

# REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTONES: ÁCIDOS Y BASES

Los ácidos y las bases constituyen dos de los grupos de sustancias químicamente más interesantes por sus propiedades antagónicas

## TEORÍAS SOBRE EL CONCEPTO DE ÁCIDO Y BASE

### TEORÍA DE BOYLE

Es la primera teoría acerca de la naturaleza de los ácidos y bases, aunque no pasa de ser una simple enumeración de las propiedades de ambos tipos de sustancias, aunque su importancia deriva del hecho de relacionar las propiedades de las sustancias con la estructura de las mismas. Así, las define como:

**ÁCIDOS:** son sustancias que:

- Tienen sabor a vinagre
- Disuelven muchas otras sustancias, como el mármol o los metales
- Precipitan azufre de las disoluciones que lo contienen
- Cambian a rojo el color azul de ciertos colorantes vegetales
- Pierden sus propiedades al ponerlos en contacto con las bases.

**BASES:** son sustancias que:

- En disolución tienen sabor a lejía
- Cambian a azul el color rojo de ciertos colorantes vegetales
- Pierden sus propiedades al ponerlos en contacto con los ácidos.

### TEORÍA ÁCIDO-BASE DE ARRHENIUS

Arrhenius al estudiar los electrolitos (sustancias que presentan valores excepcionalmente elevados en sus propiedades coligativas y que en disolución acuosa conducen la corriente eléctrica ya que al disolverse en agua se disocian en sus iones) encontró dos grupos de sustancias en cuya disociación se formaban iones idénticos: los ácidos y las bases. Puesto que todos sus trabajos implicaban disoluciones acuosas, las definiciones de Arrhenius restringieron el concepto de ácido base a este medio acuoso, lo cual representa la mayor limitación de esta teoría.

La teoría de Arrhenius sobre la disociación electrolítica se resume en lo siguiente:

- Los electrolitos en disolución acuosa o fundidos se disocian parcialmente en iones cargados eléctricamente, de manera que la carga total sobre los iones positivos y negativos sea la misma, y así la disolución en su conjunto es neutra.
- Los iones son los átomos o grupos de átomos que forman los radicales de los electrolitos, y son idénticos en sustancias químicamente análogas. La carga del ion es su valencia, negativa en el caso de los aniones y positiva en el caso de los cationes. Los aniones (iones con carga negativa) proceden generalmente de los no metales y de los radicales no metálicos mientras que los cationes (iones con carga positiva) suelen proceder de los metales o radicales metálicos.
- Los iones actúan independientemente unos de otros y de las moléculas no disociadas, constituyendo partículas distintas con propiedades físicas y químicas diferentes.
- La disociación de un electrolito es un proceso reversible, pudiendo regenerarse la sustancia a partir de sus iones en disolución.
- La conductividad eléctrica de un electrolito varía y viene dada por el grado de disociación del mismo, pudiendo ser:
  - FUERTES, cuando está disociada más de la mitad de la cantidad disuelta y
  - DÉBILES, cuando está disociada menos de la mitad de la cantidad disuelta.

Basándose en esta teoría sobre los electrolitos, Arrhenius definió los ácidos y bases como un tipo concreto de electrolitos:

**ÁCIDOS** son sustancias que al disociarse en disolución acuosa liberan iones hidrógeno:  $H^+$  (o  $H_3O^+$ ), es decir, son sustancias que tienen "H" reemplazables por un metal o un radical metálico para dar sales.

**BASES** son sustancias que al disociarse en disoluciones acuosas originan iones hidróxido:  $OH^-$ , es decir, que son sustancias que poseen grupos "OH" susceptibles de ser reemplazados por radicales negativos para formar sales.

**SALES** son sustancias que al disociarse en disoluciones acuosas originan aniones diferentes del  $OH^-$  y cationes diferentes del  $H^+$ . En algunos casos la disociación de la sal puede dejar libres además del catión correspondiente algún  $H^+$  (si se trata de sales ácidas) o bien dejar libre además del anión formador de la sal, algunos iones  $OH^-$ , si se trata de sales básicas (hidroxisales).

### LIMITACIONES DE LA TEORÍA ÁCIDO-BASE DE ARRHENIUS

- Restringe las propiedades ácido-base de las sustancias a disoluciones acuosas.
- No explica el comportamiento como bases de ciertas sustancias que no poseen grupos "OH" en su molécula

## TEORÍA ÁCIDO-BASE DE BRÖNSTED Y LOWRY

Generaliza la teoría de Arrhenius para otros disolventes protónicos diferentes al agua, tales como el amoníaco líquido y otros similares. Define ambos tipos de sustancias de acuerdo con las reacciones de transferencia de protones con el disolvente:

**ÁCIDO** es cualquier sustancia capaz de ceder protones al disolvente

**BASE** es cualquier sustancia capaz de aceptar protones del disolvente.

En ambos casos el concepto de ácido o base se relaciona directamente con el intercambio de protones que es un proceso reversible, de tal manera que cualquier sustancia que pierda un protón ( $H^+$ ) es un ácido, pero se convierte en otra sustancia que es susceptible de poder aceptarlo posteriormente, por lo que es una base. Se dice que forman un par ácido-base conjugado: Un ácido se convierte en su base conjugada al ceder un protón, y viceversa, una base al ganar un protón se convierte en su ácido conjugado.



Donde HA es un ácido, pues cede un  $H^+$ :  $\text{HA} \overset{\ominus}{\text{O}} \text{A}^- + \text{H}^+$  y se convierte en su base conjugada la base  $\text{A}^-$ . Esta base  $\text{A}^-$ , por su parte, es también capaz de aceptar un protón  $\text{A}^- + \text{H}^+ \overset{\ominus}{\text{O}} \text{HA}$  volviendo a regenerar el ácido HA. Pudiendo aplicarse esto misma para la base B y su ácido conjugado  $\text{HB}^+$

- **SUSTANCIAS ANFÓTERAS** o **ANFIPRÓTICAS**: Son aquellas sustancias que pueden comportarse como ácidos o como bases, dependiendo de las sustancias con las que reaccionen, ya que son capaces de ceder y de aceptar protones, como es el caso del agua, amoníaco, etc., que son capaces de ceder (ácido) o aceptar (base) protones:

Comportamiento como ácido	Comportamiento como base
$\text{H}_2\text{O} \overset{\ominus}{\text{O}} \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \overset{\ominus}{\text{O}} \text{H}_3\text{O}^+$
$\text{NH}_4^+ \overset{\ominus}{\text{O}} \text{H}^+ + \text{NH}_3$	$\text{H}^+ + \text{NH}_3 \overset{\ominus}{\text{O}} \text{NH}_4^+$
$\text{HS}^- \overset{\ominus}{\text{O}} \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$\text{H}^+ + \text{S}^{2-} \overset{\ominus}{\text{O}} \text{HS}^-$

## LIMITACIONES DE LA TEORÍA ÁCIDO-BASE DE BRÖNSTED Y LOWRY

Aunque esta teoría amplía la anterior de Arrhenius a disolventes diferentes al agua, su principal limitación estriba en el hecho de restringir el concepto de ácido base a aquellas sustancias hidrogenadas capaces de ionizarse originando iones hidrógeno:  $H^+$ , sin embargo hay muchas sustancias que sin tener hidrógeno se comportan como ácidos, como el  $\text{AlCl}_3$  que es capaz neutralizar disoluciones de otras bases.

## TEORÍA ÁCIDO-BASE DE LEWIS

Generaliza el concepto de ácido y base a sustancias que carecen de protones, ya que fija la atención y así:

**ÁCIDO** es todo átomo, molécula o ion capaz de aceptar un par de electrones que procede de otro átomo, molécula o ion, que se llama base

**BASE** es todo átomo, molécula o ion capaz de ceder un par de electrones que procede de otro átomo, molécula o ion, que se llama ácido.

Según esta teoría es de esperar que sean ácidos todas aquellas sustancias que tengan orbitales con deficiencia electrónica mientras que serán bases todas aquellas sustancias que posean un par electrónico que puedan compartir. Estos pares de electrones han de ser pares de electrones solitarios, nunca puede tratarse de los pares de electrones que formen enlaces. De acuerdo también con esta teoría, las reacciones ácido-base según Lewis son esencialmente formaciones de enlaces covalentes coordinados:

Ácido	+	Base		Producto formado
$\text{AlCl}_3$	+	$\text{NH}_3$	»	$\text{AlNH}_3\text{Cl}_3$
$\text{SO}_3$	+	$\text{CaO}$	»	$\text{CaSO}_4$
$\text{H}^+$	+	$\text{OH}^-$	»	$\text{H}_2\text{O}$

En la primera de ellas, el  $\text{AlCl}_3$  se comporta como un ácido puesto que el Aluminio tiene un orbital vacante, por lo que puede aceptar el par de electrones libres que tiene el nitrógeno del amoníaco, el cual se comporta como una base. La última reacción explica el hecho que todas las sustancias con tendencia a ceder protones (ácidos de Brönsted) sean también ácidos de Lewis: el protón  $\text{H}^+$  tiene su orbital 1s vacío, por lo que es capaz de aceptar un par de electrones, mientras que el ion hidróxido  $\text{OH}^-$  se comporta como una base de Lewis ya que es capaz de ceder un par de electrones de los orbitales llenos libres del oxígeno.

La teoría de Lewis es la más general de las tres que hemos visto y en ella se incluyen las de Arrhenius y Brönsted. No obstante, al ser más compleja, su uso correcto suele presentar dificultades en ocasiones, por lo que aquí solamente se utilizará para explicar algunas reacciones ácido-base concretas que no tienen explicación con las de Arrhenius o Brönsted, que serán las más utilizadas.

## FUERZA DE LOS ÁCIDOS Y BASES. CONCEPTO DE pH

Teniendo en cuenta las teorías anteriores, un ácido o una base fuerte serán aquellas sustancias que tengan gran tendencia a transferir o aceptar protones, por lo que esta "fuerza" puede medirse por la concentración de protones que origine el ácido en sus disoluciones; así, se consideran ácidos y bases fuertes aquellos que en disolución se encuentren completamente disociados.

Dado que la mayoría de las disoluciones se realizan en agua, y ésta es capaz de disociarse dando iones Hidrógeno e Hidróxido:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  en cualquier disolución acuosa debe cumplirse la expresión de la constante de equilibrio para el agua:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  ;  $K_c = 10^{-14} = [\text{H}^+].[\text{OH}^-]$

Por tanto, para el caso del agua pura,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ , es decir, que en este caso las concentraciones de protones y iones hidróxido son iguales, por lo que se trata de una disolución neutra.

Para simplificar la expresión de la acidez o basicidad de una disolución, Sörensen introdujo el concepto de pH, el cual no es más que una herramienta matemática.

**El pH es el logaritmo de la inversa de la concentración de protones en una disolución.**

De manera análoga puede definirse **el pOH, que es igual al logaritmo de la inversa de la concentración de iones hidróxido de una disolución:**

$$pH = \lg \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\lg[\text{H}^+]$$

y análogamente

$$pOH = \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]} = -\lg[\text{OH}^-]$$

El pH y el pOH de una misma disolución están relacionados por el producto iónico del agua, que es:

$$K_w = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ donde al aplicarle logaritmos y cambiarles el signo:}$$

$$\& \lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14 \text{ por lo que } pH + pOH = 14$$

por tanto, una vez calculado uno de ellos fácilmente se encuentra el otro. Por tanto, las disoluciones pueden ser :

**Disoluciones ácidas:** cuando  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ , es decir,  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ , y así **pH < 7**

**Disoluciones básicas:** cuando  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ , es decir,  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ , y así **pH > 7**

**Disoluciones neutras:** cuando  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , es decir,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ , y así **pH = 7**

# CALCULO DEL pH . CASOS POSIBLES

## 1- pH DE DISOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES FUERTES

Los ácidos y bases fuertes son aquellos que en disolución se encuentran completamente disociados. Para el cálculo del pH o pOH, hemos de tener en cuenta tanto la concentración inicial del ácido o base como el número de H<sup>+</sup> o de OH<sup>-</sup> respectivamente que tengan. Así, para una concentración inicial "C" tendremos:

ACIDO	BASE
$H_n A \rightleftharpoons n H^+ + A^{n-}$	$B(OH)_n \rightleftharpoons B^{n+} + n OH^-$
Inic.    C            --            --	Inic.    C            --            --
Equil.  --            n.C          C	Equil.  --            C            n.C
<b>pH = - lg[H<sup>+</sup>] = - lg n.C</b>	<b>pOH = - lg [OH<sup>-</sup>] = - lg n.C.</b> <b>pH = 14 - pOH = 14 - lg nC</b>

A) Un ácido con un solo H<sup>+</sup> (o una base con un solo OH<sup>-</sup>) (Los suponemos con una concentración inicial de ácido o de base igual a 0,1)

ACIDO	BASE
$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$
Inicial    0,1            --            --	Inicial    0,1            --            --
Equilibrio --            0,1          0,1	Equilibrio --            0,1          0,1
<b>pH = - lg[H<sup>+</sup>] = - lg 0,1 = 1</b>	<b>pOH = - lg [OH<sup>-</sup>] = - lg 0,1 = 1</b> <b>pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13</b>

B) Un ácido con más de un H<sup>+</sup> (o una base con más de un OH<sup>-</sup>) (Los suponemos con una concentración inicial de ácido o de base igual a 0,1)

ACIDO	BASE
$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$	$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$
Inic.    0,1            --            --	Inic.    0,1            --            --
Equil.  --            2.0,1        0,1	Equil.  --            0,1            3.0,1
<b>pH = - lg[H<sup>+</sup>] = - lg 2 . 0,1</b> <b>pH = - lg 0,2 = 0,7</b>	<b>pOH = - lg [OH<sup>-</sup>] = - lg 3.0,1 = - lg 0,3 = 0,52</b> <b>pH = 14 - 0,52 = 13,48</b>

## DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

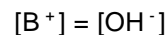
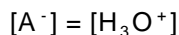
Los ácidos y bases débiles son aquellos que en disolución no se encuentran completamente disociados. El hecho de su disociación parcial convierte a ésta en un equilibrio homogéneo, por lo que serán aplicables las constantes de equilibrio, las cuales al tratarse de una reacción de disociación recibe el nombre de constante de disociación del ácido o de la base, según corresponda. Cuando el ácido tiene varios protones (o la base varios OH<sup>-</sup>) la disociación de ellos se produce en varias etapas a cada una de las cuales se le debe aplicar la correspondiente constante de equilibrio. Así, para el caso de ácidos con un solo protón (o bases con un solo OH<sup>-</sup>), que son las más frecuentes,

ACIDO	BASE
$HA \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$	$B(OH) \rightleftharpoons B^+ + OH^-$
Inicial.    C            ---            ---	Inicial    C            ---            ---
Equilibrio C-x            x            x	Equilib    C-x            x            x
<i>siendo x= moles de ácido disociadas</i>	<i>Siendo x=moles de base disociadas</i>

pero cuando la constante de disociación es muy pequeña, la cantidad disociada "x" es despreciable frente a la cantidad inicial de moles, por lo que tanto en el caso de la disociación del ácido como en la de la base podemos hacer: **c - x = c**, es decir la concentración del ácido (o de la base) es la concentración inicial:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \qquad K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[B(OH)]}$$

y como, además, en la disociación resulta que:



$$K_a \cdot \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{[HA]} ; K_a \cdot \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]}$$

$$K_b \cdot \frac{[OH^-][OH^-]}{[B(OH)]} ; K_b \cdot \frac{[OH^-]^2}{[B(OH)]}$$

y así:  $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot [HA]}$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot [B(OH)]}$$

de donde podemos calcular ya directamente el pH y el pOH, respectivamente

### EJEMPLOS:

1) Calcular el pH de una disolución 0,1 Molar de ácido cianhídrico. (Pka = 9,3)(el pK es análogo al pH, y corresponde a -lg Ka, por tanto en este caso  $K_a = 10^{-9,3}$ )

El equilibrio de disociación del ácido acético es:

	<b>HCN</b>	<b>X</b>	<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	<b>+</b>	<b>CN<sup>-</sup></b>	
Inicial.	0,1		---		---	$10^{9,3} \cdot \frac{[CN^-][H_3O^+]}{0,1} ; 10^{9,3} \cdot \frac{[H_3O^+]^2}{0,1}$
Equilibrio	0,1-x		x		x	

siendo x = moles de ácido disociadas

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{9,3} \cdot 0,1} = \sqrt{10^{8,3}} = 10^{4,15} \quad \text{y de ahí: } \mathbf{pH = 5,15}$$

2) Calcular el pH de una disolución 0,01 Molar de amoniaco (pKb = 4,8)

El equilibrio de disociación del amoniaco es:

	<b>NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O</b>	<b>X</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>+</b>	<b>OH<sup>-</sup></b>	
Inicial.	0,1		---		---	
Equilibrio	0,1-x		x		x	siendo x = moles de ácido disociadas

$$10^{4,8} \cdot \frac{[OH^-][NH_4^+]}{0,1} ; 10^{4,8} \cdot \frac{[OH^-]^2}{0,1} ; [OH^-] = \sqrt{10^{4,8} \cdot 0,1} ; [OH^-] = \sqrt{10^{4,8}} ; [OH^-] = 10^{2,4}$$

y de ahí: **pOH = 2,9** por lo que: **pH = 14 - pOH = 14 - 2,9 = 11,1**

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, se dan dos casos especiales en los que tiene importancia el equilibrio de disociación del ácido o la base débil, como son las disoluciones tampón, amortiguadoras o reguladoras del pH y la disolución de sales derivadas de ácidos o bases débiles.

## 2- pH DE DISOLUCIONES REGULADORAS DEL pH, AMORTIGUADORAS O TAMPÓN

Estas disoluciones son las formadas por un ácido débil y una de sus sales, o bien formadas por una base débil y una de sus sales. Tienen la propiedad de mantener constante (dentro de un pequeño margen) el valor del pH de la disolución aunque se le añadan pequeñas cantidades de un ácido o de una base.

Así, para el primer caso: ácido débil y una de sus sales, tenemos dos equilibrios de disociación, el del ácido, que al ser débil no está completamente disociado, y el de su sal, que al ser un electrolito fuerte estará completamente disociado:

Disociación del ácido:	HA	<b>X</b>	A <sup>-</sup>	<b>+</b>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Disociación de la sal:	NaA	<b>X</b>	A <sup>-</sup>	<b>+</b>	Na <sup>+</sup>
Disociación total:	HA	<b>X</b>	A <sup>-</sup>	<b>+</b>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>

donde A<sup>-</sup> corresponde a la cantidad de A<sup>-</sup> procedentes de la disociación parcial del ácido más los procedentes de la disociación total de la sal. Al tratarse de un ácido débil, el número de A<sup>-</sup> que dejará libres en disolución será muy pequeño, mientras que la sal, al ser un electrolito fuerte, estará completamente disociada, por lo que el número de A<sup>-</sup> que dejará libres en disolución será grande, y así, podremos decir que:

$$[A^-]_{\text{total}} = [A^-]_{\text{ácido}} + [A^-]_{\text{sal}} \quad | \quad [A^-]_{\text{sal}},$$

aproximación ésta que no será origen apreciable de error ya que como hemos indicado:  $[A^-]_{\text{ácido}} \ll [A^-]_{\text{sal}}$

Por todo ello y dado que en disolución hay un ácido débil, debe cumplirse su constante de equilibrio, que es:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}, \text{ expresión en la que tenemos:}$$

$[A^-]$ : es prácticamente la procedente de la sal, la cual al estar completamente dissociada hace que la concentración de ion sea igual a la concentración inicial de la sal.

$[H_3O^+]$ : procede todo de la disociación del ácido, pues no existen  $H^+$  en ninguna otra especie de las presentes en la disolución.

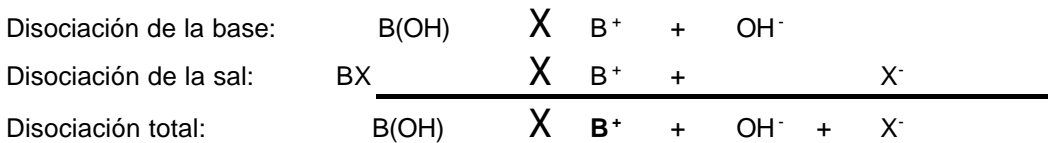
$[HA]$ : al tratarse de un ácido débil, la cantidad dissociada es despreciable, por lo que será igual a la concentración inicial del ácido.

Por tanto, la constante de disociación del ácido podemos escribirla de la forma siguiente:

$$K_a = \frac{[SAL]_{\text{inicial}} \cdot [H_3O^+]}{[ACIDO]_{\text{inicial}}}$$

En este caso, si a la disolución se le añade una pequeña cantidad de un ácido (se le añaden iones  $[H_3O^+]$ ), estamos aumentando el numerador de la fracción que nos da el valor de  $K_a$ , y como ésta ha de ser constante, parte de los  $[H_3O^+]$  añadidos se combinarán con los iones  $A^-$  procedentes de la disociación de la sal, formando moléculas de ácido  $HA$ , hasta que vuelva a alcanzarse el valor de  $K_a$ , es decir, la sal actuará como "reserva básica". Pero si le añadimos una pequeña cantidad de una base (iones  $OH^-$ ), éstos reaccionarán con los iones  $[H_3O^+]$  de la disolución, por lo que disminuirá la concentración de éstos y para que se mantenga constante el valor de  $K_a$ , el ácido  $HA$  se disociará aportando iones  $[H_3O^+]$  ( además de iones  $A^-$ ) a la disolución hasta que se restablezca el valor de  $K_a$ , es decir, que el ácido  $HA$  actuará como "reserva ácida"

Análogamente podemos hacer si se trata de una base débil y una de sus sales: el tratamiento es análogo: ya que también tenemos dos equilibrios de disociación, el de la base, que al ser débil no está completamente dissociada, y el de su sal, que al ser un electrolito fuerte estará completamente dissociado:



donde  $B^+$  corresponde a la cantidad de  $B^+$  procedentes de la disociación parcial de la base más los procedentes de la disociación total de la sal. Al tratarse de una base débil, el número de  $B^+$  que dejará libres en disolución será muy pequeño, mientras que la sal, al ser un electrolito fuerte, estará completamente dissociada, por lo que el número de  $B^+$  que dejará libres en disolución será grande, y así, podremos decir que:

$$[B^+]_{\text{total}} = [B^+]_{\text{sal}} + [B^+]_{\text{base}} \quad | \quad [B^+]_{\text{sal}},$$

aproximación ésta que no será origen de error ya que como hemos indicado:  $[B^+]_{\text{base}} \ll [B^+]_{\text{sal}}$

Y así, la constante de disociación de la base:  $K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[B(OH)]}$ , en la que:

$[B^+]$ : es prácticamente la procedente de la sal, la cual al estar completamente dissociada hace que la concentración de ion sea igual a la concentración inicial de la sal.

$[OH^-]$ : procede todo de la disociación de la base, pues no existen  $OH^-$  en ninguna otra especie de las presentes en la disolución.

$[B(OH)]$ : al tratarse de una base débil, la cantidad dissociada es despreciable, por lo que será igual a la concentración inicial de la base

y así, podemos escribir:  $K_b = \frac{[SAL]_{\text{inicial}} \cdot [OH^-]}{[BASE]_{\text{inicial}}}$  donde podemos despejar la concentración de iones  $OH^-$

para calcular el pOH y desde él calcular el pH:  $[OH^-] = \frac{[BASE]_{\text{inicial}} \cdot K_b}{[SAL]_{\text{inicial}}}$

### 3 - pH DE DISOLUCIONES DE SALES

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.

Así, si disolvemos en agua el acetato de sodio (por ejemplo), se disocia:  $\text{NaAc} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$  y el ion acetato ( $\text{Ac}^-$ ), que procede del ácido acético, que es un ácido débil, reacciona con el agua formando ácido acético:



y dejando libres iones  $\text{OH}^-$  lo cual dará un cierto carácter básico a esa disolución.

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 la **determinación cuantitativa** de la acidez de las disoluciones de estas sales, hemos de tener en cuenta que esta reacción de hidrólisis, como un equilibrio que es, tendrá su constante de equilibrio, aquí llamada constante de hidrólisis, que para el equilibrio anterior será:  $K_h = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$ ,

Si en esta expresión multiplicamos numerador y denominador por  $[\text{H}^+]$ , nos quedará:

$$K_h = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad K_h = ([\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) \cdot \left( \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$$

donde el primer paréntesis contiene la constante de disociación del agua:  $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} (\text{K}_w)$  y en el segundo paréntesis aparece una fracción que corresponde a la inversa de la constante de disociación del ácido

acético:  $\left( \frac{1}{K_a} \right)$ , por lo que el valor de la constante de hidrólisis de esta sal es:  $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ .

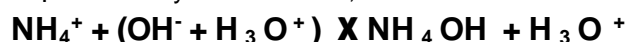
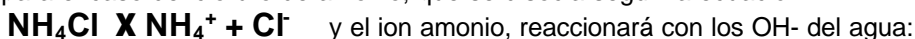
Así, en la anterior expresión de la constante de hidrólisis del ácido resulta que como por cada molécula de ácido acético que se forma queda libre un  $\text{OH}^-$  tendremos que:  $[\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$  por lo que la expresión de la

constante de hidrólisis quedará:  $K_h = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} ; \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{Ac}^-]}$  de donde  $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [\text{Ac}^-]}{K_a}}$

y de ahí se calcula el pOH y seguidamente el pH.

Si la sal al disociarse en agua produce un catión de una base débil, tal como el amonio, éste reaccionará con el agua formando esa base débil y dejando libres  $\text{H}_3\text{O}^+$ , lo cual dará a la disolución un cierto carácter ácido.

Así, para el caso del cloruro de amonio; que se disocia según la ecuación:



y así la constante de hidrólisis (para esta reacción) será:  $K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$  y como  $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$  y

además:  $K_h = \frac{K_w}{K_b}$  resulta:

$$K_h = \frac{[H_3O^+][NH_4^+]}{[NH_4^+]} ; \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H_3O^+]^2}{[NH_4^+]} \text{ de donde } [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [NH_4^+]}{K_b}} \text{ y se calcula el pH.}$$

### Grado de hidrólisis de una sal

Es la fracción del ion que reacciona con el agua y se designa por  $\hat{a}_h$ . Para determinarlo por ejemplo en el caso anterior del acetato de sodio, resulta que la cantidad del ion  $Ac^-$  que ha reaccionado es la que se ha convertido en ácido acético, por lo que el grado de disociación será el cociente entre la concentración de ácido acético y la concentración inicial de ion acetato, que será la misma que la de la sal ya que ésta se encuentra completamente disociada:  $\hat{a}_h = \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$ . En ocasiones, este grado de hidrólisis se puede expresar en % por lo que su valor en este caso será  $(100 \cdot \hat{a}_h)$

## VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE

Son métodos analíticos empleados en la determinación de la concentración de una disolución. Consisten en la determinación del volumen de una disolución de concentración conocida (disolución patrón) que se necesita para reaccionar completamente con una cantidad dada de otra disolución a analizar (disolución problema). En ocasiones puede sustituirse la disolución de concentración conocida por una cantidad exacta de una sustancia sólida (patrón primario).

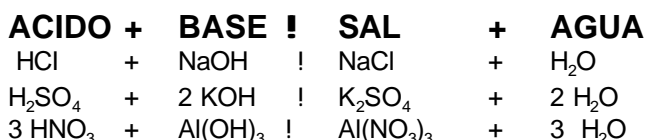
Las volumetrías pueden ser de varios tipos, según el tipo de reacción que tenga lugar:

- Volumetrías de neutralización o ácido-base..... Cuando tiene lugar una reacción entre un ácido y una base.
- Volumetrías redox..... Cuando entre los reactivos se produce una reacción de oxidación-reducción
- Volumetrías de precipitación o de formación de complejos..... Cuando entre los reactivos tiene lugar una reacción en la que se forma un precipitado o un ion complejo.

Las volumetrías de neutralización (ácido-base) consisten en la medida cuidadosa del volumen de una disolución necesario para reaccionar exactamente con un volumen conocido de otra (una de las dos debe ser de concentración conocida). La valoración se basa en el cambio brusco de concentraciones que se produce cerca del **punto de equivalencia** de la reacción química, que es aquel en el cual se han mezclado exactamente las cantidades estequiométricas de los reactivos. En estos casos es necesario disponer de un sistema para detectar este punto de equivalencia, es decir, se necesita un indicador, el cual puede ser de tipo físico (algún tipo de medida eléctrica generalmente) o más comúnmente químico (algún colorante). En este caso se dice que se alcanza el punto final cuando el indicador cambia de color.

En todas estas reacciones hemos de tener en cuenta siempre la estequiometría de la reacción en la que siempre : **1 equivalente químico del ácido reacciona con 1 equivalente químico de la base**

La reacción genérica entre los ácidos y las bases es:



### INDICADORES ÁCIDO-BASE

Para detectar el punto final de una valoración pueden emplearse aparatos eléctricos (pH-metro) que nos miden el pH de una disolución de manera casi instantánea mediante un sistema de electrodos.

En otros casos, se utilizan los indicadores, que son ácidos o bases orgánicas débiles que tienen la propiedad de cambiar de color al disociarse, disociación que depende de la concentración de H<sup>+</sup> de la disolución. El intervalo



de viraje depende de la naturaleza de cada indicador y es la variación del pH necesaria para que cambie completamente de color. Para ello, la concentración de la forma dominante ha de ser al menos 10 veces superior a la de la otra forma.