



Ácidos y base

QUÍMICA APLICADA. TEMA 7

Ingeniería Técnica Naval



I. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases	2
II. Disociación del agua	9
III. Escala de pH	10
IV. Fuerza de ácidos y bases.....	12
V. Cálculo del pH.....	20
VI. Hidrólisis	21
VII. Disoluciones reguladoras.....	25
VIII. Disoluciones reguladoras.....	26
IX. Lluvia ácida	28



Teoría de Arrhenius (1887)

ÁCIDOS Y BASE

I. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases

2

Ácido es toda sustancia que en disolución acuosa libera iones hidrógeno, H^{+} :



Base es toda sustancia que en disolución acuosa libera iones hidróxido, OH^{-} :



Esta teoría sólo es **aplicable a disoluciones acuosas** y no justifica la acidez o basicidad del NH_3 , NH_4Cl , Na_2CO_3 , etc.



Teoría de Arrhenius (1887)

ÁCIDOS Y BASE

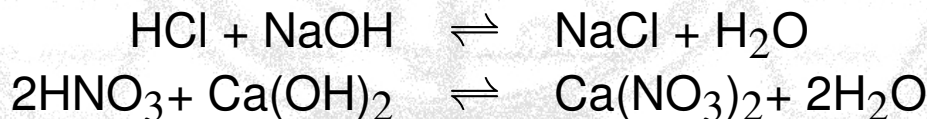
I. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases



Neutralización: reacción en disolución acuosa de un ácido con una base en la que ambos compuestos pierden sus propiedades típicas, equivale a la combinación de los iones H^+ y OH^- para formar moléculas de agua.

El **calor desprendido** vale 13,6 kcal/mol:

Ejemplos:





Teoría protónica de Brønsted y Lowry (1923)

ÁCIDOS Y BASE

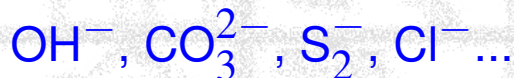
I. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases

4

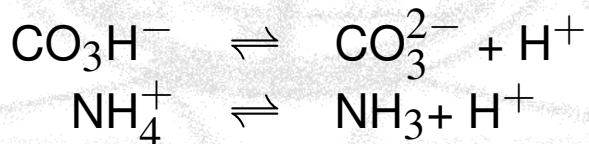
Ácido es una sustancia capaz de ceder protones, convirtiéndose en su *base conjugada*:



Base es una sustancia capaz de aceptar protones, convirtiéndose en su *ácido conjugado*:



Cada ácido y su base conjugada forman un **par ácido-base**:





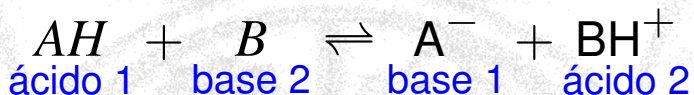
Teoría protónica de Brønsted y Lowry (1923)

ÁCIDOS Y BASE

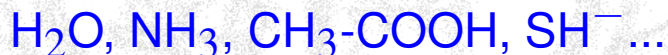
I. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases

5

Una reacción ácido-base supone la interacción de dos pares ácido-base conjugados:



Hay sustancias **anfóteras** (o anfipróticas), que pueden actuar como ácido o como base:



Esta teoría amplía el concepto de Arrhenius, haciéndolo **extensivo a disoluciones no acuosas**, y explica el comportamiento básico de ciertas disoluciones acuosas:





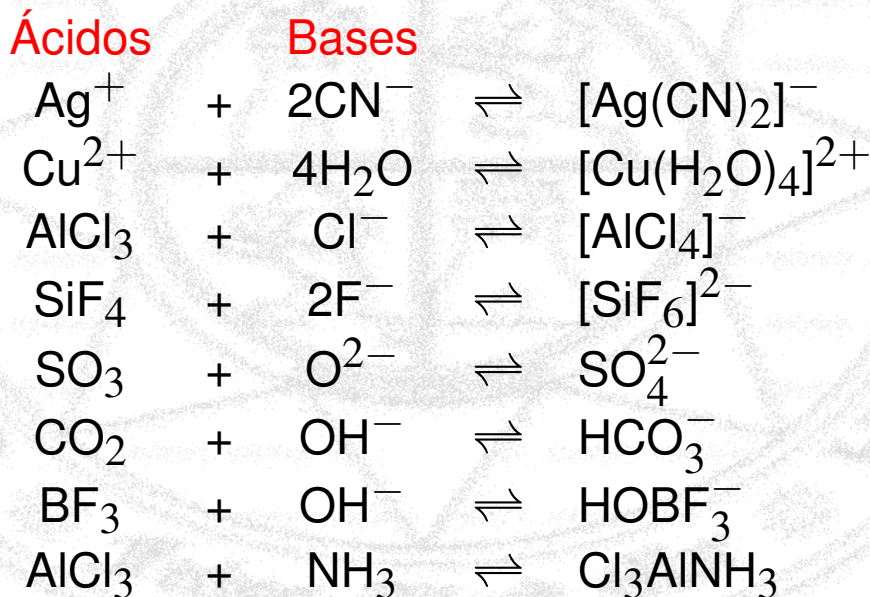
Teoría electrónica de Lewis (1938)

ÁCIDOS Y BASE

I. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases

9

Ácido (Base) es toda molécula o ión capaz de aceptar (ceder) una pareja de electrones para formar un enlace covalente coordinado. La neutralización consiste en la formación de ese enlace:





Teoría electrónica de Lewis (1938)

ÁCIDOS Y BASE

I. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases

7

Son ácidos de Lewis:

- Los iones positivos, aumentando la fuerza ácida con la densidad de carga (Ag^+ , Cu^{2+} ...).
- Las moléculas en que el átomo central tiene un octeto incompleto (BF_3 , AlCl_3 ...) o un orbital vacío (SiF_4 , SnCl_4 ...).
- Las moléculas de compuestos inorgánicos en que el átomo central contiene enlaces múltiples (CO_2 , SO_3 ...).

Son bases de Lewis:

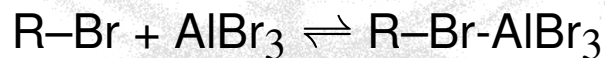
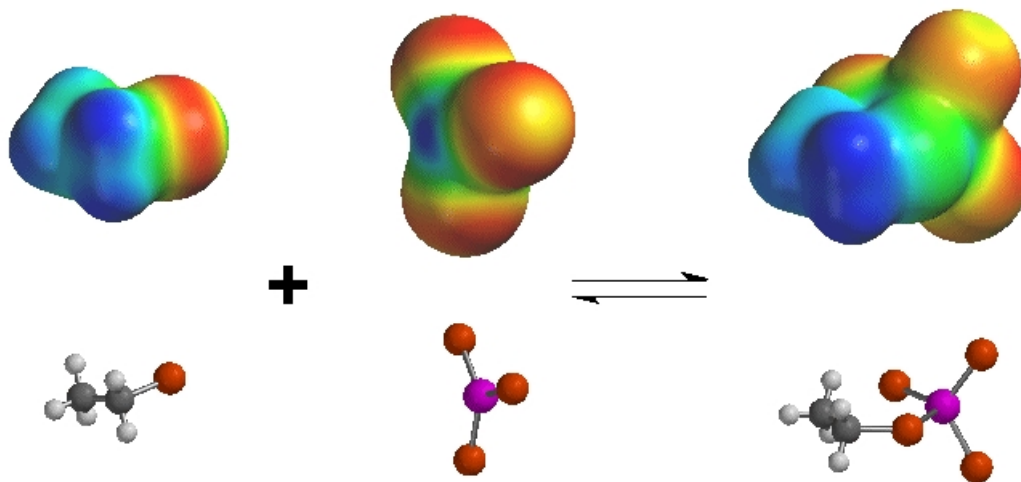
- Los iones negativos, aumentando la fuerza básica con la densidad de carga (CN^- , F^- , OH^- , O^{2-} ..).
- Las moléculas en que un átomo tiene pares de electrones no compartidos (H_2O , NH_3 ...).



Ejemplos de ácidos de Lewis

ÁCIDOS Y BASE

I. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases





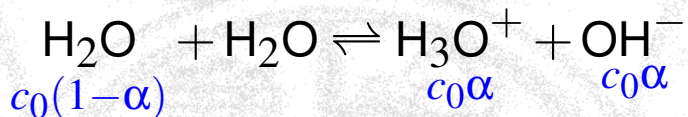
Disociación del agua

ÁCIDOS Y BASE

II. Disociación del agua



El agua pura tiene una pequeña conductividad, lo que se explica por la presencia de iones en el equilibrio:



Considerando prácticamente constante la concentración del agua (55,5 M) y aplicando la L.A.M. se deduce:

$$K_C[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C})$$

La ionización del agua es una reacción **endotérmica**, por lo que el producto iónico K_W aumenta al elevar la temperatura.





Escala de pH

En agua pura a 25 °C será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7 \text{ (exponente de Sørensen)}$$

y el grado de disociación:

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

Las disoluciones acuosas pueden ser:

Neutras,	si $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} = [\text{OH}^-]$	(pH = 7)
Ácidas,	si $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-]$	(pH < 7)
Básicas,	si $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} > [\text{OH}^-]$	(pH > 7)



Escala de pH

ÁCIDOS Y BASE

III. Escala de pH

11

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_W = 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_W = 14$$

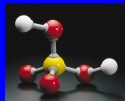
$$1 \leq [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-14} \text{ M}$$

$$0 \leq \text{pH} \leq 14$$

Los valores extremos corresponden a disoluciones 1N de ácido fuerte y base fuerte respectivamente, definiendo un intervalo adecuado para una escala habitual de pH.

$\text{pH} < 0$ (negativo) disoluciones muy concentradas de ácidos fuertes

$\text{pH} > 14$ disoluciones muy concentradas de bases



Definición de fuerza ácida

Arrhenius | **fuertes** están muy disociados en disolución acuosa
débiles si están poco disociados

Brönsted-Lowry la **fuerza de un ácido (base)** mide su tendencia a ceder (captar) un protón.

Fuerza relativa de ácidos y bases comparando sus reacciones en un disolvente dado. Referencia, generalmente el agua, que se comporta como base débil o ácido débil:



$$c_0(1 - \alpha)$$

$$c_0\alpha$$

$$c_0\alpha$$



Constante de disociación de ácidos y bases

ÁCIDOS Y BASE

IV. Fuerza de ácidos y bases.

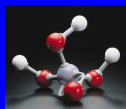
13

$$\text{En (1)} \quad K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_C[\text{H}_2\text{O}] = K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{En (2)} \quad K_B = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

Los valores de K_A y K_B (**constantes de ionización o disociación**) expresan de forma cuantitativa la fuerza relativa de ácidos y bases. En la práctica esos valores varían según potencias de 10, y a veces se utiliza en su lugar el **pK** (exponente de disociación):

$$\text{pK} = -\log K$$



Constante de disociación de ácidos y bases

ÁCIDOS Y BASE

IV. Fuerza de ácidos y bases.

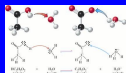
14

A mayor fuerza corresponde mayor K y menor pK .

Ácido	K_A a 25°C	pK_A
H_3O^+	55,55	-1,74
H_2SO_3	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35

Frecuentemente se relaciona K con c_0 y α (concentración inicial y grado de disociación), despreciando la ionización del agua:

$$(c_0\alpha = x) \Rightarrow K = \frac{x^2}{c_0 - x} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1 - \alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (3)$$



Constante de disociación de ácidos y bases

ÁCIDOS Y BASE

IV. Fuerza de ácidos y bases.

15

A un **ácido fuerte** (HCl , H_2SO_4 , H_3O^+ ...) corresponde una **base conjugada débil** (Cl^- , HSO_4^- , H_2O ...).

A una **base fuerte** (NH_2^+ , OH^- , S_2^- ..) corresponde un **ácido conjugado débil** (NH_3 , H_2O , HS^- ...).

Los ácidos polipróticos (H_3PO_4 ; H_2S ...) dan ionizaciones sucesivas (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ; HS^- , S^{2-} ...), disminuyendo generalmente los respectivos valores de K_A

Ácido	$\text{p}K_A$		
H_2SO_3	0,7,	7,2	
H_3PO_4	2,12,	7,2,	12,3
H_2CO_3	6,35,	10,3	



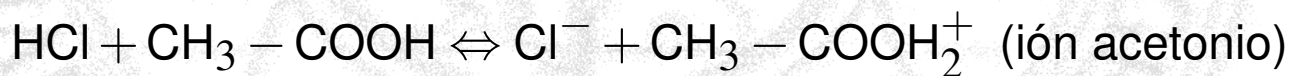
Disolventes niveladores y diferenciadores

ÁCIDOS Y BASE

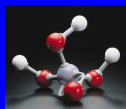
IV. Fuerza de ácidos y bases.

16

- Muchos ácidos (HClO_4 , HCl , HNO_3 ...) se disocian por completo en agua, debido a que este disolvente actúa frente a ellos como base demasiado fuerte y produce un **efecto nivelador** de su fuerza ácida.
- El ácido acético glacial, en cambio, actuaría en este caso como una base más débil que el agua y produciría un **efecto diferenciador**:



El agua es un **disolvente diferenciador** para los ácidos HCl , HF y $\text{CH}_3\text{-COOH}$. En cambio, los tres se comportan como ácidos fuertes en amoníaco líquido, actuando éste como **disolvente nivelador**.



Acidez y posición en el sistema periódico.

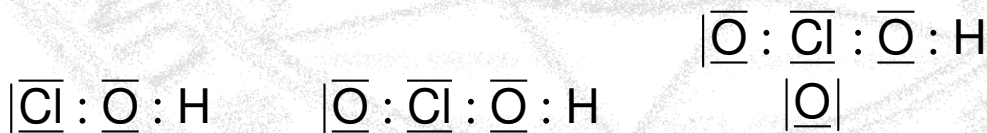
ÁCIDOS Y BASE

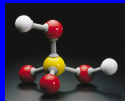
IV. Fuerza de ácidos y bases.

17

Enoxoácidos con todos los átomos de oxígeno unidos al átomo central, la fuerza del ácido crece con el número de átomos de oxígeno no hidrogenados. Si representamos los oxoácidos mediante la fórmula $(\text{HO})_m\text{XO}_n$, crecerá la acidez al aumentar el valor de n .

	acidez → (núm. oxidación)			
↑	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
	HBrO	HBrO ₂	HBrO ₃	HBrO ₄
	HIO	HIO ₂	HIO ₃	HIO ₄





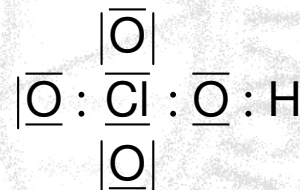
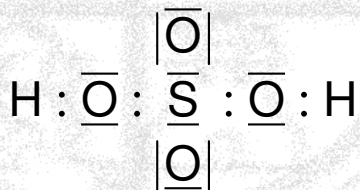
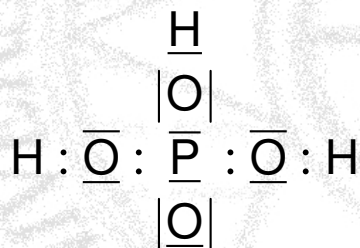
Acidez y posición en el sistema periódico.

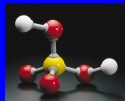
ÁCIDOS Y BASE

IV. Fuerza de ácidos y bases.

18

	$\xrightarrow{\text{acidez}}$ (carga formal)		
↑	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
	H ₃ AsO ₄	H ₂ SeO ₄	HBrO ₄
	H ₃ SbO ₄	H ₂ TeO ₄	HIO ₄





Acidez y posición en el sistema periódico.

ÁCIDOS Y BASE

IV. Fuerza de ácidos y bases.

19

	$\xrightarrow{\text{acidez}}$ (electronegatividad)		
$\downarrow$ (tamaño)	NH ₃	H ₂ O	HF
	PH ₃	H ₂ S	HCl
	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
	SbH ₃	H ₂ Te	HI

Respecto a los **hidróxidos** de elementos pertenecientes a un mismo grupo del sistema periódico, el carácter básico aumenta con el radio del catión:





Disoluciones de ácidos y bases

ÁCIDOS Y BASE

V. Cálculo del pH.

20

Para ácidos monobásicos y bases monoácidas, el cálculo del pH se basa en los equilibrios (1), (2) y relaciones (3) expuestos en el anterior apartado.

Ácidos o bases fuertes, $\alpha \simeq 1$ y $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ó $[\text{OH}^-] \simeq c_0$

Ácidos y bases débiles, $\alpha < 1$ y $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ó $[\text{OH}^-] \simeq c_0\alpha$
si $K \leq 10^{-4}$, $1 - \alpha \simeq 1$

- En ácidos y bases polifuncionales, cada etapa de ionización corresponde a un equilibrio caracterizado por su propia constante.
- En ácidos y bases extremadamente débiles, o en disoluciones muy diluidas, hay que tener en cuenta la ionización del agua.



cálculo del pH en las disoluciones de sales

ÁCIDOS Y BASE

VI. Hidrólisis

21

Se llama **hidrólisis** a la reacción entre sales y agua formando ácidos o bases débiles.

1. **Sal de ácido fuerte y base fuerte**, no hay reacción de hidrólisis y la disolución es neutra.
2. **Sal de ácido débil y base fuerte** se hidroliza el anión y la disolución es básica.
3. **Sal de ácido fuerte y base débil** se hidrolizan el catión y la disolución es ácida.
4. **Sal de ácido débil y base débil** se hidrolizan el anión y el catión, dando disoluciones ácidas, básicas o neutras.

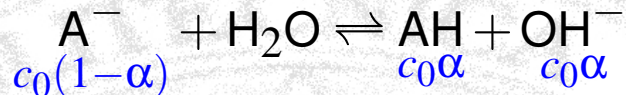


Sal de ácido débil y base fuerte

ÁCIDOS Y BASE

VI. Hidrólisis

22



$$K_C = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-][H_2O]} \Rightarrow K_C[H_2O] = K_H = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_W}{K_A}$$

$$([OH^-] = c_0\alpha = x) \Rightarrow K_H = \frac{x^2}{(c_0 - x)} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1 - \alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Si $K_H \leq 10^{-4} \Rightarrow (1 - \alpha \simeq 1)$

$$[OH^-]^2 = K_H c_0 = \frac{K_W}{K_A} c_0 \Rightarrow pOH = \frac{1}{2}(14 - pK_A - \log c_0)$$

Ejemplos $CH_3-COONa$, KCN , Na_2S , Na_2CO_3 , NO_2^- , $H_2BO_3^-$, OCN^- , SCN^- ... $pH > 7$

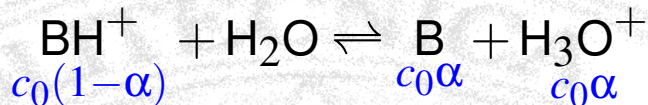


Sal de ácido fuerte y base débil

ÁCIDOS Y BASE

VI. Hidrólisis

23



$$K_C = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_C[\text{H}_2\text{O}] = K_H = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{K_W}{K_B}$$

$$([\text{H}_3\text{O}^+] = c_0\alpha = x) \Rightarrow K_H = \frac{x^2}{(c_0 - x)} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1 - \alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Si $K_H \leq 10^{-4} \Rightarrow (1 - \alpha \simeq 1)$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_H c_0 = \frac{K_W}{K_B} c_0 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(14 - \text{p}K_B - \log c_0)$$

Ejemplos NH_4Cl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3\text{Br}$, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, ZnCl_2 ... $\text{pH} < 7$

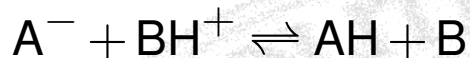


Sal de ácido débil y base débil

ÁCIDOS Y BASE

VI. Hidrólisis

24



$$K_H = \frac{[AH][B]}{[A^-][BH^+]} = \frac{K_W}{K_A K_B}$$

$$\text{si } [AH] \simeq [B] \quad \frac{[AH]^2}{[A^-]^2} = \frac{[AH]^2 [H_3O^+]^2}{[A^-]^2 [H_3O^+]^2} = \frac{[H_3O^+]^2}{K_A^2}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_A^2 \frac{[AH]^2}{[A^-]^2} = K_A^2 K_H$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_W K_A}{K_B} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(14 + pK_A - pK_B)$$

Ejemplos: $CH_3-COONH_4$, NH_4CN ...

$K_A > K_B$ $pH < 7$	$K_A = K_B$ $pH = 7$	$K_A < K_B$ $pH > 7$
----------------------	----------------------	----------------------



Mantener pH constante

- Mantienen un **pH relativamente constante** al añadir pequeñas cantidades de ácidos o bases y al diluir.
- Una **disolución amortiguadora** está constituida por una mezcla de un ácido débil y su base conjugada o una base débil y su ácido conjugado.
- **Capacidad amortiguadora**, o cantidad de ácido fuerte o base fuerte que hay que añadir a 1 litro de una disolución tampón para variar el pH en una unidad.



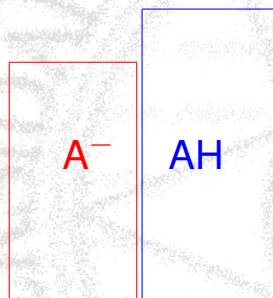
Mantener pH constante

ÁCIDOS Y BASE

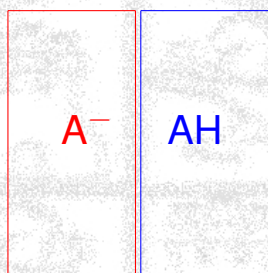
VIII. Disoluciones reguladoras.

26

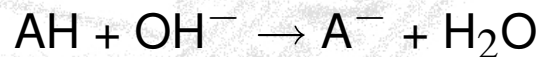
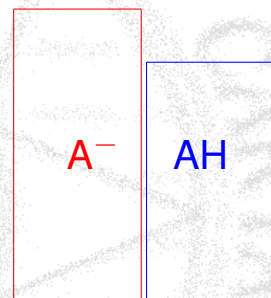
Disolución reguladora
trás adicción de ácido



Disolución reguladora
con $[AH] = [A^-]$



Disolución reguladora
trás adicción de base





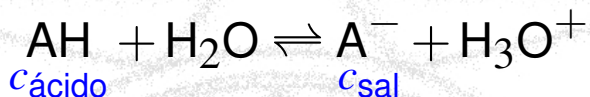
Ecuación de Henderson-Hasselbalch

ÁCIDOS Y BASE

VIII. Disoluciones reguladoras.

27

Ácido débil y una de sus sales de base fuerte ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$)



$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

La ecuación es útil cuando $[\text{A}^-]$ y $[\text{AH}]$ pueden sustituirse por las concentraciones iniciales:

$$0,10 < \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 10 \quad [\text{A}^-] \text{ y } [\text{AH}] > 100 * K_A$$

Lluvia ácida

ÁCIDOS Y BASE

IX. Lluvia ácida

28

