

REACCIONES ÁCIDO-BASE: CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS

CONCEPTO DE ÁCIDO Y BASE:

ARRHENIUS los define únicamente para disoluciones acuosas:

- Ácido es toda sustancia que al disociarse en disoluciones acuosas origina iones H^+ (H_3O^+)
- Base es toda sustancia que al disociarse en disoluciones acuosas origina iones OH^-
- Sal es toda sustancia que al disociarse en disoluciones acuosas origina cationes diferentes al H^+ y aniones diferentes al OH^- .

BRÖNSTED y LOWRY: los definen para cualquier disolución

- Ácido es toda sustancia capaz de ceder protones (iones H^+) al disolvente
- Base es toda sustancia capaz de aceptar protones del disolvente.

Cuando un ácido cede protones, se convierte en su base conjugada y viceversa.

Sustancias anfóteras o anfipróticas: Son aquellas que pueden actuar a la vez como ácidos o como bases, dependiendo de las otras sustancias a las que se enfrente: H_2O , HCO_3^- , HSO_4^- , etc.

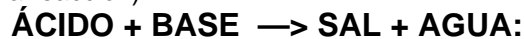
Autoionización (o autoprotólisis) del agua: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$: $K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$

donde al ser prácticamente constante la concentración del agua $\implies K_w = 10^{-14} = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$

LEWIS: Generaliza el concepto ácido base incluso para ciertos procesos redox:

- Ácido es toda sustancia capaz de aceptar pares de electrones
- Base es toda sustancia capaz de ceder pares de electrones solitarios

REACCIONES ÁCIDO-BASE: Cuando mezclamos un ácido y una base se obtiene la sal correspondiente y agua. En cualquier caso se cumple siempre que el nº de equivalentes de ácido y de base que reaccionan es el mismo. (Punto de equivalencia de una reacción):



$$N^\circ \text{ equivalentes de ácido} = N^\circ \text{ equivalentes de base} \implies V_{\text{ACIDO}} \cdot N_{\text{ACIDO}} = V_{\text{BASE}} \cdot N_{\text{BASE}}$$

Indicadores ácido-base: son ácidos o bases débiles que se caracterizan por cambiar de color cuando lo hace el pH de la disolución en la que se encuentran. Para cada reacción debe utilizarse el indicador más apropiado, que será aquel cuya intervalo de viraje del color coincida con el del punto de equivalencia de dicha reacción.

CONCEPTO DE pH: El pH fue establecido por Sørensen y no es más que una fórmula matemática, se define como $pH = -Lg[H^+]$. Análogamente: $pOH = -Lg[OH^-]$. Ambos conceptos están relacionados por el producto iónico del agua: $[H^+][OH^-] = 10^{-14} = K_w$ por lo que se cumple siempre que:

$$pH + pOH = 14$$

De acuerdo con el valor del pH, las disoluciones pueden ser: ÁCIDAS ($pH < 7$), NEUTRAS ($pH = 7$) ó BÁSICAS ($pH > 7$).

CÁLCULO DEL pH EN DISOLUCIONES ACUOSAS: En todos los casos se calcula teniendo en cuenta que se la disociación de los ácidos, bases o sales son equilibrios químicos, y las constantes de disociación son casos particulares de la K_c .

CASOS POSIBLES:

- a) **ÁCIDOS Y BASES FUERTES:** Son aquellos que en disolución están completamente disociados. Se consideran así los siguientes ácidos: $HClO_4$, HI , HBr , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 (ambos protones), así como un protón de los H_2SO_3 y H_3PO_4 . Las bases se consideran todas fuertes excepto el NH_3 y las aminas

	$H_n A$	\rightleftharpoons	$A^{n-} +$	$n.H^+$
Concentración inicial	c		-----	-----
Conc. en equilibrio	-----		c	n.c

$$pH = -Lg[H^+] \implies pH = -Lg(n.c)$$

Para el caso de las bases se calcula el pOH de manera análoga y a partir de él, el pH.

B) **ÁCIDOS Y BASES DÉBILES:** Son aquellos que en disolución NO están completamente disociados. En estos casos hemos de tener presente siempre su constante de disociación (Se trata de una K_c a la que se suele llamar K_a para los ácidos y K_b para las bases).

En el caso de los ácidos monopróticos (un solo protón disociable) es:

	HA	\rightleftharpoons	A ⁻ +	H ⁺
Concentración inicial	c		-----	-----
Conc. En equilibrio	c - x		x	x

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

Siendo "x" el N° de mol/l de ácido disociados. Así: $K_a = \frac{x \cdot x}{c - x}$. Cuando $K_a < 10^{-5}$, podemos despreciar

"x" frente a "c" en el denominador, considerando prácticamente constante la concentración del ácido:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{c}$$

, calculandose desde aquí el valor de "x" y con ella el pH. Igual tratamiento se hace con las bases débiles, aunque en este caso se determina su pOH.

En el caso de los ácidos o bases polipróticos hemos de tener presente que las sucesivas constantes de disociación tienen diferentes valores, por lo que se tendría que plantear el correspondiente sistema de ecuaciones con todas las constantes de los sucesivos equilibrios o bien utilizar un método gráfico.

Grado de disociación de un ácido o base débil (α): Es la proporción del mismo que está disociado. En el caso del equilibrio anterior, si "x" es el n° de mol/L disociados y "c" es la concentración inicial de este

ácido (o base), el grado de disociación es: $\alpha = \frac{x}{c}$, (a veces se indica también como %: $\alpha = \frac{x}{c} \cdot 100$)

C) **DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS, REGULADORAS O TAMPÓN:** Son disoluciones formadas por un ácido o una base débil y una de sus sales, la cual está muy disociada. Tienen la propiedad de mantener constante el valor del pH de la disolución aunque ésta se diluya o se le añadan pequeñas cantidades de ácido o de base.

Las disociaciones de ambos son:

Ácido: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ En este caso como el ácido es débil (y por tanto está poco disociado) y la sal está completamente disociada, podemos suponer que todo el A⁻ presente en la disolución procede de la disociación de la sal: $[MA] = [A^-]$ mientras que la concentración del ácido en el equilibrio es prácticamente igual a la inicial, por tratarse de un ácido débil

Sal: $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$

La expresión de la K_a para el ácido es: $K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[AH]} \rightleftharpoons K_a = \frac{[H^+].[SAL]_{INICIAL}}{[AH]_{INICIAL}}$ donde podemos

calcular ya $[H^+]$ y con ella el pH.

Si se tratara de una base débil, procederíamos de forma análoga.

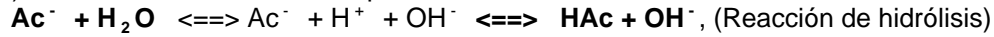
D) **DISOLUCIONES DE SALES. HIDRÓLISIS:** Existen algunas sales neutras (sin H ni OH) las cuales al disolverlas en agua producen disoluciones que tienen una cierta acidez o basicidad. Este fenómeno recibe el nombre de hidrólisis, y no es más que la reacción de alguno o todos los iones procedentes de la sal con el agua para formar un ácido, una base o ambas cosas.

Cualitativamente puede predecirse la acidez o basicidad de una sal teniendo en cuenta la fortaleza del ácido y de la base formadores de la misma:

Sal de ácido fuerte y base fuerte:..... Disolución NEUTRA
 Sal de ácido fuerte y base débil..... Disolución ÁCIDA
 Sal de un ácido débil y una base fuerte.. Disolución BÁSICA
 Sal de un ácido débil y una base débil... No puede predecirse ya que depende de la fortaleza relativa de ambas, teniendo el carácter del más fuerte

Para determinar el pH hemos de tener en cuenta que en la disolución se produce simultáneamente la disociación de la sal, que es total pues suelen ser electrolitos fuertes, y la del agua, interaccionando después los iones procedentes de ambas disociaciones ya que hemos de tener presente también el equilibrio de disociación de ese ácido o base débil.

Inicialmente se produce la disociación completa de la sal : $\text{NaAc} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$, y en un segundo paso, los iones Ac^- interaccionarán con el agua (los iones Na^+ no reaccionarían por proceder de una base fuerte), reaccionando con los iones procedentes de la disociación de ésta de acuerdo con:



por lo que su constante de equilibrio (Cte de hidrólisis) es: $K_h = \frac{[\text{HAc}].[\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-].[\text{H}_2\text{O}]} \implies \mathbf{K_h} = \frac{[\text{HAc}].[\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$.

El valor de K_h se obtiene de esta expresión: $K_h = \frac{[\text{HAc}].[\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} \implies K_h = \frac{[\text{HAc}].[\text{OH}^-].[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-].[\text{H}^+]} \implies$

$$K_h = \left(\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-].[\text{H}^+]} \right) \cdot ([\text{OH}^-].[\text{H}^+]) \text{ donde el primer paréntesis corresponde a la inversa de la constante}$$

de disociación del ácido débil ($\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+$, y el segundo es la constante de disociación del agua

(K_w), así: $K_h = \frac{1}{K_a} \cdot K_w \implies \mathbf{K_h} = \frac{K_w}{K_a}$

Para esta reacción tendremos:

	$\text{Ac}^- +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{HAc} +$	OH^-
Concent. Iniciales	c		---	---
Conc. en equilibrio	c - x		x	x

$$\mathbf{K_h} = \frac{[\text{HAc}].[\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

Siendo "**x**" el nº de mol/L de iones Ac^- que se hidrolizan (reaccionan con el agua). Así:

$$\mathbf{K_h} = \frac{[\text{HAc}].[\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} \implies \mathbf{K_h} = \frac{x \cdot x}{c - x} \text{ Cuando la constante de hidrólisis es muy pequeña, puede}$$

despreciarse "**x**" frente a "**c**", simplificándose mucho la ecuación: $\mathbf{K_h} = \frac{x^2}{c}$ y desde aquí, puede calcularse "**x**", que es $[\text{OH}^-]$ y con ello el pOH y posteriormente el pH.

En el caso de una sal procedente de una base débil y un ácido fuerte, se procedería de igual forma, pero en este caso calcularíamos directamente el pH.

Grado de hidrólisis de una sal (α) : Es la proporción de la misma que ha reaccionado con el agua. En el caso de la sal del ejemplo anterior, si "**x**" es el nº de mol/L hidrolizados y "**c**" es la concentración inicial

de esta sal, el grado de disociación es: $\alpha = \frac{x}{c}$, (a veces se indica también en %: $\alpha = \frac{x}{c} \cdot 100$).

FUERZA DE LOS ÁCIDOS TERNARIOS

La fuerza ácida de los ácidos ternarios que contienen el mismo elemento central aumenta con el estado de oxidación de dicho elemento. Si contienen distintos elementos del mismo grupo y en el mismo estado de oxidación, aumenta al hacerlo la electronegatividad de ese elemento central.