

1. Ácidos y bases.

Arrhenius: -ácidos: sustancia que en disolución acuosa produce iones H^+

-bases: sustancia que en disolución acuosa produce iones OH^-

Propiedades de las disoluciones ácidas:

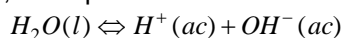
- desprenden hidrógeno con Zn o Mg
- reaccionan con los carbonatos desprendiendo CO_2
- modifican el color de los indicadores (enrojecen el tornasol)

Propiedades de las disoluciones básicas:

- untuosas al tacto
- precipitan $Mg(OH)_2$ en presencia de Mg^{2+}
- vuelven azul el tornasol enrojecido por los ácidos

2. Disociación del agua, disoluciones ácidas, neutras y básicas.

El agua, tanto puro como en función de disolvente, se disocia parcialmente en iones:



Sólo una pequeña fracción de moléculas se disocia en el equilibrio:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ a } 25^\circ C$$

En una disolución neutra: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$

En una disolución ácida : $[H^+] > 10^{-7} M$

En una disolución básica : $[H^+] < 10^{-7} M$

3. pH.

Sorensen propuso un procedimiento para expresar la acidez o basicidad:

$$pH = -\log[H^+]$$

pH < 7 disolución ácida

pH > 7 disolución básica

pH = 7 disolución neutra

-pH de algunos líquidos comunes:

jugo de limón	2,2-2,4	orina	4,8-8,4
vino	2,8-3,8	leche	6,3-6,6
jugo de tomate	3,5	saliva	6,5-7,5
cerveza	4-5	agua potable	6,5-8,0
queso	4,8-6,4	sangre	7,3-7,5
vinagre	3,0	agua de mar	8,3

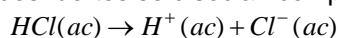
Métodos experimentales para medir el pH: pH-metro y el papel indicador.

4. Ácidos fuertes y débiles.

Los compuestos ácidos deben aportar iones H^+ al agua.

Los iones H^+ se forman por disociación del ácido en agua.

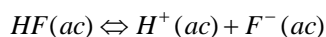
Los ácidos fuertes se disocian completamente en agua:



En una disolución acuosa diluida de ácido clorhídrico no hay moléculas de HCl, sino solamente iones H^+ y Cl^- .

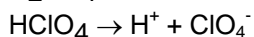
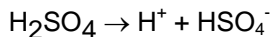
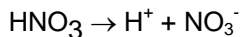
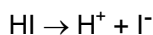
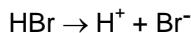
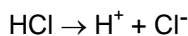
$$[HCl(ac)] = 0,1M \Rightarrow [H^+] = 0,1M \Rightarrow pH = 1$$

Un ácido débil está sólo parcialmente disociado en disolución acuosa:



En una disolución 0,1M de HF, más del 90% de las moléculas de HF están sin disociar.

Los ácidos fuertes:

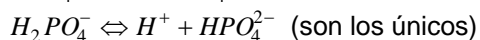
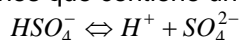


Especies que se comportan como ácidos débiles:

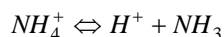
a) Moléculas que contienen protones ionizables:

	<u>pH (0,1M)</u>
$H_3PO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	1,62
$HF \Leftrightarrow H^+ + F^-$	2,10
$HNO_2 \Leftrightarrow H^+ + NO_2^-$	2,19
$CH_3COOH \Leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$	2,87
$H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	3,69
$H_2S \Leftrightarrow H^+ + HS^-$	4,00
$HClO \Leftrightarrow H^+ + ClO^-$	4,25
$HCN \Leftrightarrow H^+ + CN^-$	5,20

b) Aniones que contiene un protón ionizable:



c) Cationes:

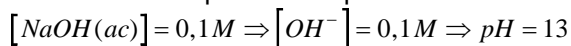


$Zn(H_2O)_4^{2+} \Leftrightarrow H^+ + Zn(H_2O)_3(OH)^+$ y la mayor parte de los cationes metálicos, excepto alcalinos y alcalinotérreos.

5. Bases fuertes y débiles.

Bases fuertes:

Se disocian completamente produciendo iones OH^- .



-los hidróxidos de los alcalinos

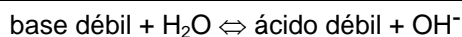
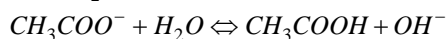
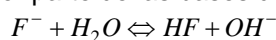
-los hidróxidos de los alcalinotérreos (solubilidad limitada)

Bases débiles:



cerca del 90% del amoníaco disuelto, en una disolución 0,1 M, queda sin reaccionar.

La mayor parte de las bases débiles son aniones:



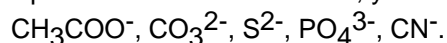
6. Propiedades ácido-base de las disoluciones salinas.

En disolución acuosa diluida, una sal está completamente dissociada, y sus propiedades ácido-base están determinadas por los iones que contiene, que pueden ser neutros, ácidos o básicos.

Iones neutros: -los aniones que provienen de ácidos fuertes: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

-los cationes que proceden de bases fuertes: Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

Aniones básicos: los que provienen de un ácido débil, y actúan como bases débiles:



Iones ácidos: - todos los cationes, excepto los alcalinos y alcalinotérreo: Al^{3+} , NH_4^+ , Fe^{3+} ,...

- los iones HSO_4^- y H_2PO_4^-

Los aniones con protones ionizables, como el HCO_3^- , tiene carácter básico pues la reacción que ocurre con mayor extensión es: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

7. Reacciones ácido-base.

Todas ellas tienen constantes de equilibrio altas, y se producen en su totalidad.

ácido fuerte + base fuerte:

disolución de HNO_3 : iones H^+ y NO_3^-

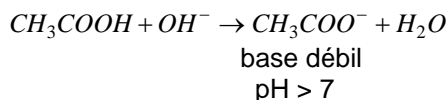
disolución de NaOH : iones Na^+ y OH^-



ácido débil + base fuerte:

disolución de CH_3COOH : moléculas de CH_3COOH

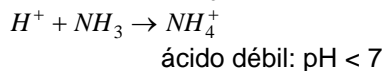
disolución de NaOH : iones Na^+ y OH^-



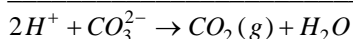
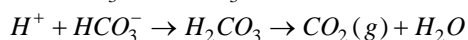
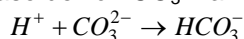
ácido fuerte + base débil:

disolución de HCl : iones H^+ y Cl^-

disolución de NH_3 : moléculas de NH_3



En el caso del ión CO_3^{2-} la reacción ocurre en dos etapas:



8. Volumetrías ácido-base.

Se mide el volumen de una disolución de ácido necesario para reaccionar con un volumen conocido de base, y viceversa.

Para ello se precisa que una de ellas sea una disolución patrón (de concentración conocida). El volumen de la disolución patrón se mide mediante una bureta.

Las volumetrías son posibles sólo si:

- a) la disolución patrón reacciona totalmente con la disolución problema
- b) la reacción es rápida
- c) se puede medir fácilmente el punto de equivalencia.

Cuando se alcanza el punto de equivalencia: $n_a \times V_a \times M_a = n_b \times V_b \times M_b$

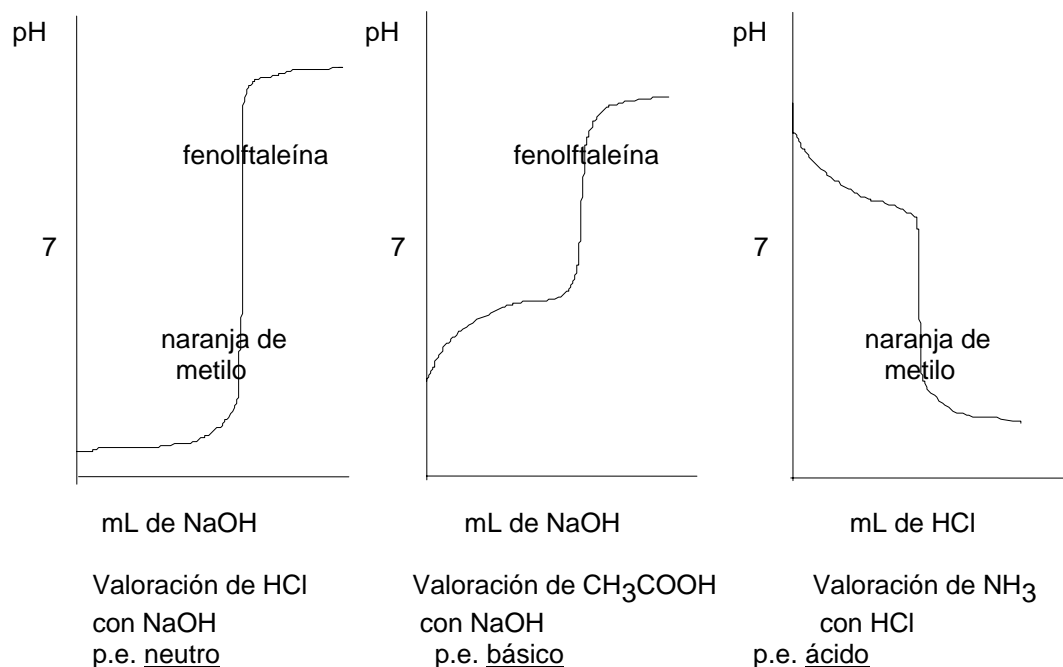
Indicadores: colorantes orgánicos que cambian de color cuando se ha completado la reacción ácido-base (punto de equivalencia).

Son ácidos débiles: $HIn(ac) \leftrightarrow In^- + H^+$
 color 1 color 2

la posición de equilibrio es sensible a la $[H^+]$

indicador	intervalo de viraje	color ácido	color básico
naranja de metilo	3,1-4,4	rojo	amarillo
fenolftaleína	8,2-10,0	incolore	rosa

Curvas de valoración: el pH de la mezcla va cambiando a medida que añadimos una disolución sobre otra.



9. Modelos generales de ácidos y bases.

a) Concepto de Arrhenius:

ácido: sustancia que en disolución acuosa produce H⁺

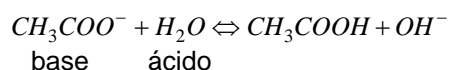
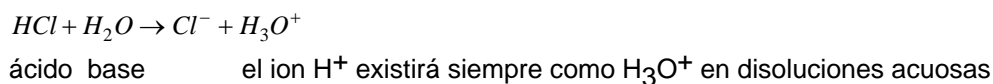
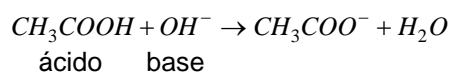
base . sustancia capaz de formar, directa o indirectamente, iones OH⁻

b) Concepto de Brönsted- Lowry:

Una reacción ácido-base es aquella en que se transfiere un protón de una especie a otra.

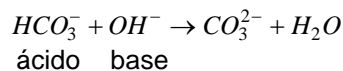
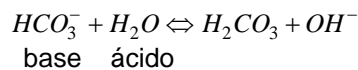
ácidos = ceden protones

bases = aceptan protones

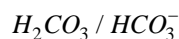
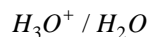
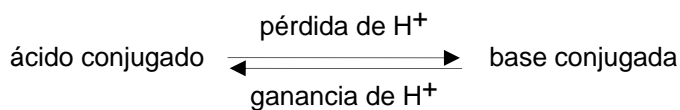


El H₂O puede actuar como ácido y como base: carácter anfótero

Otras especies pueden actuar también como ácidos o como bases:

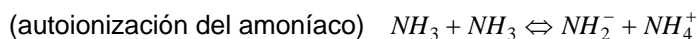


La especie formada a partir de un ácido por pérdida de un protón se denomina base conjugada de ese ácido (y viceversa).



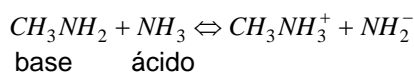
.....

El concepto de Brönsted se puede extender a otros medios disolventes:



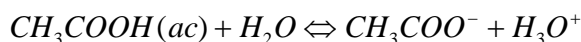
NH₂⁻ : equivalente al OH⁻

NH₄⁺ : equivalente al H₃O⁺



10. Las constantes de equilibrio en las reacciones ácido-base.

a) ácido débil



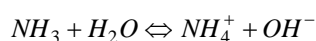
$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad (\text{constante de ionización de un ácido})$$

“Consultar tabla de valores de K_a ”

Cuanta más pequeña es la constante, más débil es el ácido.

Los ácidos polipróticos que, como el H_3PO_4 , pueden disociarse sucesivamente presentan K_a cada vez más pequeñas, por lo que la práctica totalidad de los H_3O^+ provienen de la primera disociación.

b) base débil



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad (\text{constante de ionización de una base})$$

Cuanta más pequeña es K_b más débil es la base.

Las constantes ionización, K_a y K_b , de una pareja conjugada están relacionadas:

$$K_a \times K_b = K_w$$

Grado de ionización: es frecuente expresar la constante de ionización de un ácido o de una base en función del grado de ionización (porcentaje de mol que se ioniza)

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (0 < \alpha < 1)$$

y si el ácido es lo suficientemente débil: $1-\alpha \approx 1$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

11. Cálculos numéricos en disoluciones de ácidos y bases.

a) Disoluciones de ácidos y bases débiles



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

a.1.) Supongamos que $[CH_3COOH]_{inicial} = c_0 = 1 \frac{mol}{l}$

-1ª aproximación: toda $[H_3O^+]$ proviene de la ionización del ácido, se desprecia la que proviene de la autoionización del agua: $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$

-2ª aproximación: la $[CH_3COOH]$ en el equilibrio es $\approx C_0$, como si no se disociara nada de ácido:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_0} \quad ; \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c_0} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5}} = 4,2 \cdot 10^{-3} M > 10^{-7} M$$

pH = 2,4

$$[CH_3COOH] = c_0 - [CH_3COO^-] \approx c_0 - [H_3O^+] = 1 - 4,2 \cdot 10^{-3} \approx 1 \quad (\text{error} < 1\%)$$

a.2.) Supongamos que $[CH_3COOH]_{inicial} = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} M$ (bastante diluida)

Con las mismas aproximaciones anteriores:

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-4}} = 4,2 \cdot 10^{-5} > 10^{-7} M$$

$$[CH_3COOH] \approx 10^{-4} - 4,2 \cdot 10^{-5} = 5,8 \cdot 10^{-5} M \quad (\text{error } 58\%)$$

Forma de salvar esa dificultad: "aproximaciones sucesivas".

$$[CH_3COOH] \approx 5,8 \cdot 10^{-5} M$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5,8 \cdot 10^{-5}} = 3,2 \cdot 10^{-5} M$$

$$[CH_3COOH] = 10^{-4} - 3,2 \cdot 10^{-5} = 6,8 \cdot 10^{-5} M$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 6,8 \cdot 10^{-5}} = 3,5 \cdot 10^{-5} M$$

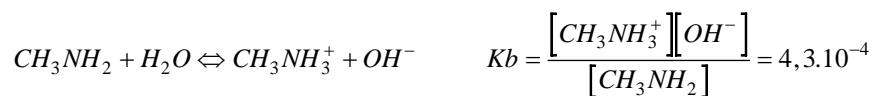
Si dos respuestas sucesivas tienen una diferencia insignificante, la última aproximación es satisfactoria.

Otra posibilidad es resolver la ecuación cuadrática:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_0 - [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 + K_a \cdot [H_3O^+] - K_a \cdot c_0 = 0 \quad ; \quad [H_3O^+] = 3,4 \cdot 10^{-5} M$$

a.3.) El proceso es análogo para una disolución de una base débil:



$$\frac{[CH_3NH_3^+]}{[CH_3NH_2]} \approx \frac{[OH^-]}{c_0} \quad K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_0} \quad ; \quad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_0}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

b) hidrólisis

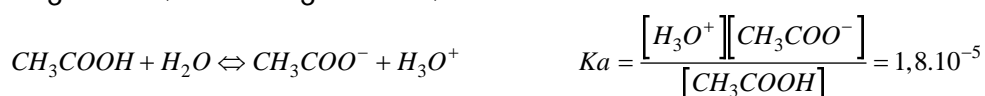
En tiempos se llamaba hidrólisis - que literalmente significa ruptura por el agua - al proceso de determinar la $[H_3O^+]$ en disoluciones de CH_3COONa o de NH_4Cl . Este término resultó de ignorar los conceptos de ácido y base conjugados.

El cálculo en una disolución de CH_3COO^- no difiere del cálculo de una disolución de CH_3NH_2 , siempre que se tenga en cuenta la relación $K_a \cdot K_b = K_w$ para la pareja ácido/base conjugados.

Del mismo modo el cálculo en una disolución de NH_4^+ no difiere del de una disolución de CH_3COOH .

c) disoluciones amortiguadoras

Son mezclas de ácido débil y su base conjugada, o de una base débil y su ácido conjugado:
 CH_3COOH 0,70 M + CH_3COONa 0,60 M



$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \approx K_a \frac{[ácido]}{[sal]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,70}{0,60} = 2,1 \cdot 10^{-5} M \quad pH = 4,678$$

Las disoluciones amortiguadoras tienden a mantener constante la $[H_3O^+]$ y el pH aún cuando se añadan pequeñas cantidades de un ácido o una base fuertes.

Supongamos que se añade 1 ml de HCl 1M a:

a) 1 litro de agua pura

$$\frac{10^{-3} l \times 1 M}{1 l} = 10^{-3} \frac{moles}{l} H_3O^+ \quad ; \quad pH = 3$$

b) 1 litro de disolución amortiguadora

$$[CH_3COOH] = 0,70 + 10^{-3} = 0,701 M$$

$$[CH_3COO^-] = 0,60 - 10^{-3} = 0,599 M$$

$$[H_3O^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,701}{0,599} = 2,1 \cdot 10^{-5} M \quad ; \quad pH = 4,676$$

La mayoría de las disoluciones amortiguadoras se preparan agregando una disolución de NaOH a un ácido débil, o una disolución de HCl a una base débil.

Ej. Calcular la $[H_3O^+]$ y el pH cuando a 50 ml de disolución de $HCOOH$ 0,20 M se le añaden 25 mL de NaOH 0,20 M. (sol: $1,8 \cdot 10^{-4} M$ y 3,7)

d) ácidos polipróticos





Como las constantes K_1 y K_2 son bastante diferentes, se puede suponer que la principal reacción neta es la primera:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &\approx [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_1 \cdot c_0} \end{aligned}$$

La concentración de CO_3^{2-} se puede determinar mediante la segunda ecuación:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2$$