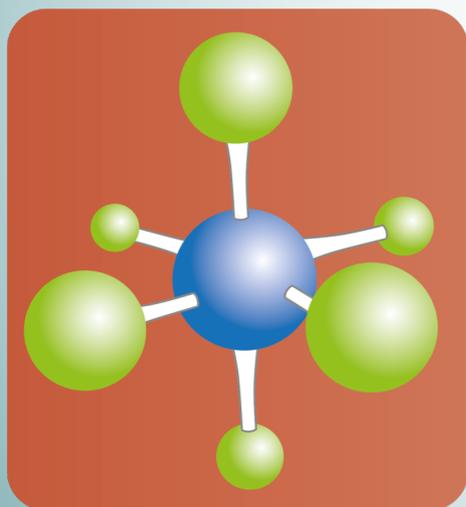


Química

BLOQUE II: REACCIÓN QUÍMICA COMO BASE DE PROCESOS INDUSTRIALES

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/)

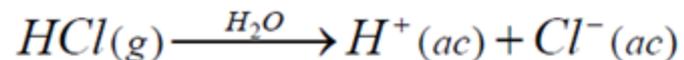


TEMA 5. ÁCIDOS Y BASES

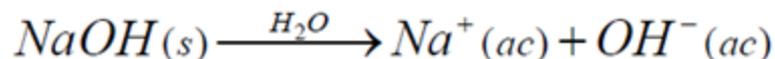
1. Ácidos y bases.
2. Producto iónico del agua. Disoluciones neutras, ácidas y básicas.
Concepto de pH.
3. Fuerza de los ácidos y las bases.
4. Grado de ionización.
5. Ácidos polipróticos.
6. Justificación de propiedades ácido-base.
7. Comportamiento ácido-base de los iones: hidrólisis
8. Indicadores ácido-base.
9. Reacciones ácido-base. Valoraciones.
10. Disoluciones reguladoras. Capacidad amortiguadora.

1. Ácidos y bases

- Teoría de Arrhenius: (punto de partida, superada)
 - **Ácido**: sustancia que produce protones (H^+) en agua



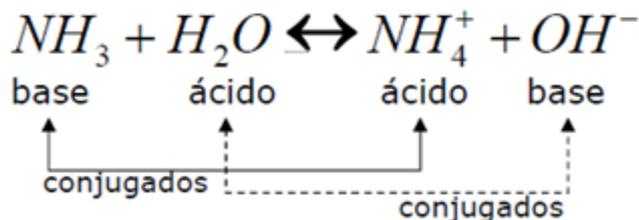
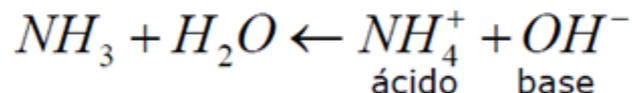
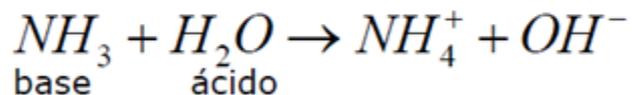
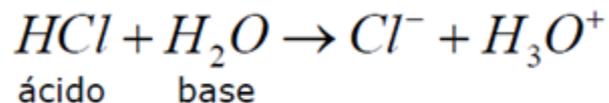
- **Base o álcali**: sustancia que produce iones hidroxilo (OH^-) en agua



- ¿Por qué es alcalino el amoniac, NH_3 ?
 - “Porque en disolución acuosa forma NH_4OH , que cede OH^- .”
 - ¡Pero nunca se ha detectado la especie química NH_4OH en agua!
 - Necesitamos otra teoría

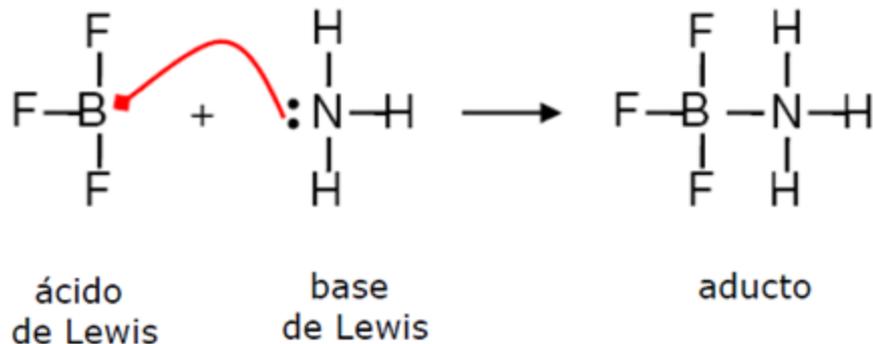
1. Ácidos y bases

- Teoría de Brønsted y Lowry: (aceptada hoy para ácidos y bases en disolución acuosa)
 - **Ácido**: dador de protones
 - **Base o álcali**: aceptor de protones
 - Reacción ácido-base: reacción de intercambio de protones



1. Ácidos y bases

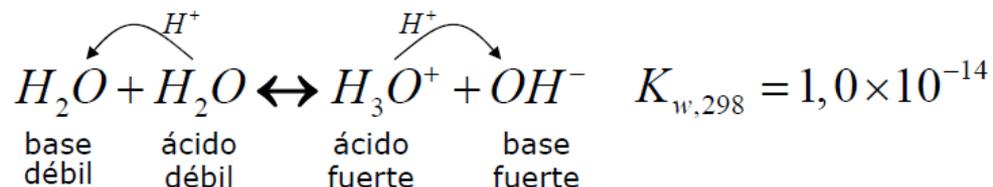
- Teoría de Lewis: (aceptada hoy para ácidos y bases en general)
 - **Ácido**: aceptor de pares de electrones
 - **Base o álcali**: dador de pares de electrones
 - Reacción ácido-base: reacción de intercambio de pares de electrones



2. Producto iónico del agua

Ácidos y bases en disolución

Equilibrio de autoionización.



Anfótero: sustancia que puede actuar como ácido y como base

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

(Aunque no escribamos el subíndice eq, nos referimos a concentraciones de equilibrio de aquí en adelante)

Agua pura: $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$

a 25°C: $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1,0 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

a 60°C: $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{9,6 \times 10^{-14}} = 3,1 \times 10^{-7} \text{ M}$

Dsln. ácida $[H_3O^+] > [OH^-]$	Dsln. neutra $[H_3O^+] = [OH^-]$	Dsln. básica o alcalina $[H_3O^+] < [OH^-]$
------------------------------------	-------------------------------------	--

2. Producto iónico del agua

pH, pOH y pK

Las concentraciones molares de H_3O^+ y de OH^- en disolución suelen ser mucho menores que 1 M; p.ej:

$$[H_3O^+] = 3,7 \times 10^{-4} M$$

$$[OH^-] = 2,7 \times 10^{-11} M$$

$$25^\circ C$$

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-3,43} M$$

$$[OH^-] = 10^{-10,57} M$$

$$K_w = 10^{-14,00}$$

Def.:

$$pH \equiv -\log[H_3O^+]$$

$$pOH \equiv -\log[OH^-]$$

$$pK_w \equiv -\log K_w$$

$$pH = 3,43$$

$$pOH = 10,57$$

$$pK_w = 14,00$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

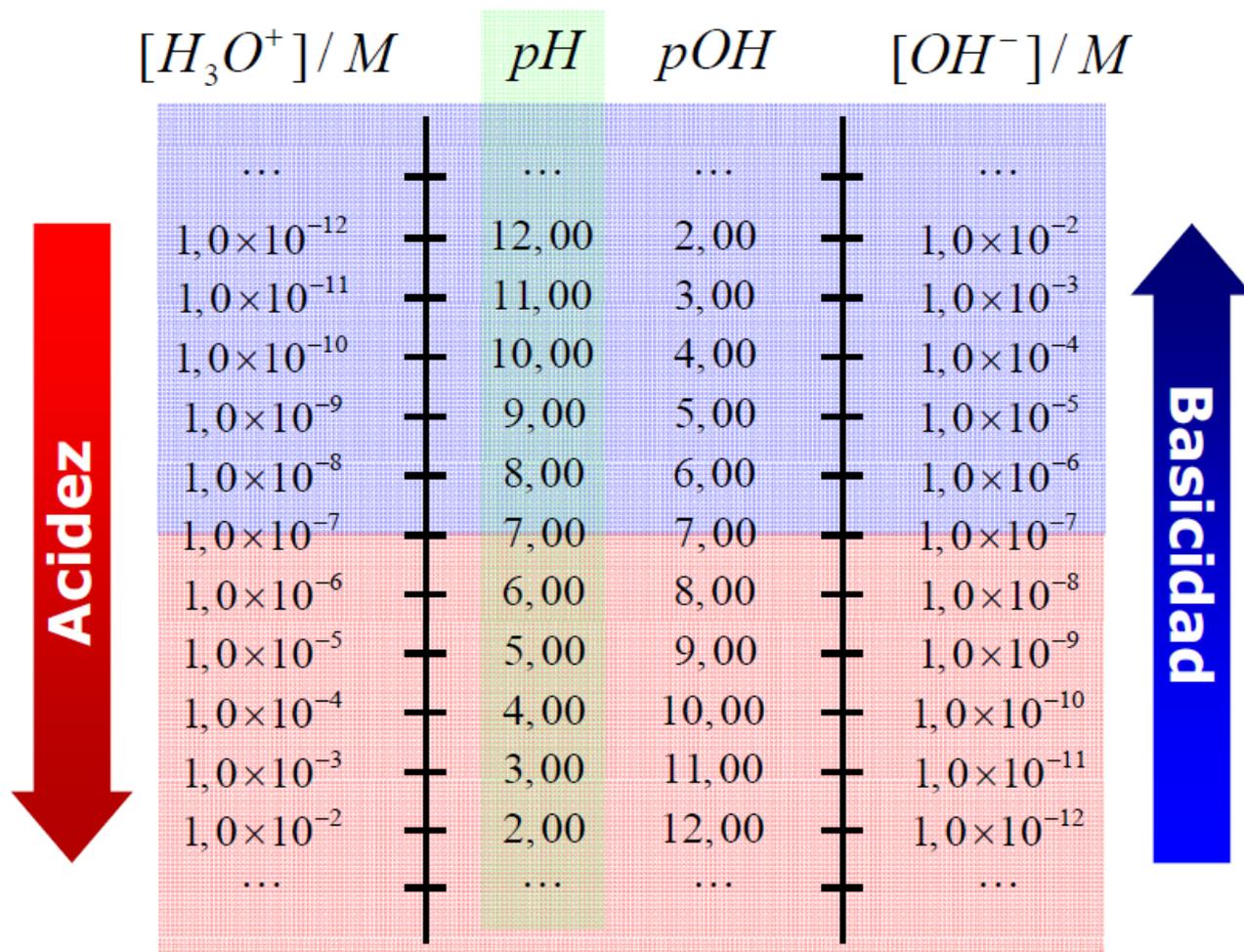
$$-\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = -\log K_w$$

$$pH + pOH = pK_w$$

$$25^\circ C; \quad pH + pOH = 14,00$$

2. Producto iónico del agua

pH, pOH y pK



2. Producto iónico del agua

pH y pOH

Una muestra de agua de lluvia tiene $\text{pH}=4,35$. ¿Cuánto vale $[\text{H}_3\text{O}^+]$?

$$4,35 = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \log[\text{H}_3\text{O}^+] = -4,35 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,35} = 4,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Una muestra de un amoníaco de uso doméstico tiene $\text{pH}=11,28$. ¿Cuánto vale $[\text{OH}^-]$?

$$pOH = 14,00 - pH = 14,00 - 11,28 = 2,72$$

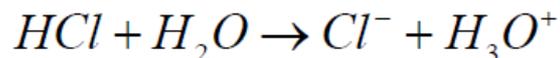
$$2,72 = -\log[\text{OH}^-] \quad [\text{OH}^-] = 10^{-2,72} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

3. Fuerza de los ácidos y las bases

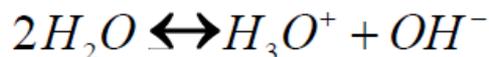
Ácidos y bases fuertes

Tienen el equilibrio de ionización muy desplazado a la derecha

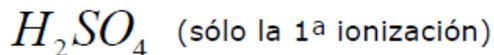
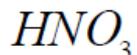
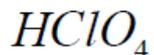
- puede considerarse totalmente desplazado, salvo en disoluciones muy concentradas



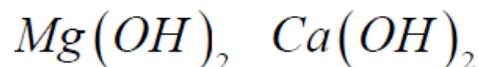
- el aporte de la autoionización del agua a la concentración de H_3O^+ en las disoluciones de ácidos fuertes y de OH^- en las de bases fuertes es despreciable



Ácidos fuertes más frecuentes



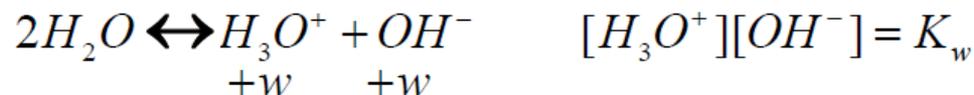
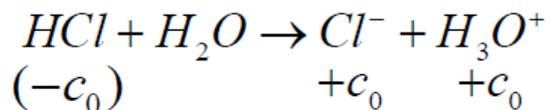
Bases fuertes más frecuentes



3. Fuerza de los ácidos y de las bases

Ácidos y bases fuertes

Ejemplo: Disolución HCl(ac) 0,015 M. ¿Cuánto valen las concentraciones molares de las especies presentes en la disolución y el pH?



$$[\text{Cl}^-] = c_0 = 0,015\text{M} \quad \textcircled{1}$$

• los Cl⁻ proceden de la ionización del ácido

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 + w \sim c_0 = 0,015\text{M} \quad \textcircled{2}$$

~ todo el H₃O⁺ procede de la ionización del ácido

$$[\text{OH}^-] = w = 6,7 \times 10^{-13}\text{M} \quad \textcircled{3}$$

• los OH⁻ proceden de la ionización del agua

$\textcircled{3}$ • [H₃O⁺] y [OH⁻] deben ser consistentes con K_w

$\textcircled{4}$

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] \\
 &= 1,0 \times 10^{-14} / 0,015 \\
 &= 6,7 \times 10^{-13}\text{M}
 \end{aligned}$$

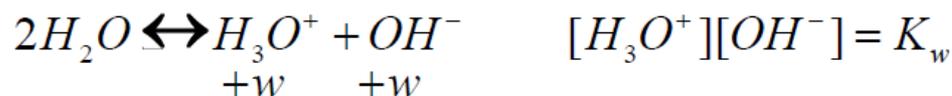
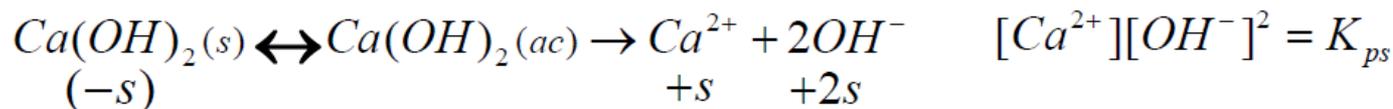
$$pH = -\log 0,015 = 1,82$$

3. Fuerza de los ácidos y de las bases

Ácidos y bases fuertes

Ejemplo: Disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{ac})$. ¿Cuánto valen las concentraciones molares de las especies presentes en la disolución y el pH?

[$\text{Ca}(\text{OH})_2$: solubilidad a 25°C 0,16 g/100 ml.]



$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 0,022M \quad \textcircled{1}$$

• los Ca^{2+} proceden de la ionización de la base disuelta

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = w = 2,3 \times 10^{-13} M \quad \textcircled{3}$$

• los H_3O^+ proceden de la ionización del agua

$$[\text{OH}^-] = 2s + w \sim 2s = 0,044M \quad \textcircled{2}$$

~ todo el OH^- procede de la ionización de la base disuelta

$\textcircled{1}$ • la concentración de base disuelta e ionizada es su solubilidad molar

$$\frac{0,16 \text{ g } \text{Ca}(\text{OH})_2}{100 \text{ ml dsln}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Ca}(\text{OH})_2}{74,1 \text{ g } \text{Ca}(\text{OH})_2} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}}$$

$$= 0,022M$$

$\textcircled{3}$ • $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ deben ser consistentes con K_w

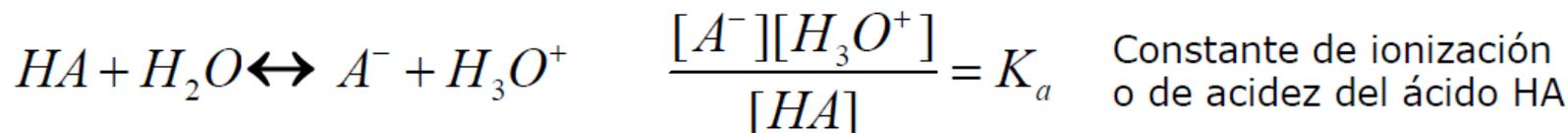
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} / 0,044 = 2,3 \times 10^{-13} M$$

$\textcircled{4}$ $pH = -\log 2,3 \times 10^{-13} = 12,64$

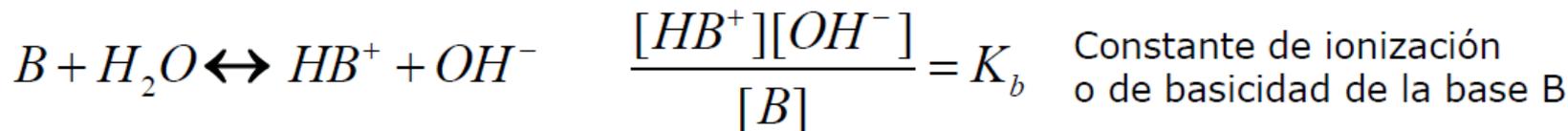
3. Fuerza de los ácidos y las bases

Ácidos y bases débiles

Es necesario considerar su equilibrio de ionización



- ácidos más fuertes cuanto mayor K_a (cuanto menor pK_a)



- bases más fuertes cuanto mayor K_b (cuanto menor pK_b)

3. Fuerza de los ácidos y las bases

Ácidos y bases 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



Fuerza del ácido

*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 $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$.

3. Fuerza de los ácidos y las bases

Bases débiles

TABLE 10.2 Basicity Constants at 25°C*

Base	K_b	pK_b
urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	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

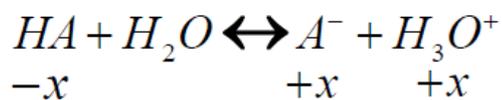
Fuerza de la base

*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

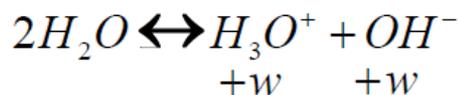
3. Fuerza de los ácidos y las bases

Ácidos débiles

Disolución HA(ac) c_0 M. ¿Concentraciones molares de las especies presentes en la disolución?



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



$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

¿ $4c_0 \gg K_a$?
 $\sim c_0$

$$[HA] = c_0 - x \quad \text{①}$$

$$[A^-] = x$$

$$[H_3O^+] = x + w \sim x$$

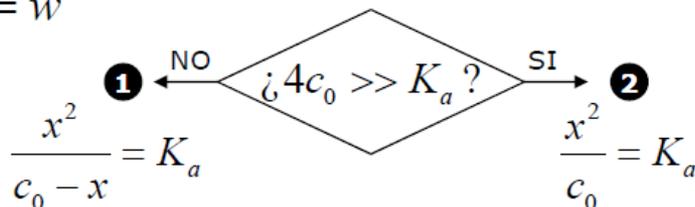
$$[OH^-] = w$$

• el HA se ioniza parcialmente; ¿es K_a suficientemente pequeña para que $c_0 - x = c_0$?

• los A^- proceden de la ionización del ácido

~ todo el H_3O^+ procede de la ionización del ácido ($K_w \ll K_a$)

• los OH^- proceden de la ionización del agua



① $\frac{x^2}{c_0 - x} = K_a$

$$x^2 + K_a x - K_a c_0 = 0$$

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

② $\frac{x^2}{c_0} = K_a$

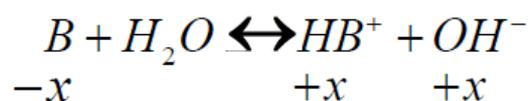
$$x = \sqrt{c_0 K_a}$$

$$w = \frac{K_w}{x}$$

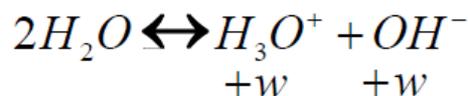
3. Fuerza de los ácidos y las bases

Bases débiles

Disolución B(ac) c_0 M. ¿Concentraciones molares de las especies presentes en la disolución?



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



$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$\text{¿} 4c_0 \gg K_b \text{?}$$

$$[B] = c_0 - x \quad \text{①}$$

$$\sim c_0 \quad \text{②}$$

$$[HB^+] = x$$

$$[OH^-] = x + w \approx x$$

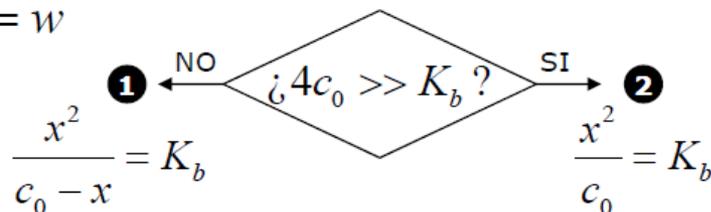
$$[H_3O^+] = w$$

- la B se ioniza parcialmente; ¿es K_b suficientemente pequeña para que $c_0 - x = c_0$?

- los HB^+ proceden de la ionización de la base

~ todo el OH^- procede de la ionización de la base ($K_w \ll K_b$)

- los H_3O^+ proceden de la ionización del agua



$$x^2 + K_b x - K_b c_0 = 0$$

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4c_0 K_b}}{2}$$

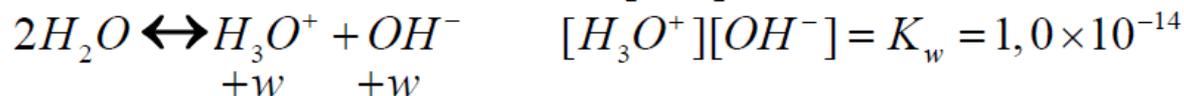
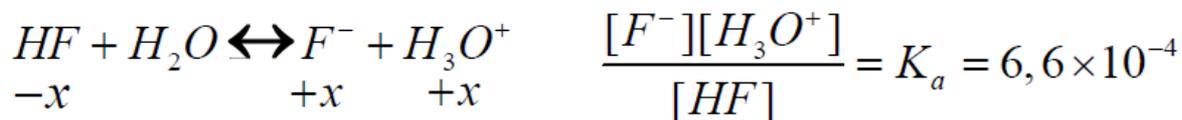
$$x = \sqrt{c_0 K_b}$$

$$w = \frac{K_w}{x}$$

3. Fuerza de los ácidos y las bases

Ácidos débiles

Ejemplo: Disolución HF(ac) **0,15 M**. ¿Cuánto valen las concentraciones molares de las especies presentes en la disolución y el pH? [HF: $K_a = 6,6 \times 10^{-4}$]



$$[HF] = c_0 - x \sim c_0$$

$$= 0,15M$$

$$[F^-] = x$$

$$= 0,0099M$$

$$[H_3O^+] = x + w \sim x$$

$$= 0,0099M$$

$$[OH^-] = w$$

$$= 1,0 \times 10^{-12}M$$

$$[HF] \gg [F^-] = [H_3O^+] \gg \gg [OH^-]$$

$$¿4c_0 \gg K_a ?$$

SI

$$\frac{x^2}{c_0} = K_a \quad x = \sqrt{c_0 K_a}$$

$$x = 9,9 \times 10^{-3}$$

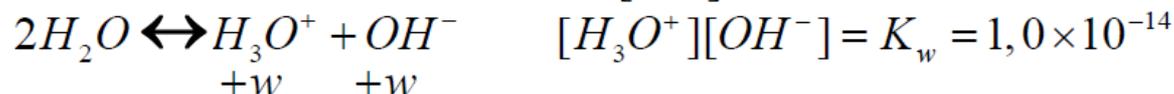
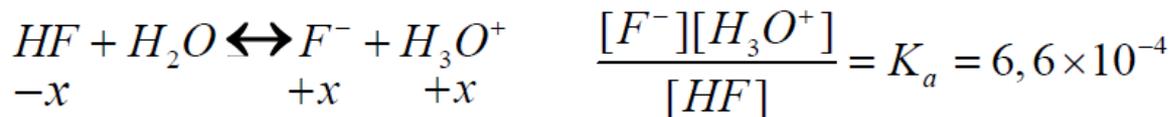
$$w = \frac{K_w}{x} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{9,9 \times 10^{-3}} = 1,0 \times 10^{-12}$$

$$pH = -\log 9,9 \times 10^{-3} = 2,00$$

3. Fuerza de los ácidos y las bases

Ácidos débiles

Ejemplo: Disolución HF(ac) **0,00150 M**. ¿Cuánto valen las concentraciones molares de las especies presentes en la disolución y el pH? [HF: $K_a = 6,6 \times 10^{-4}$]



$[HF]$	$= c_0 - x$	$= 0,00078M$
$[F^-]$	$= x$	$= 0,00072M$
$[H_3O^+]$	$= x + w \sim x$	$= 0,00072M$
$[OH^-]$	$= w$	$= 1,4 \times 10^{-11}M$

$$[HF] > \approx [F^-] = [H_3O^+] \gg \gg [OH^-]$$

¿ $4c_0 \gg K_a$? NO

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

$$x = 7,2 \times 10^{-4}$$

$$w = \frac{K_w}{x} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{7,2 \times 10^{-4}} = 1,4 \times 10^{-11}$$

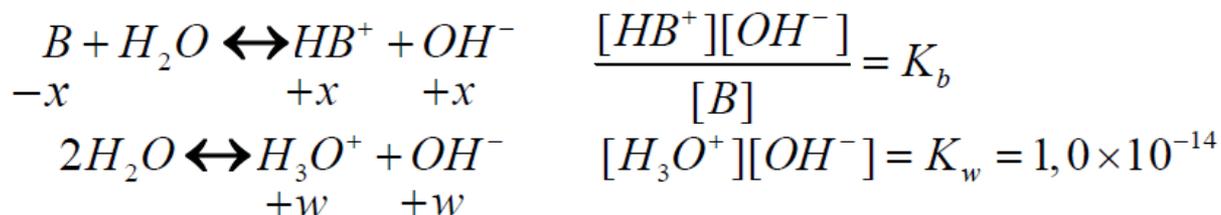
$$[\sqrt{c_0K_a} = 0,00099]$$

$$pH = -\log 7,2 \times 10^{-4} = 3,14$$

3. Fuerza de los ácidos y las bases

Bases débiles

Ejemplo: El pH de una disolución de piridina(ac) **0,0015 M** es 8,18 ¿Cuánto vale la constante de ionización de la piridina?



$$[B] = c_0 - x$$

$$[HB^+] = x$$

$$[OH^-] = x + w \sim x$$

$$[H_3O^+] = w$$

$$pOH = 14,00 - 8,18 = 5,82$$

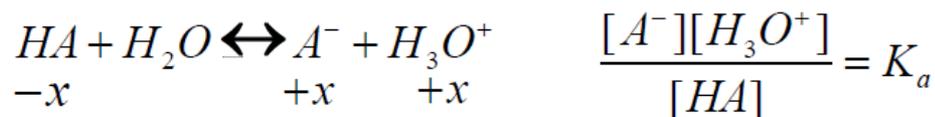
$$x = [OH^-] = 10^{-5,82} = 1,5 \times 10^{-6}$$

$$K_b = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} = \frac{(1,5 \times 10^{-6})^2}{0,0015 - 1,5 \times 10^{-6}} = 1,5 \times 10^{-9}$$

no es necesario considerar si se desprecia frente a c_0 o no

4. Grado de ionización

Grado de ionización (de un ácido o de una base débiles)



$$\text{Grado de ionización} = \frac{\text{Molaridad de ácido ionizado}}{\text{Molaridad de ácido inicial}} \times 100\%$$

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

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

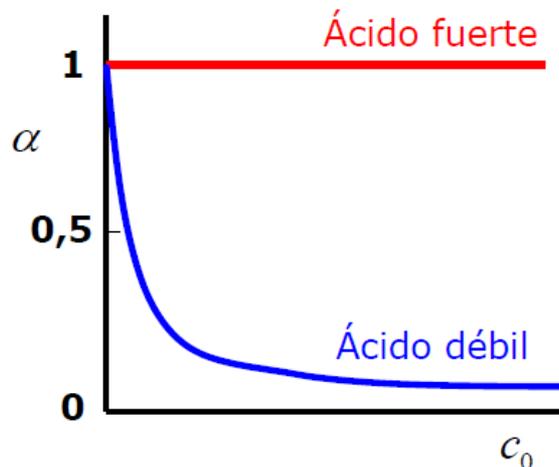
$$[A^-] = x = c_0\alpha$$

$$[H_3O^+] = x = c_0\alpha$$

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

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

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



4. Grado de ionización

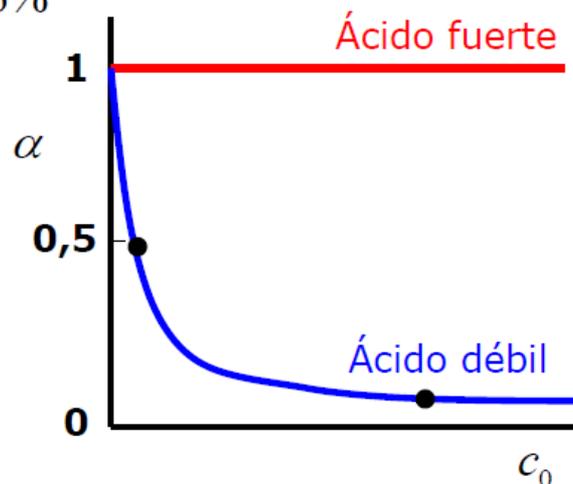
Grado de ionización (de un ácido o de una base débiles)

Ej.: ¿Cuál es el grado de ionización del HF(ac) 0,0015 M y del HF(ac) 0,15 M de los ejemplos de más atrás?

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

$$\text{HF(ac) } 0,0015 \text{ M: } \alpha = \frac{0,00072}{0,0015} = 0,48 = 48\%$$

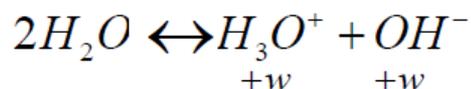
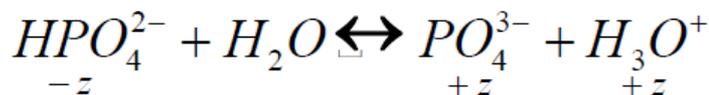
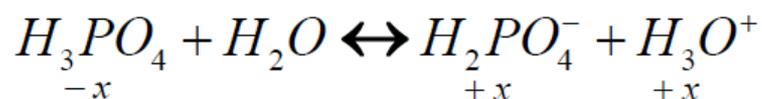
$$\text{HF(ac) } 0,15 \text{ M: } \alpha = \frac{0,0099}{0,15} = 0,066 = 6,6\%$$



5. Ácidos polipróticos

Ácidos polipróticos

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



$$[H_3PO_4] = c_0 - x$$

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

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

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

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

$$[OH^-] = w$$

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

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

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

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

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

5. Ácidos polipróticos

Ácidos polipróticos

Ejemplo: Disolución $H_3PO_4(ac)$ **3.00 M**. ¿Cuánto valen las concentraciones molares de las especies presentes en la disolución y el pH?

$$\begin{aligned}
 \textcircled{1} \quad & \text{¿} 4c_0 \gg K_{a1} \text{?} && \text{SI} && \frac{x^2}{c_0} = K_{a1} && x = \sqrt{c_0 K_{a1}} = \sqrt{3,00 \cdot 7,1 \times 10^{-3}} \\
 \textcircled{2} \quad & y = K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8} && && && x = 0,15 \\
 \textcircled{3} \quad & z = K_{a3} \frac{y}{x} = 4,4 \times 10^{-13} \frac{6,2 \times 10^{-8}}{0,15} = 1,9 \times 10^{-19} \\
 \textcircled{4} \quad & w = \frac{K_w}{x} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,15} = 6,7 \times 10^{-14}
 \end{aligned}$$

$[H_3PO_4] = c_0 - x$	$= 2,85 M$
$[H_2PO_4^-] = x - y \sim x$	$= 0,15 M$
$[HPO_4^{2-}] = y - z \sim y$	$= 6,2 \times 10^{-8} M$
$[PO_4^{3-}] = z$	$= 1,9 \times 10^{-19} M$
$[H_3O^+] = x + y + z + w \simeq x$	$= 0,15 M$
$[OH^-] = w$	$= 6,7 \times 10^{-14} M$

$$pH = -\log 0,15 = 0,82$$

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

6. Justificación de propiedades ácido-base

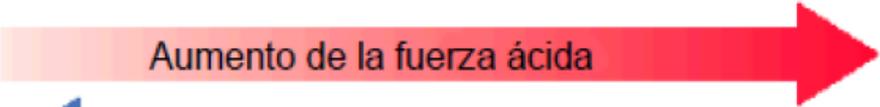
Justificación de propiedades ácido-base

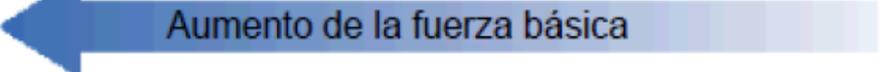
Hidrácidos (HX, X no metal)

	Grupo			
	4A	5A	6A	7A
Período 2	CH_4 Sin propiedades ácido - base	NH_3 Base débil	H_2O ---	HF Ácido débil
Período 3	SiH_4 Sin propiedades ácido - base	PH_3 Base débil	H_2S Ácido débil	HCl Ácido fuerte



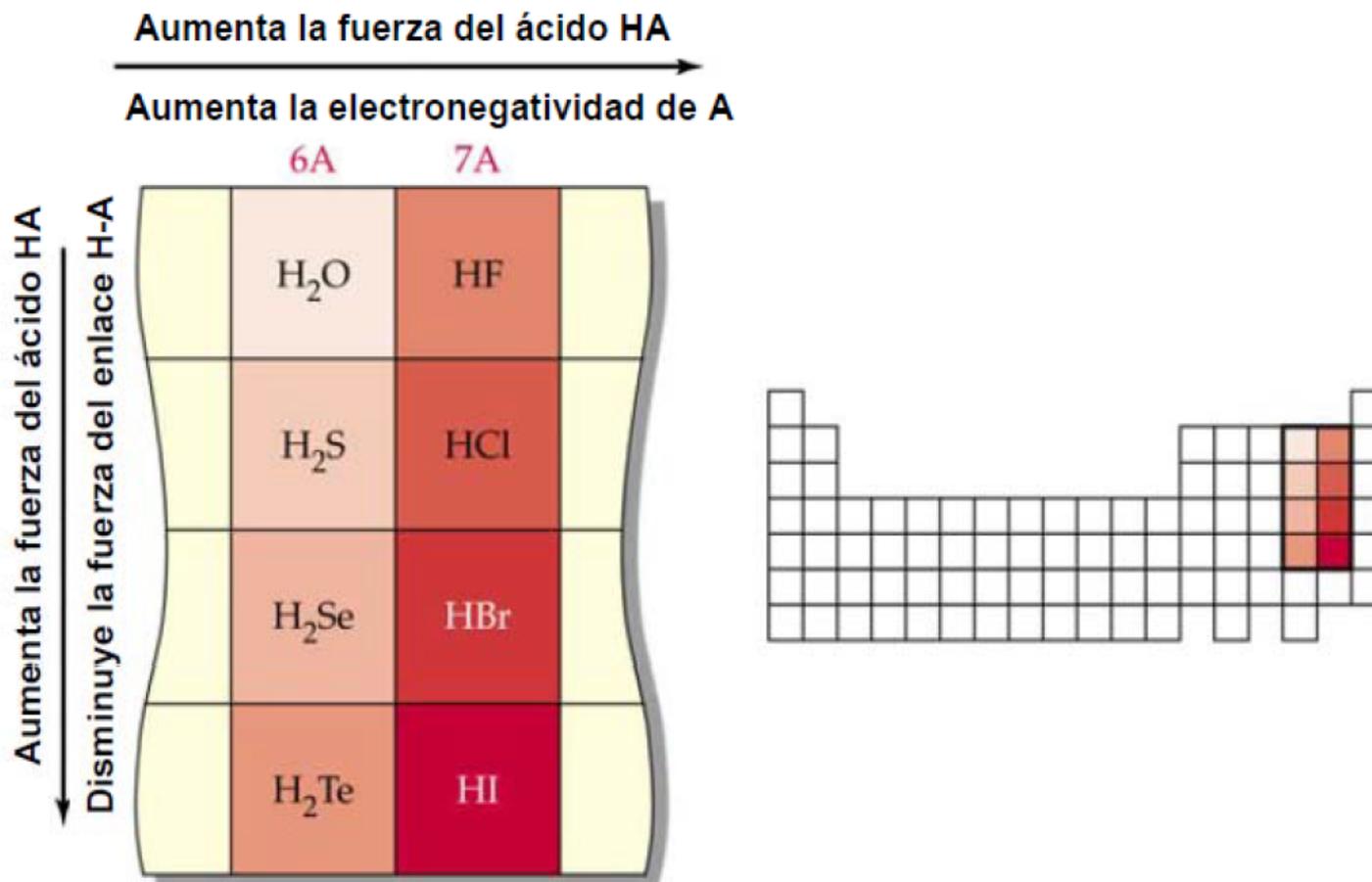






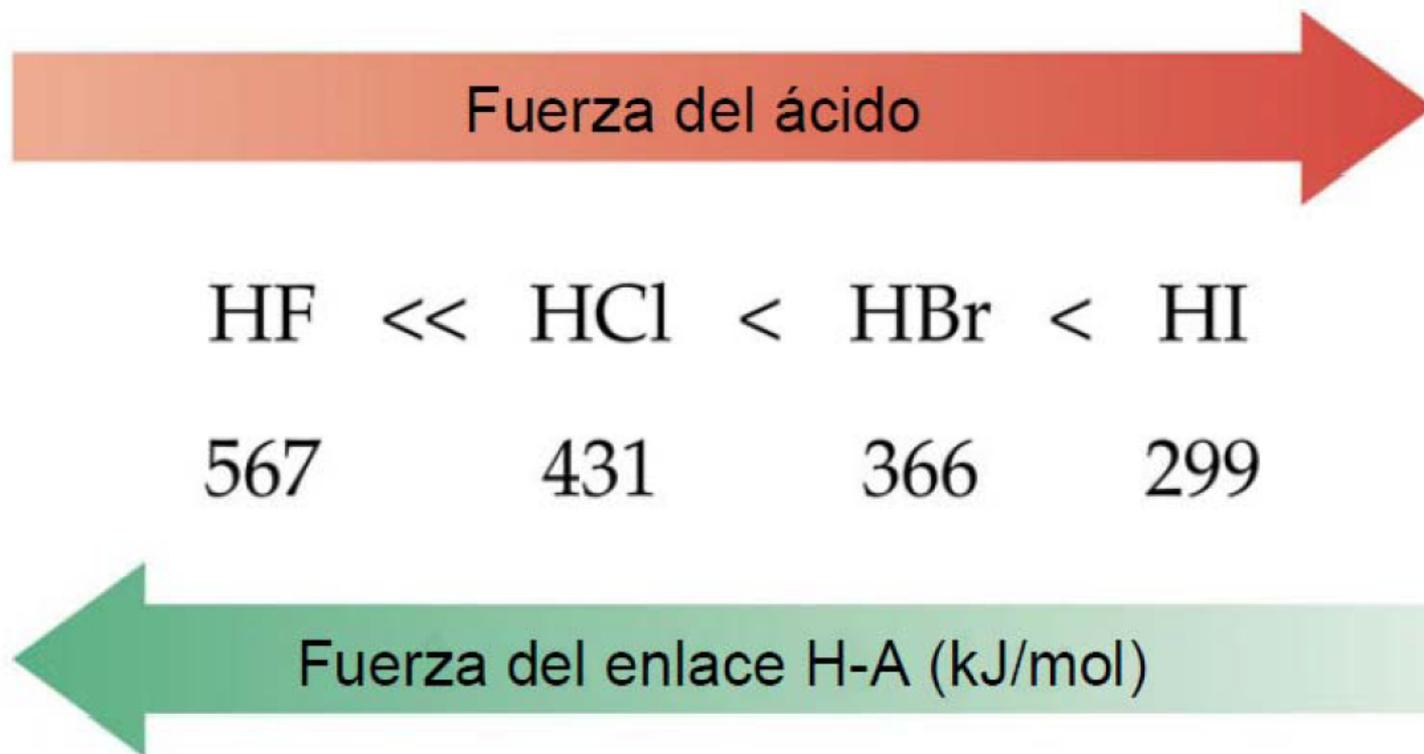
6. Justificación de propiedades ácido-base

Justificación de propiedades ácido-base



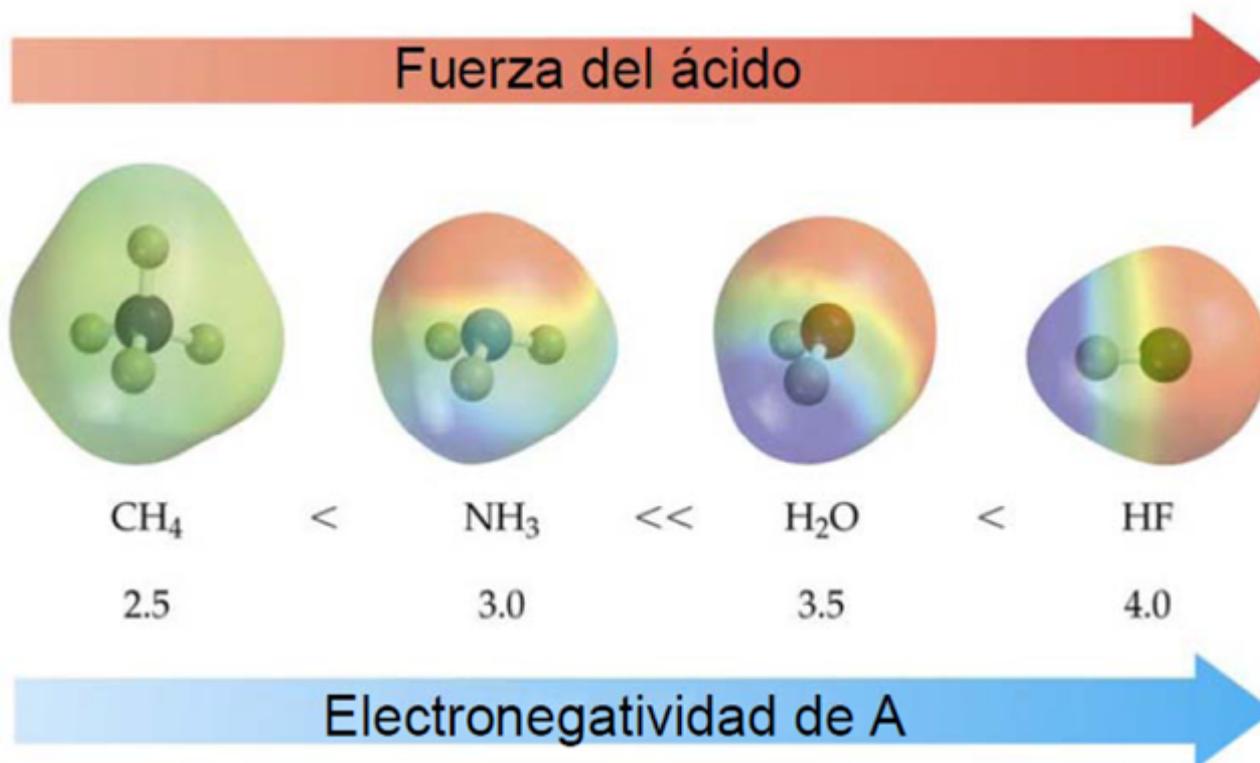
6. Justificación de propiedades ácido-base

Justificación de propiedades ácido-base



6. Justificación de propiedades ácido-base

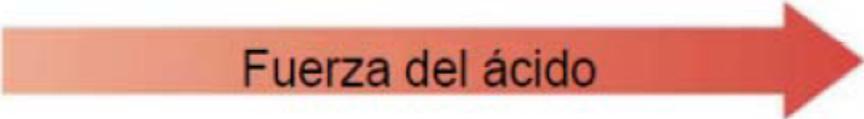
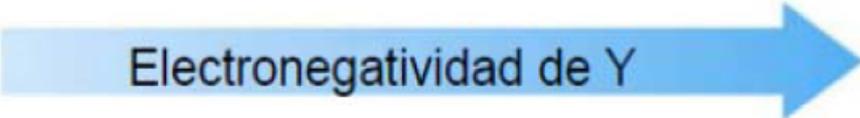
Justificación de propiedades ácido-base



Cuanto **más polar** o **más débil** es el enlace H-A, más fuerte es el hidrácido.

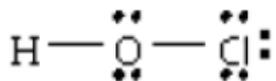
6. Justificación de propiedades ácido-base

Oxoácidos (HOX)

					
	Fuerza del ácido				
	H-O-I	<	H-O-Br	<	H-O-Cl
Cte de disociación, Ka.	2.3×10^{-11}		2.0×10^{-9}		3.5×10^{-8}
Electronegatividad	2.5		2.8		3.0
					
	Electronegatividad de Y				

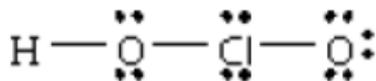
6. Justificación de propiedades ácido-base

Hipocloroso



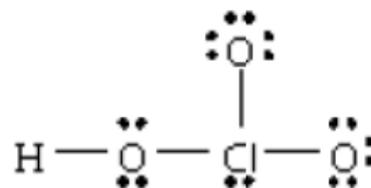
$$K_a = 3.0 \times 10^{-8}$$

Cloroso



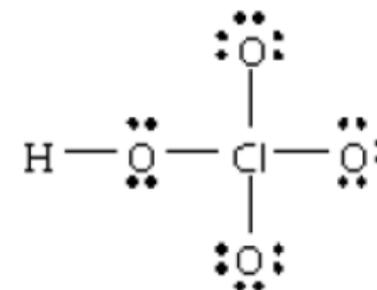
$$K_a = 1.1 \times 10^{-2}$$

Clórico



Ácido fuerte

Perclórico

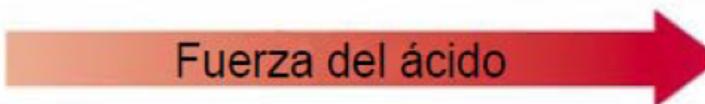


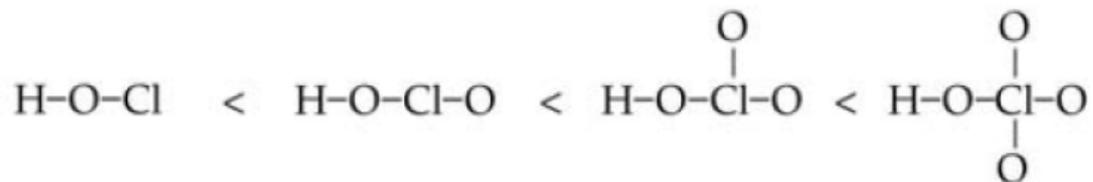
Ácido fuerte

Aumento de la fuerza ácida

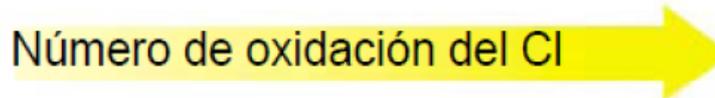


6. Justificación de propiedades ácido-base

Fuerza del ácido 



Nombre del ácido	Hipocloroso	Cloroso	Clórico	Perclórico
Cte de disociación Ka	3.5×10^{-8}	1.2×10^{-2}	~1	Muy grande
Nº de oxidación del Cl.	+1	+3	+5	+7

Número de oxidación del Cl 

Cuanto mayor es el número de átomos de oxígeno, y más electronegativos son los átomos presentes en una molécula, más fuerte es el ácido.

6. Justificación de propiedades ácido-base

Hidrácidos

1- Cuanto más polar es el enlace H-A, más fuerte es el ácido.
Este efecto es dominante para ácidos del mismo período.

2- Cuanto más débil es el enlace H-A, más fuerte es el ácido.
Este efecto es dominante para ácidos del mismo grupo.

Oxoácidos

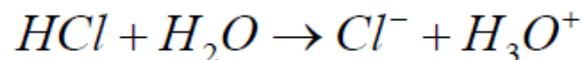
1- Cuanto mayor es el número de átomos de O unidos al átomo central (mayor número de oxidación), más fuerte es el ácido.

2- Para el mismo número de átomos de O unidos al átomo central, cuanto mayor es la electronegatividad del átomo central, más fuerte es el ácido.

7. Comportamiento ácido-base de los iones: hidrólisis

Sales de ácidos fuertes y bases fuertes

Los iones de la ionización de ácidos o de bases fuertes son estables y no tienen carácter ácido ni básico



Como consecuencia, las disoluciones de sales de ácidos fuertes y bases fuertes son neutras

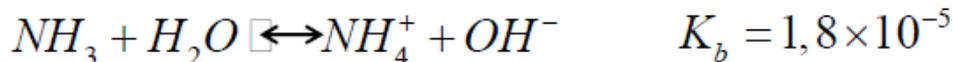
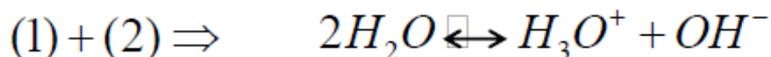
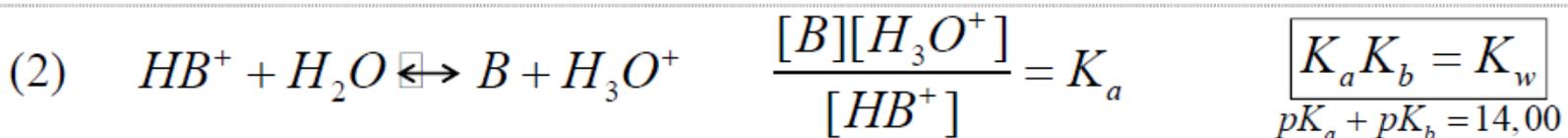
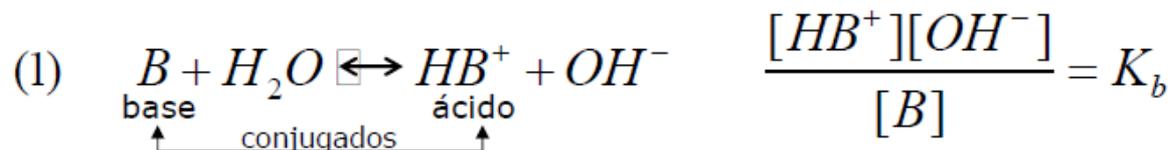
- **Disolución de una sal de ácido fuerte y base fuerte**



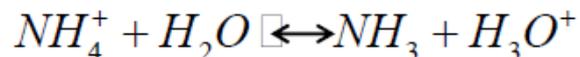
7. Comportamiento ácido-base de los iones: hidrólisis

Iones de bases débiles

Los iones resultantes de la ionización de una base débil tienen comportamiento ácido; por lo tanto, establecen su propio equilibrio de ionización de ácido



NH_4^+ es un ácido



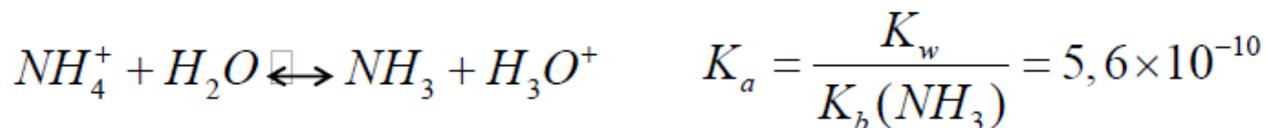
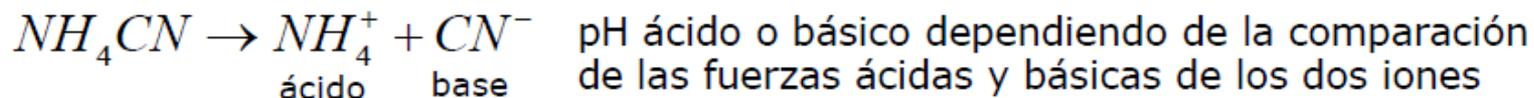
$$K_a = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

7. Comportamiento ácido-base de los iones: hidrólisis

Hidrólisis (de sales)

(Como consecuencia de lo anterior) Las disoluciones de sales de ácidos débiles o de bases débiles no son neutras: se hidrolizan

- Disolución de una sal de **ácido débil** y **base débil**

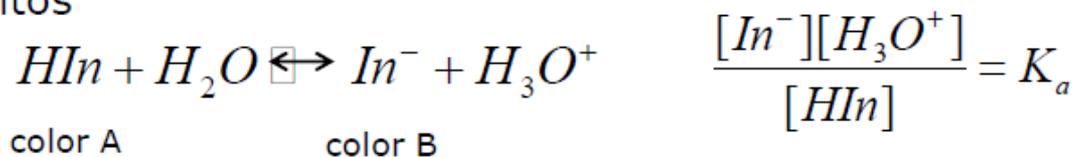


pH > 7 en este caso

8. Indicadores ácido-base

Indicadores ácido-base

- Sustancias cuyo color depende del pH de la disolución en la que están presentes
 - ácidos débiles cuyas formas ácida y básica conjugadas tienen colores distintos



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

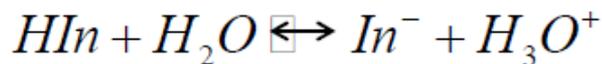
$$[HIn] \ll [In^-] \quad \text{color B} \quad pH > pK_a$$

$$[HIn] = [In^-] \quad \text{viraje} \quad pH = pK_a$$

$$[HIn] \gg [In^-] \quad \text{color A} \quad pH < pK_a$$

8. Indicadores ácido-base

Indicadores ácido-base

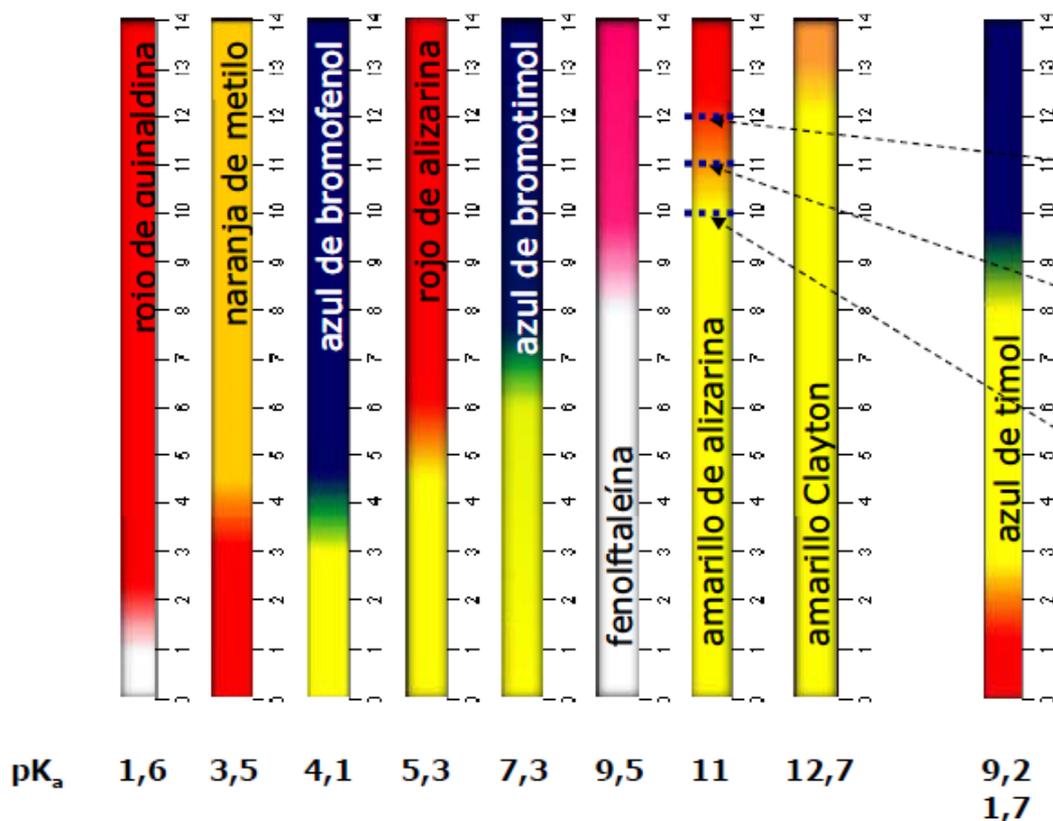


$$pH = pK_a - \log \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

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

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = 1 \quad pH = pK_a$$

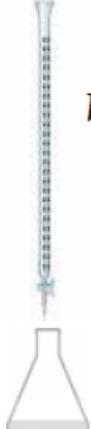
$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \quad pH \leq pK_a - 1$$



9. Valoraciones ácido-base

Valoración ácido-base

- Determinación de la concentración de un ácido (base) en una disolución por reacción de neutralización con una base (ácido)
 - Midiendo un volumen de disolución necesario para alcanzar cantidades estequiométricas de ácido y base
 - ej. 1: $A + B \rightarrow \text{Sal} + \text{H}_2\text{O}$ $n_A/n_B = 1$ $n_A = n_B$
 - ej. 2: $2A + 3B \rightarrow \text{Sal} + \text{H}_2\text{O}$ $n_A/n_B = 2/3$ $3n_A = 2n_B$

valorante:  $V_B \text{ ml dsln B} \frac{[B] \text{ mol B}}{1000 \text{ ml dsln B}} = n_B \text{ mol B}$

muestra problema: $V_A \text{ ml dsln A}$ $n_B \text{ mol B} \frac{2 \text{ mol A}}{3 \text{ mol B}} = n_A \text{ mol A}$

ej.2: $\frac{n_A \text{ mol A}}{V_A \text{ ml dsln A}} \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = [A] \frac{\text{mol A}}{\text{l dsln A}}$

9. Valoraciones ácido-base

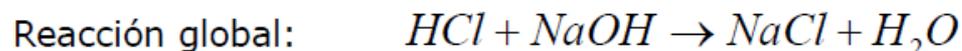
Valoración ácido-base

- **Punto de equivalencia** (pde) de una valoración
 - Es la disolución alcanzada cuando los reactivos valorante y valorado han reaccionado en cantidades estequiométricas
 - determinado por el reactivo limitante (el reactivo que se agota)
- **Punto final** de una valoración
 - Es la disolución alcanzada cuando se detiene la valoración
 - Se determina por la observación de un cambio brusco
 - de color de un indicador (viraje)
 - del pH indicado por un pH-metro
 - ...
- Se ha de elegir el indicador de modo que el punto final coincida con el punto de equivalencia

9. Valoraciones ácido-base

Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

Ejemplo: Valoración de 25,00 ml de HCl(ac) 0,100 M con NaOH(ac) 0,100 M



1) Punto inicial: Disolución de un ácido fuerte

$$[H_3O^+] = 0,100M \quad pH = -\log 0,100 = 1,00$$

$$n(H_3O^+) = 25,00 \times 10^{-3} \cdot 0,100 \text{ mol} = 2,500 \text{ mmol}$$

2) Puntos intermedios: Disolución de un ácido fuerte
(Reactivo limitante: la base)

$$10,00 \text{ ml NaOH(ac)} \quad [H_3O^+] = \frac{(2,500 - 10,00 \cdot 0,100) \text{ mmol}}{(25,00 + 10,00) \text{ ml}} = 0,0429M ; \quad pH = 1,37$$

$$24,00 \text{ ml NaOH(ac)} \quad [H_3O^+] = \frac{2,500 - 24,00 \cdot 0,100}{25,00 + 24,00} M = 2,04 \times 10^{-3} M ; \quad pH = 2,69$$

$$24,90 \text{ ml NaOH(ac)} \quad [H_3O^+] = \frac{2,500 - 24,90 \cdot 0,100}{25,00 + 24,90} M = 2,00 \times 10^{-4} M ; \quad pH = 3,70$$

9. Valoraciones ácido-base

Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

Ejemplo: Valoración de 25,00 ml de HCl(ac) 0,100 M con NaOH(ac) 0,100 M

3) Punto de equivalencia: Disolución de una sal de ácido fuerte y base fuerte
(Proporciones estequiométricas)

$$pH = 7,00$$

4) Puntos posteriores al pde: Disolución de una base fuerte
(Reactivo limitante: el ácido)

$$25,10 \text{ ml NaOH(ac)} \quad [OH^-] = \frac{25,10 \cdot 0,100 - 2,500}{25,00 + 25,10} M = 2,00 \times 10^{-4} M ; \quad pH = 10,30$$

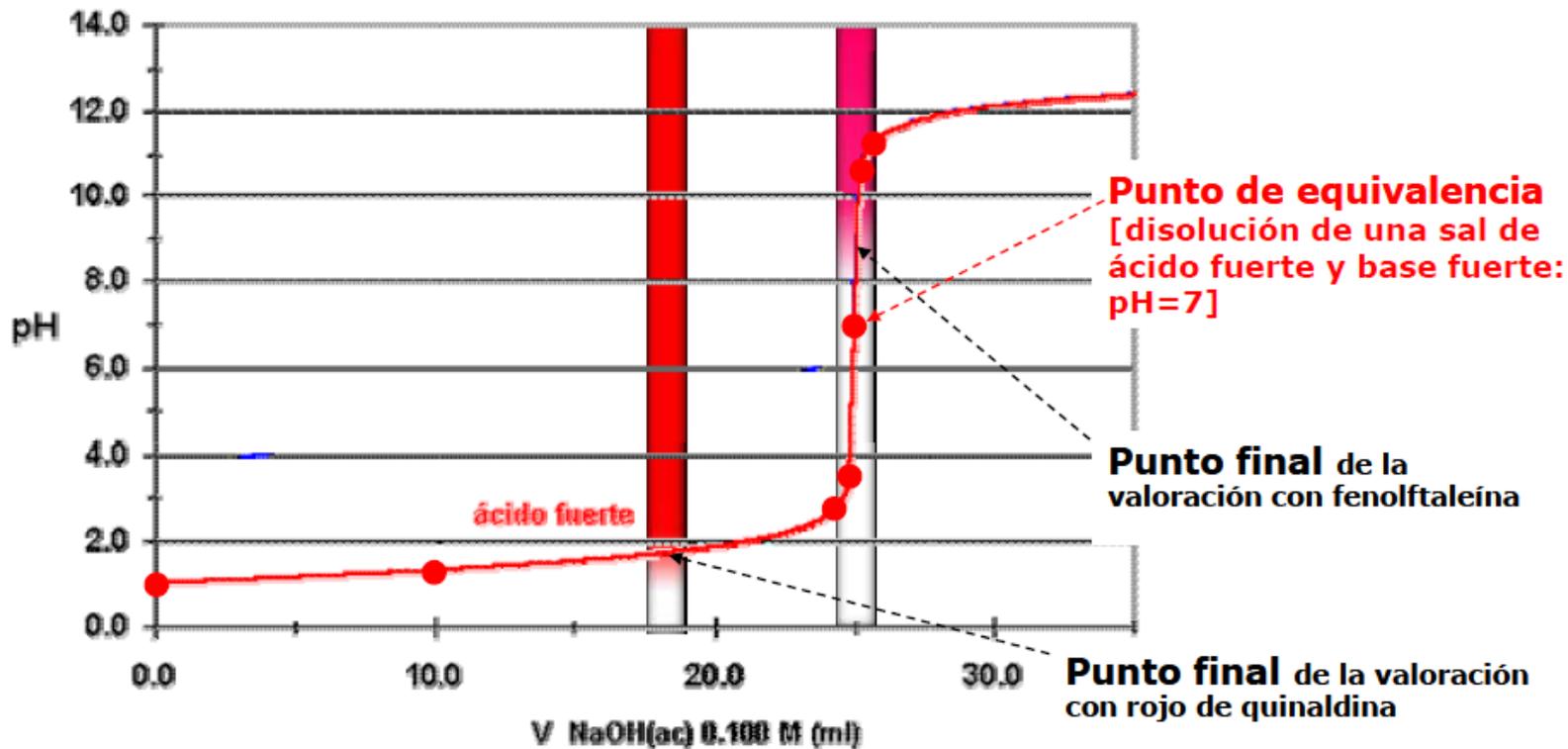
$$26,00 \text{ ml NaOH(ac)} \quad [OH^-] = \frac{26,00 \cdot 0,100 - 2,500}{25,00 + 26,00} M = 1,96 \times 10^{-3} M ; \quad pH = 11,29$$

$$40,00 \text{ ml NaOH(ac)} \quad [OH^-] = \frac{40,00 \cdot 0,100 - 2,500}{25,00 + 40,00} M = 0,0231 M ; \quad pH = 12,36$$

9. Valoraciones ácido-base

**Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte:
curva de valoración**

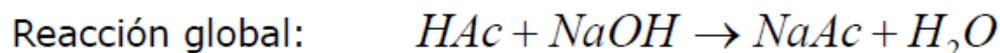
Ejemplo: Valoración de 25,00 ml de HCl(ac) 0,100 M con NaOH(ac) 0,100 M



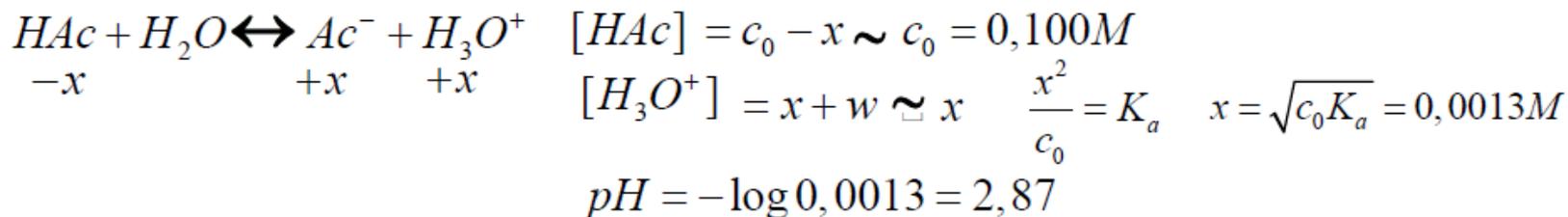
9. Valoraciones ácido-base

Valoración de un ácido débil con una base fuerte

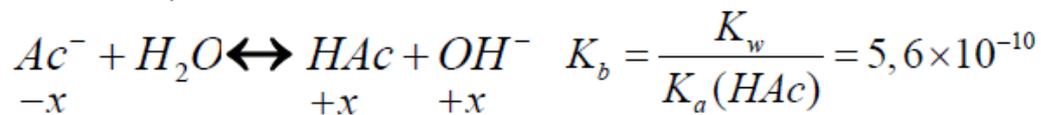
Ejemplo: Valoración de 25,00 ml de HAc(ac) 0,100 M con NaOH(ac) 0,100 M.
 $K_a(\text{HAc}) = 1,8 \times 10^{-5}$.



1) Punto inicial: Disolución de un ácido débil



3) Punto de equivalencia: Disolución de una sal de ácido débil y base fuerte (hidrólisis)



$$[\text{Ac}^-] = c_0 - x \simeq c_0 = \frac{25,00 \cdot 0,100}{50,00} = 0,0500\text{M}$$

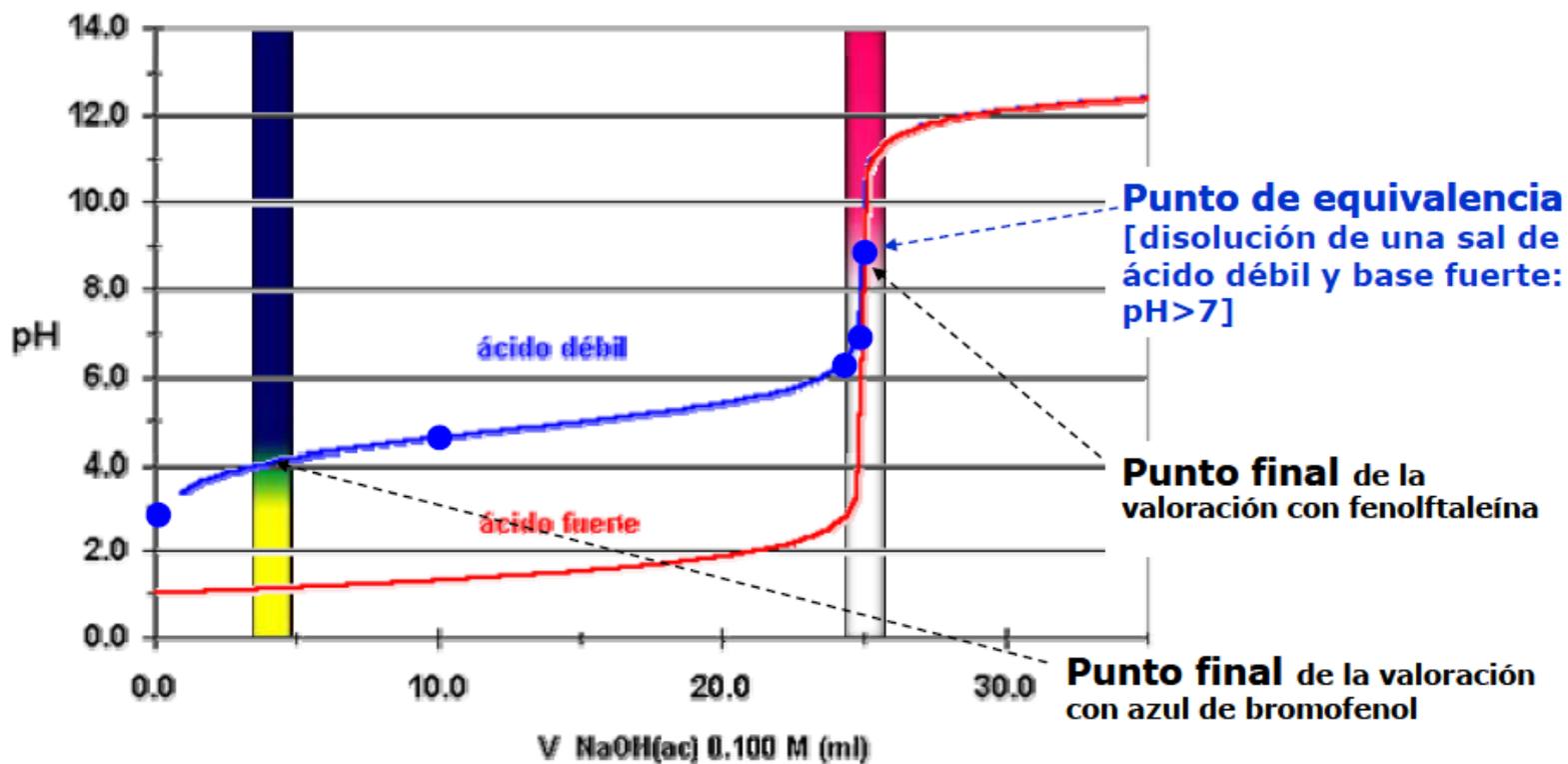
$$[\text{HAc}] = x$$

$$[\text{OH}^-] = x + w \simeq x \quad \frac{x^2}{c_0} = K_b \quad x = \sqrt{K_b c_0} = 5,3 \times 10^{-6}\text{M} \quad \text{pOH} = 5,28 \quad \text{pH} = 8,72$$

9. Valoraciones ácido-base

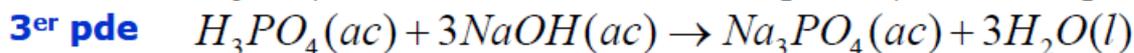
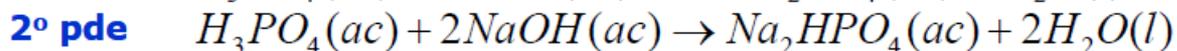
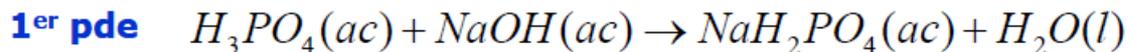
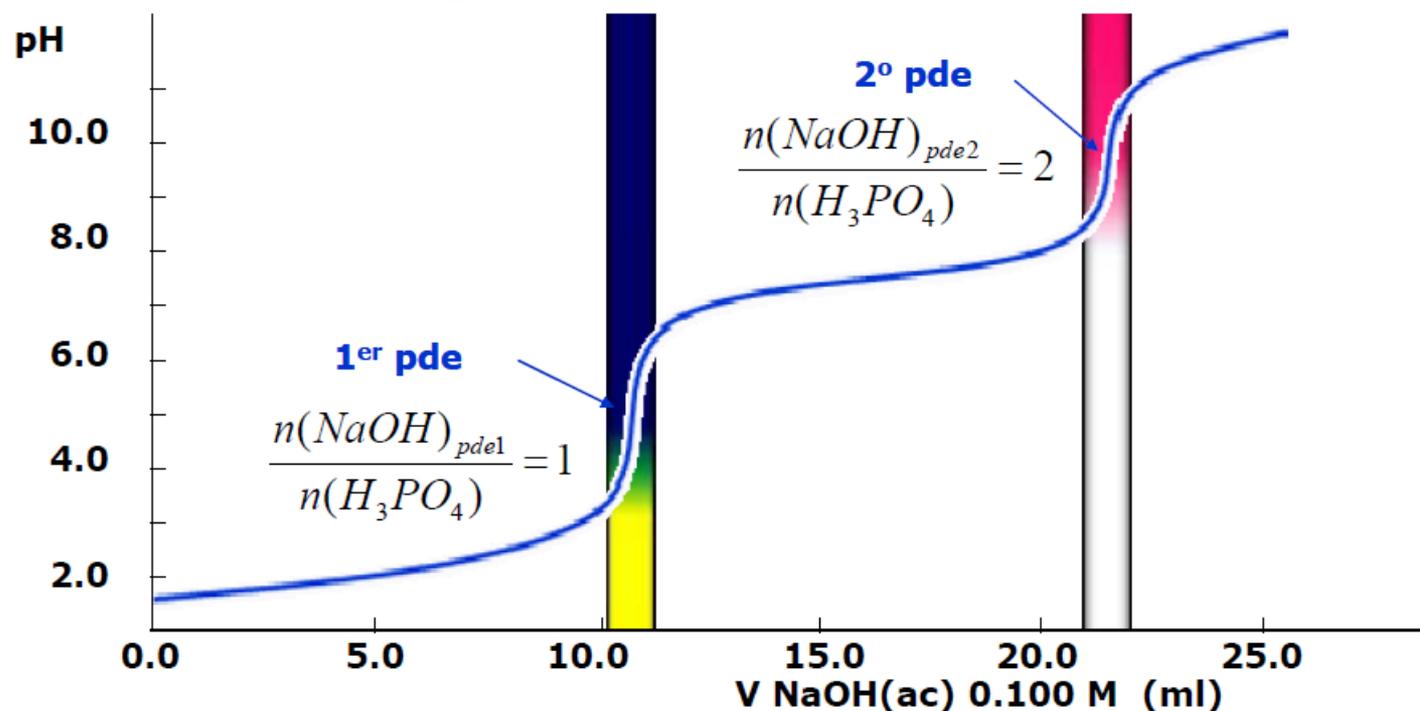
Valoración de un ácido débil con una base fuerte: curva de valoración

Ejemplo: Valoración de 25,00 ml de HAc(ac) 0,100 M con NaOH(ac) 0,100 M.
 $K_a(\text{HAc}) = 1,8 \times 10^{-5}$.



9. Valoraciones ácido-base

Valoración de un ácido poliprótico:
 $H_3PO_4(ac)$ con $NaOH(ac)$



10. Disoluciones reguladoras

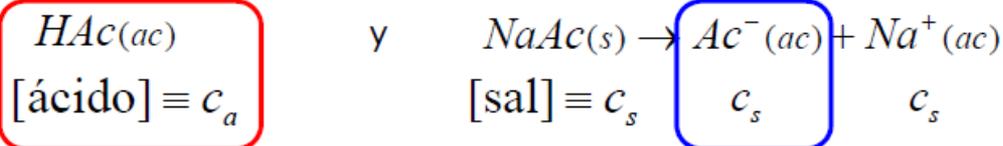
Disoluciones reguladoras

- Objetivo: Disoluciones que tengan el pH estable ante posibles adiciones de ácidos y de bases
 - Disoluciones reguladoras, amortiguadoras o tampón
 - ¿Qué características deben tener estas disoluciones?
 - Debe contener cantidades suficientes de un ácido (que neutralice las bases que se añadan) y de una base (que neutralice los ácidos que se añadan)
 - El ácido y la base no deben reaccionar entre si
 - **un ácido y una base conjugados**
 - reaccionan (se intercambian H^+ , pero mantienen sus concentraciones
 - ¡Disoluciones de ácidos débiles y de sales suyas con bases fuertes!
 - o disoluciones de bases débiles y de sales suyas con ácidos fuertes
 - otras

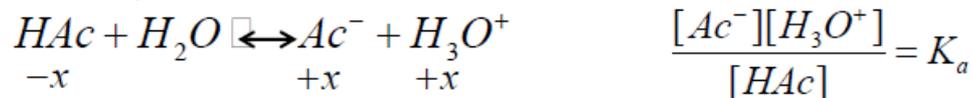
10. Disoluciones reguladoras

Disoluciones reguladoras

Ejemplo: Disolución amortiguadora de ácido acético y acetato sódico



Se establece el equilibrio:



$$\boxed{[H_3O^+] = K_a \frac{[HAc]}{[Ac^-]}}$$

(si $K_a \ll$)

$$[AcH] = c_a - x \sim c_a \quad -\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[HAc]}{[Ac^-]} = -\log K_a + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$[Ac^-] = c_s + x \sim c_s$$

$$\boxed{pH = pK_a + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = pK_a + \log \frac{n_{Ac^-}}{n_{HAc}} \approx pK_a + \log \frac{c_s}{c_a}}$$

$$\boxed{pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} = pK_a + \log \frac{n_{\text{base}}}{n_{\text{ácido}}}}$$

Ec. de
Henderson-Hasselbach

10. Disoluciones reguladoras

Preparación de disoluciones reguladoras

1. Elegir un ácido débil con un pK_a próximo al valor de pH deseado
2. Las molaridades de la sal y del ácido deben ser mucho mayores que K_a y que K_b (o K_h)
3. La razón entre molaridades de sal y ácido debe estar comprendida entre 0,1 y 10

10. Disoluciones reguladoras

Preparación de disoluciones reguladoras

Ejemplo: Se dispone de HAc ($K_a=1,8 \times 10^{-5}$, $pK_a=4,74$) y de HF ($K_a=3,5 \times 10^{-4}$, $pK_a=3,45$) y de sus respectivas sales sódicas. Se desea preparar 500 ml de una disolución reguladora de $pH=5,09$. Señala cómo hacerlo.

- Con HAc y NaAc

- $pH = pK_a + \log \frac{c_s}{c_a}$ $\frac{c_s}{c_a} = 10^{pH-pK_a} = 10^{5,09-4,74} = 10^{0,35} = 2,24$

- p.ej. $\underline{c_a = 0,100M}$ $c_s = 2,24 \cdot 0,100M = \underline{0,224M}$

$$\left. \begin{array}{l} 500 \text{ ml dsln } \frac{0,100 \text{ mol HAc}}{1000 \text{ ml dsln}} = 0,0500 \text{ mol HAc} \\ 500 \text{ ml dsln } \frac{0,224 \text{ mol NaAc}}{1000 \text{ ml dsln}} = 0,112 \text{ mol NaAc} \end{array} \right\} \xrightarrow{+H_2O} \text{ hasta 500ml}$$

10. Disoluciones reguladoras

Variaciones de pH de disoluciones reguladoras

Ejemplo: a) ¿Cuánto cambia el pH de 100,0 ml de **agua destilada** al añadir 1,0 ml de HCl(ac) 0,1 M? b) ¿Y al añadir 1,0 ml de NaOH(ac) 0,1 M?

Inicialmente:

$$pH = 7,00$$

a) + 1,0 ml HCl(ac) 0.1M

$$[H_3O^+] = c_0 + w \approx c_0 = \frac{0,1 \cdot 1,0}{101,0} M = 9,9 \times 10^{-4} M$$

$$pH = -\log 9,9 \times 10^{-4} = 3,00$$

$$\Delta pH = 3,00 - 7,00 = \boxed{-4,00}$$

b) + 1,0 ml NaOH(ac) 0.1M

$$[OH^-] = c_0 + w \approx c_0 = \frac{0,1 \cdot 1,0}{101,0} M = 9,9 \times 10^{-4} M$$

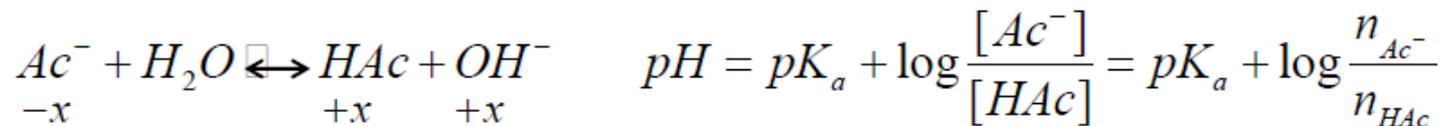
$$pOH = -\log 9,9 \times 10^{-4} = 3,00 \quad pH = 11,00$$

$$\Delta pH = 11,00 - 7,00 = \boxed{+4,00}$$

10. Disoluciones reguladoras

Variaciones de pH de disoluciones reguladoras

Ejemplo: a) ¿Cuánto cambia el pH de 100,0 ml de **una disolución tampón** de NaAc(0,224 M)/HAc(0,100 M) al añadir 1,0 ml de HCl(ac) 0,1 M? b) ¿Y al añadir 1,0 ml de NaOH(ac) 0,1 M? [HAc ($K_a=1,8 \times 10^{-5}$, $pK_a=4,74$)]



Inicialmente:

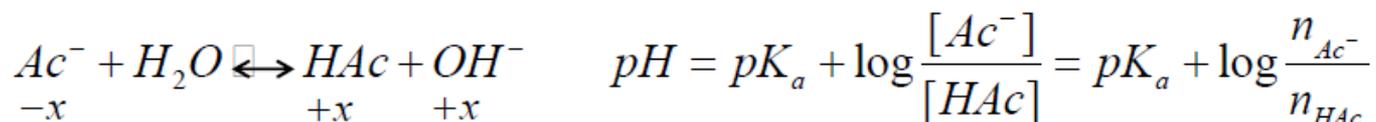
$$\begin{array}{l}
 [Ac^-] = c_s - x \sim c_s = 0,224 \text{ M} \quad n_{Ac^-} = n_s - n_x \approx n_s = \dots = 0,0224 \text{ mol } Ac^- \\
 [AcH] = c_a + x \sim c_a = 0,100 \text{ M} \quad n_{AcH} = n_a + n_x \approx n_a = \dots = 0,0100 \text{ mol } HAc
 \end{array}$$

$$pH = 4,74 + \log 2,24 = 5,09$$

10. Disoluciones reguladoras

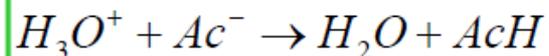
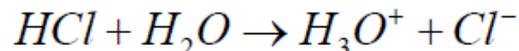
Variaciones de pH de disoluciones reguladoras

Ejemplo: a) ¿Cuánto cambia el pH de 100,0 ml de **una disolución tampón** de NaAc(0,224 M)/HAc(0,100 M) al añadir 1,0 ml de HCl(ac) 0,1 M? b) ¿Y al añadir 1,0 ml de NaOH(ac) 0,1 M? [HAc ($K_a=1,8 \times 10^{-5}$, $pK_a=4,74$)]



a) + 1,0 ml HCl(ac) 0.1M:

$$n_{HCl} = 0,0001 \text{ mol HCl}$$



$$n_{Ac^-} = n_s - n'_x - n_{HCl} \approx n_s - n_{HCl} = (0,0224 - 0,0001) \text{ mol } Ac^- = 0,0223 \text{ mol } Ac^-$$

$$n_{AcH} = n_a + n'_x + n_{HCl} \approx n_a + n_{HCl} = (0,0100 + 0,0001) \text{ mol } HAc = 0,0101 \text{ mol } HAc$$

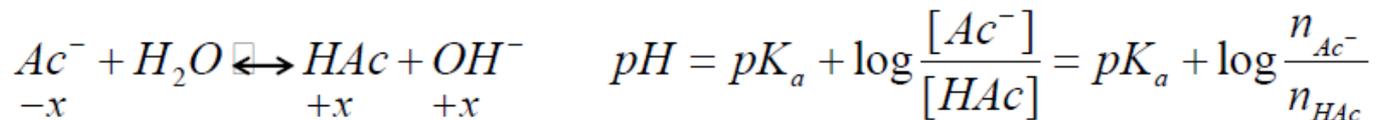
$$pH = 4,74 + \log \frac{0,0223}{0,0101} = 4,74 + \log 2,21 = 5,08$$

$$\Delta pH = 5,08 - 5,09 = -0,01$$

10. Disoluciones reguladoras

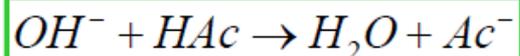
Variaciones de pH de disoluciones reguladoras

Ejemplo: a) ¿Cuánto cambia el pH de 100,0 ml de **una disolución tampón** de NaAc(0,224 M)/HAc(0,100 M) al añadir 1,0 ml de HCl(ac) 0,1 M? b) ¿Y al añadir 1,0 ml de NaOH(ac) 0,1 M? [HAc ($K_a=1,8 \times 10^{-5}$, $pK_a=4,74$)]



b) + 1,0 ml NaOH(ac) 0.1M:

$$n_{NaOH} = 0,0001 \text{ mol NaOH}$$



$$n_{Ac^-} = n_s - n'_x + n_{NaOH} \sim n_s + n_{NaOH} = (0,0224 + 0,0001) \text{ mol } Ac^- = 0,0225 \text{ mol } Ac^-$$

$$n_{AcH} = n_a + n'_x - n_{NaOH} \sim n_a - n_{NaOH} = (0,0100 - 0,0001) \text{ mol } HAc = 0,0099 \text{ mol } HAc$$

$$pH = 4,74 + \log \frac{0,0225}{0,0099} = 4,74 + \log 2,27 = 5,10$$

$$\Delta pH = 5,10 - 5,09 = +0,01$$