de medir la fuerza de un ácido es mediante su grado de ionización.

$$\text{Grado de ionización} = \frac{\text{molaridad del ácido ionizado}}{\text{molaridad del ácido inicial}} \times 100$$

$$[\text{HA}] = c_0 - x = c_0(1 - \alpha)$$

$$[\text{A}^-] = x = c_0\alpha$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = c_0\alpha$$



$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4c_0K_a}}{2c_0}$$

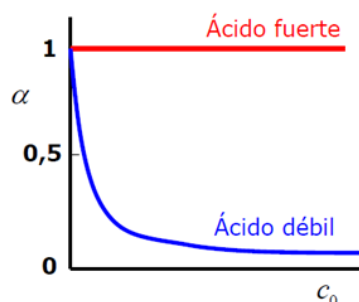
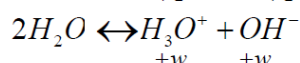
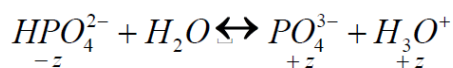
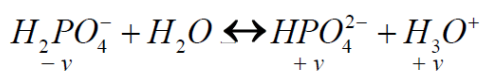
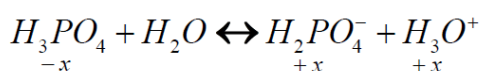


Figura 5.1. Dependencia de la concentración inicial del ácido en función del porcentaje de ionización. A concentraciones muy bajas, todos los ácidos (fuertes y débiles) están casi completamente ionizados.

5.5 Ácidos polipróticos

Ejemplo: H_3PO_4 , con $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$



$$[H_3PO_4] = c_0 - x$$

$$[H_2PO_4^-] = x - y \sim x \quad (K_{a2} \ll K_{a1})$$

$$[HPO_4^{2-}] = y - z \sim y \quad (K_{a3} \ll K_{a2})$$

$$[PO_4^{3-}] = z$$

$$[H_3O^+] = x + y + z + w \sim x \quad (& K_w \ll K_{a1})$$

$$[OH^-] = w$$

$$\frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = K_{a1} = 7,1 \times 10^{-3}$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$$

$$\frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = K_{a3} = 4,4 \times 10^{-13}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

$\frac{x^2}{c_0 - x} = K_{a1} \longrightarrow x$	1
$y = K_{a2} \longrightarrow y$	2
$\frac{z x}{y} = K_{a3} \longrightarrow z$	3
$x w = K_w \longrightarrow w$	4

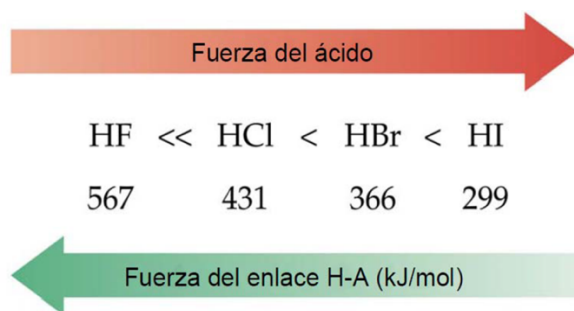
5.6. Justificación de propiedades ácido base

Si consideramos un ácido HX, la fuerza del ácido se mide por su tendencia a ionizarse. Hay dos factores que determinan el grado de ionización del ácido. Uno es la fuerza del enlace H-X, cuanto más fuerte sea el enlace, será más difícil que la molécula de HX se rompa y por tanto, el ácido será más débil. El otro factor es la polaridad del enlace H-X. Si el enlace es muy polar, hay una acumulación de cargas positivas y negativas en los átomos de H y de X, respectivamente. Una gran polaridad es característica de un ácido fuerte.

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_0} = \frac{x}{c_0}$$

$$\frac{c_0^2 \alpha^2}{c_0(1-\alpha)} = K_a \quad \frac{c_0 \alpha^2}{(1-\alpha)} = K_a$$

En los ácidos halogenhídricos el factor predominante en la determinación de la fuerza del ácido es la entalpía de enlace.



Sin embargo, las propiedades ácidas de los hidrácidos aumentan a medida que avanzamos de izquierda a derecha en un periodo, al aumenta la electronegatividad del átomo X.

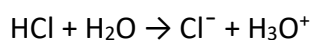
	Grupo			
	4A	5A	6A	7A
Periodo 2	CH ₄ Sin propiedades ácido - base	NH ₃ Base débil	H ₂ O ---	HF Ácido débil
Periodo 3	SiH ₄ Sin propiedades ácido - base	PH ₃ Base débil	H ₂ S Ácido débil	HCl Ácido fuerte

Al comparar la fuerza de los oxoácidos, se dividen en dos grupos.

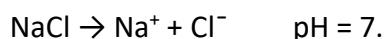
1. Oxoácidos que tienen diferentes átomos centrales que pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica y que tiene el mismo número de oxidación. Dentro de este grupo, aumenta la fuerza de los ácidos a medida que se incrementa la electronegatividad del átomo central.
2. Oxoácidos que tienen el mismo átomo central pero diferente número de grupos unidos a él. Dentro de este grupo, la fuerza del ácido se incrementa a medida que aumenta el número de oxidación del átomo central.

5.7 Comportamiento ácido-base de los iones: hidrólisis

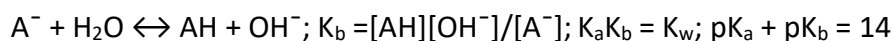
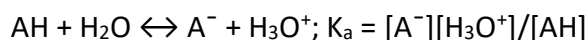
Los iones procedentes de la ionización de ácidos o de bases fuertes son estables, no tienen carácter ni ácido ni básico, por lo que no reaccionan con el agua. Como consecuencia, las disoluciones de sales de ácidos y bases fuertes son neutras.



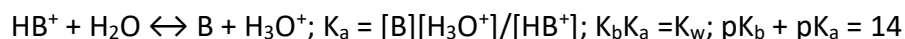
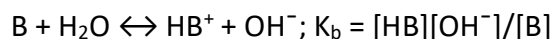
Disolución de una sal de ácido fuerte y base fuerte



Los iones resultantes de la ionización de un ácido débil presentan un comportamiento básico, por lo que establecen un equilibrio ácido-base. Así:

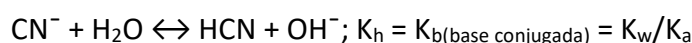
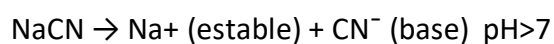


Los iones resultantes de la ionización de una base débil presentan un comportamiento ácido, por lo que establecen un equilibrio ácido-base. Así:

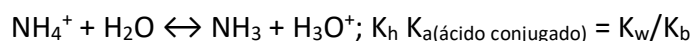
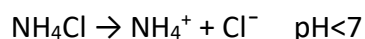


La hidrólisis es un proceso por el que el catión o anión de una sal, siempre que proceda de una base débil o un ácido débil, reacciona con el agua generando su base o ácido conjugado.

Disolución de una sal de ácido débil y base fuerte



Disolución de una sal de base débil y ácido fuerte

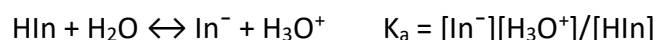


Disolución de una sal de ácido débil y base débil

El pH resultante dependerá de la fuerza ácida o básica de los iones (valores de K_a y K_b del ácido y de la base conjugados)

5.8 Indicadores ácido-base

Son sustancias cuyo color depende del pH de la disolución. Suelen ser ácidos débiles cuyas formas, ácida y base conjugada presentan colores distintos.



Color A Color B

Si $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ $\text{pH} = \text{p}K_a$; Cuando $\text{pH} \ll \text{p}K_a$ $[\text{HIn}] \gg [\text{In}^-]$ color A; $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] > 10$

Cuando $\text{pH} \gg \text{p}K_a$ $[\text{In}^-] \gg [\text{HI}]$ color B; $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] < 0,1$

5.9 Valoraciones ácido-base

Se trata de un procedimiento analítico para determinar la concentración de un ácido o una base en disolución mediante una reacción de neutralización ácido base.

Punto de equivalencia: es el momento en la valoración en el que los reactivos valorante y valorado han reaccionado en cantidades estequiométricas.

Punto final: es el momento en el que se detiene la valoración. Se determina mediante la observación de un cambio brusco por ej. color de un indicador (viraje), pH indicado en un pH-metro, etc.

El indicador se elige para que el punto final coincida con el punto de equivalencia.

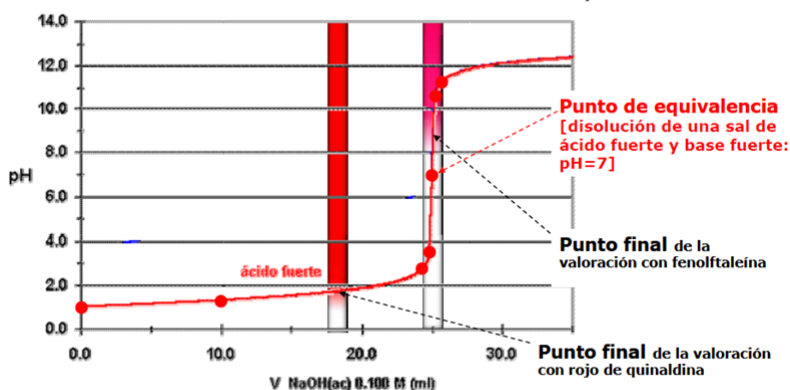


Figura 5.2. Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, donde se indica el punto final y el punto de equivalencia.

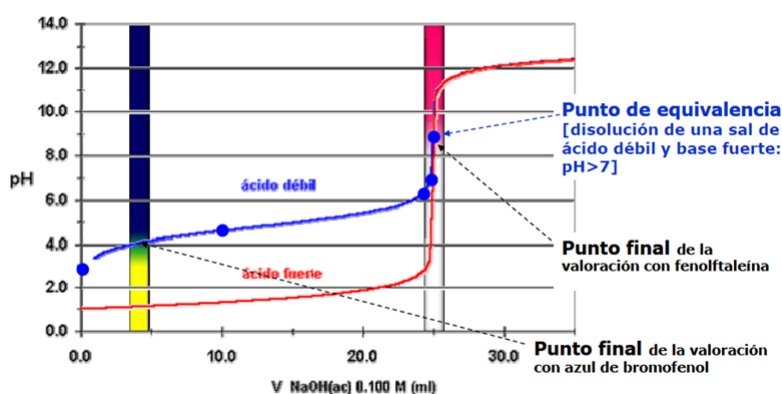


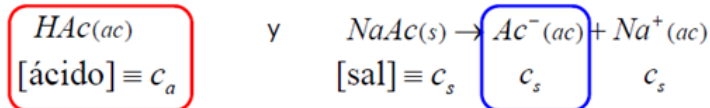
Figura 5.3. Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte, donde se indica el punto final y el punto de equivalencia.

5.10. Disoluciones reguladoras

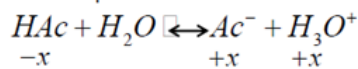
Una disolución reguladora ácido-base, amortiguadora o tampón mantiene el pH estable ante posibles adiciones de ácidos y de bases. Contiene cantidades suficientes de un ácido, capaz de neutralizar las bases que se añadan, y de una base, capaz asimismo de neutralizar los ácidos que se añadan a la disolución. El ácido y la base no pueden reaccionar entre sí.

Una disolución amortiguadora consiste en una disolución de ácidos débiles y sales de sus bases conjugadas, o disoluciones de bases débiles y sales de sus ácidos conjugados.

Preparación de una disolución reguladora. Se elige un ácido débil con pK_a próximo al valor de pH deseado. Las molaridades de la sal y del ácido deben ser mucho mayores que el K_a o K_b . La razón entre las molaridades del sal y del ácido debe estar comprendida entre 0,1 y 10.



Se establece el equilibrio:



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

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

$$\begin{aligned} (\text{si } K_a \ll) \quad & -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = -\log K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \\ [\text{AcH}] = c_a - x \sim c_a & \\ [\text{Ac}^-] = c_s + x \sim c_s & \end{aligned}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{Ac}^-}}{n_{\text{HAc}}} \approx \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{base}}}{n_{\text{ácido}}}$$

Ec. de
Henderson-Hasselbach

PROBLEMAS

1. Clasificar las siguientes especies químicas como ácidos o bases de Lewis: OH^- ; H^+ ; NH_3 ; Cu^{2+} ; Cl^- ; AlCl_3 ; CaO ; SO_3 ; PH_3 ; H_2O . Cuáles de estas especies pueden ser también ácido o base Brönsted.
2. ¿Cuál de las siguientes especies es anfótera? a) OH^- ; b) PO_4^{3-} ; c) H_3PO_4 ; d) H_2PO_4^- .
3. Indicar si son correctas o no las siguientes proposiciones: a) el pH de una disolución 0,1M de HCl es menor que el de una disolución 0,1M de HF; b) el producto iónico del agua es $1,0 \times 10^{-14}$ a 25°C y $4,8 \times 10^{-14}$ a 100°C , luego a 0°C una disolución de pH=7 es ácida. Dato: K_a del HF= $7,2 \times 10^{-4}$.
4. Se disuelve un gramo de amoníaco en agua, obteniéndose 650 mL de disolución cuyo pOH = 2,89. Hallar la constante de ionización del amoníaco.
5. Se disuelven en suficiente agua 0,23 moles de un ácido monoprótico desconocido hasta preparar 2,55 L de disolución. Si el pH de la disolución es 3,62. ¿Cuál será la constante de disociación del ácido?
6. La constante K_a del ácido hipobromoso (HBrO) es $2,1 \cdot 10^{-9}$, mientras que la del ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$) es $6,6 \cdot 10^{-5}$. a) ¿Cuál es la K_b del ión hipobromito? ¿y la del ión benzoato?; b) ¿Cuál de los dos ácidos será más fuerte? ¿Cuál de las dos bases hipobromito y benzoato será más débil?.
7. Se valoran 50 mL de disolución 1M de HCl con disolución 1M de NaOH. Determinar el pH de la disolución después de haberse agregado los siguientes volúmenes de disolución 1M de NaOH: a) 49,99 mL; b) 50,00 mL; c) 50,01 mL.
8. Calcular el pH de la disolución que se obtiene al diluir a 100 cc una mezcla formada por 50 cc de ácido acético 0.1M y 20 cc de sosa 0.1M. Dato: K_a del HAc= $1,8 \times 10^{-5}$.
9. Calcular el pH de disoluciones 0,1M de: KF; FeCl_3 ; KCN. Datos: K_a del HF= $7,2 \times 10^{-4}$; K_a del HCN= $4,0 \times 10^{-10}$; K_h del Fe^{3+} = $2,0 \times 10^{-3}$.

10. Ordenar las siguientes disoluciones acuosas equimoleculares en orden creciente de acidez, explicando el criterio de la elección: KBr; AlCl_3 ; NaAc.
11. Calcular el pH de disoluciones 0,2 M de: a) sulfato de aluminio $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$; b) cloruro amónico $[\text{NH}_4\text{Cl}]$. Datos: pK_a del $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 4,9$; K_b del $\text{NH}_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
12. Calcular el pH al ir añadiendo a 100 ml de ácido acético 0,2 M una disolución 0,2 M de sosa: a) pH del ácido acético 0,2 M inicial; b) pH después de añadir 50 ml de NaOH; c) pH después de añadir 100 ml de NaOH; d) pH después de añadir 101 ml de NaOH ($\text{K}_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).