



Universidad
Politécnica
de Cartagena

www.upct.es

DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA Y
AMBIENTAL



Universidad
Politécnica
de Cartagena

BLOQUE 3

REACCIONES DE TRANSFERENCIA

9

REACCIONES:
ÁCIDO-BASE



Objetivos

- ✓ Describir las distintas teorías ácido-base y definir el concepto de pH.
- ✓ Representar las reacciones químicas de ionización de distintas disoluciones ácido-base débil y deducir a partir de ellas su constante de ionización.
- ✓ Explicar el concepto de neutralización y realizar cálculos de pH de diferentes disoluciones de sales.
- ✓ Comprender y reconocer el funcionamiento de las disoluciones reguladoras.
- ✓ Conocer los fundamentos y aplicaciones de las volumetrías de neutralización ácido-base.

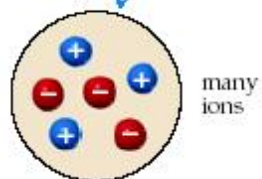


Índice

- 9.1. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases.
- 9.2. Disociación del agua y la escala de pH.
- 9.3. Fuerza de ácidos y bases.
 - 9.3.1. Constantes de disociación de ácidos y bases.
 - 9.3.2. Disolventes niveladores y diferenciadores.
 - 9.3.3. Acidez y posición en el sistema periódico.
Carácter básico.
- 9.4. Cálculo del pH en disoluciones de ácidos y bases.
- 9.5. Hidrólisis: cálculo del pH en las disoluciones de sales.
- 9.6. Disoluciones reguladoras.
- 9.7. Volumetrías de neutralización ácido-base.
Indicadores. Determinación del punto de equivalencia.



ÁCIDOS Y BASES



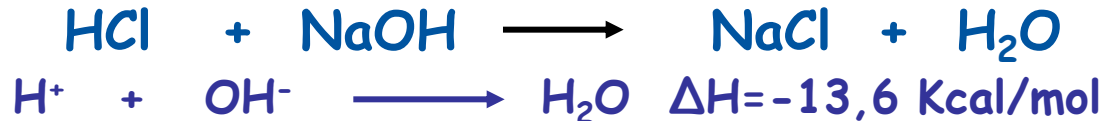


9.1. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases

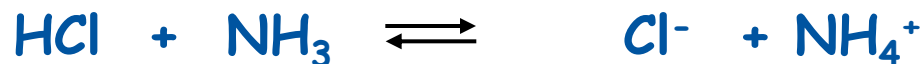
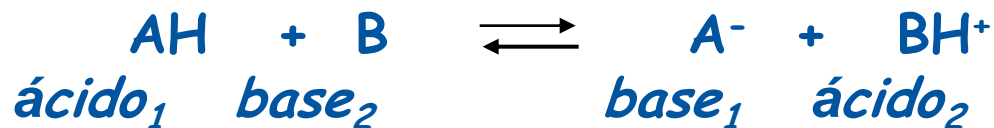
Arrhenius (1887) (*en disolución acuosa*)



“neutralización”



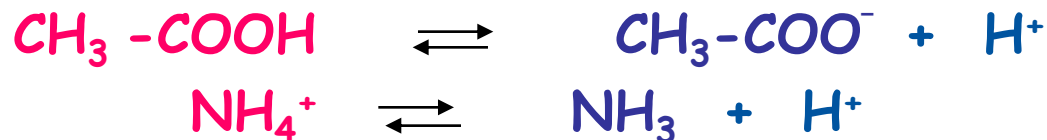
Brönsted y Lowry (1923)



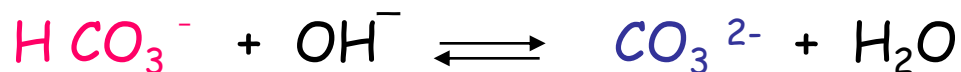
9.1. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases

Brönsted y Lowry

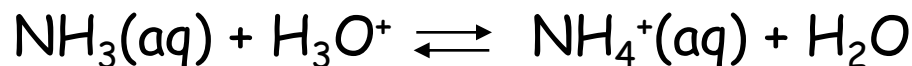
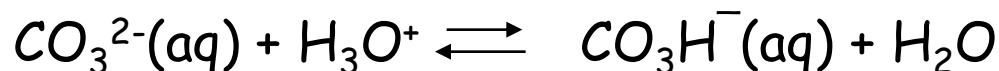
- Cada ácido y su base conjugada forman un "par ácido-base"



- Sustancias "anfóteras" (actúan como ácido o base)



- Esta teoría amplía el concepto de Arrhenius





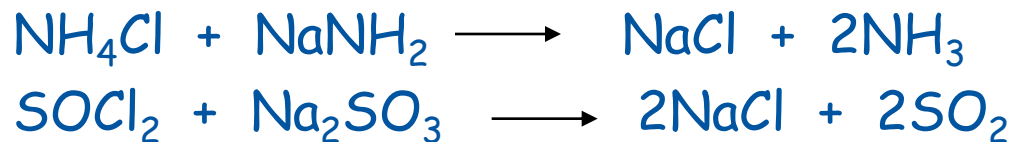
9.1. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases

Teoría general de los sistemas disolventes (Jander, 1936)

Ácido \longrightarrow catión del disolvente
Base \longrightarrow anión del disolvente

	Ácido	Base
En NH_3 líquido	NH_4Cl	NaNH_2
En N_2O_4 "	NOCl	NaNO_3
En SO_2 "	SOCl_2	Na_2SO_3

Neutralización:



9.1. Teorías sobre los conceptos de ácidos y bases

Teoría electrónica de Lewis (1938)

Ácido es un ión o molécula aceptor de pares electrónicos

Base es un ión o molécula dador de pares electrónicos

Ácidos

Iones positivos: (Ag^+ , Cu^{2+} ...)

Moléculas en que el átomo central tiene un octeto incompleto (BF_3 , AlCl_3 ...) o un orbital vacío (SiF_4 , SnCl_4 ...)

Moléculas de compuestos inorgánicos en que el átomo central contiene enlaces múltiples (CO_2 , SO_3 ...)

Bases

Iones negativos: (CN^- , F^- , OH^- , $\text{O}^{=}$...)

Moléculas en que un átomo tiene pares de electrones no compartidos (H_2O , NH_3 ...)

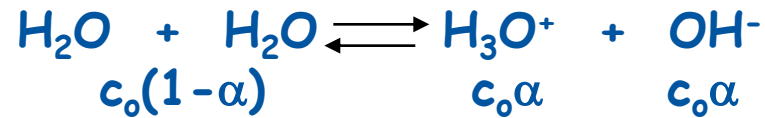
Neutralización:





9.2. Disociación del agua y la escala de pH

En agua pura



L.A.M. $K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (10^{-14} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$

$$[\text{H}_2\text{O}] = (55,5 \text{ M}) = c_0$$

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

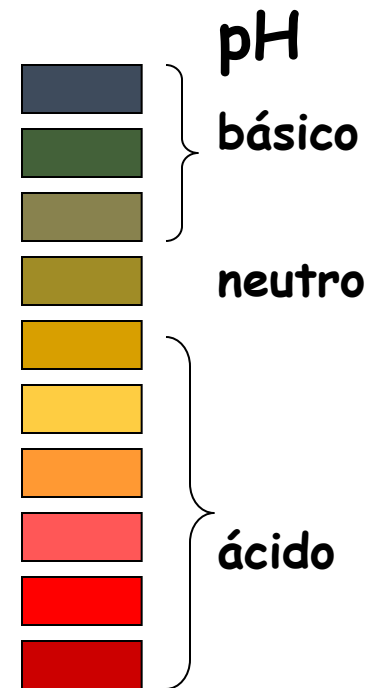
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

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

Neutras, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} = [\text{OH}^-] \Rightarrow (\text{pH} = 7)$

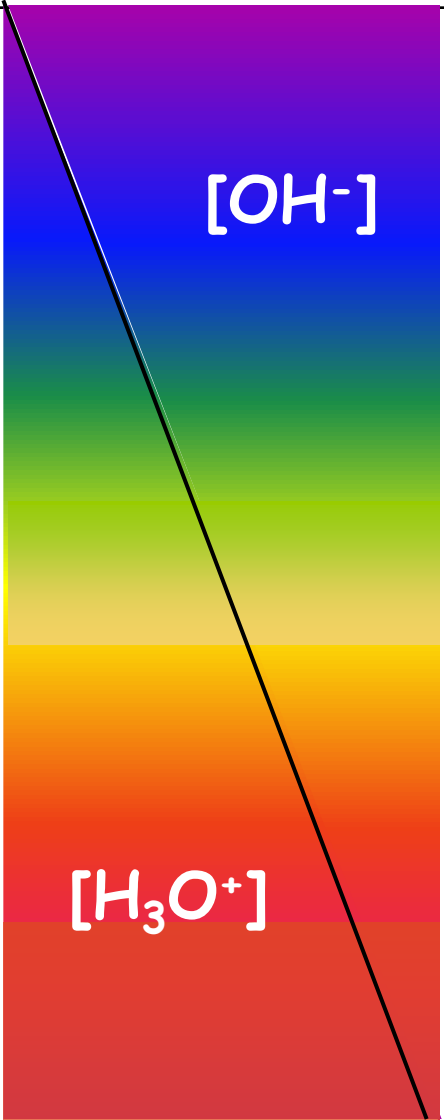
Ácidas, $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-] \Rightarrow (\text{pH} < 7)$

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





Relaciones entre $[H_3O^+]$, pH, pOH y $[OH^-]$

$[H_3O^+]$	pH		pOH	$[OH^-]$	
10^{-15}	15		-1	10^1	
10^{-14}	14			0	1
10^{-13}	13			1	10^{-1}
10^{-12}	12			2	10^{-2}
10^{-11}	11			3	10^{-3}
10^{-10}	10			4	10^{-4}
10^{-9}	9			5	10^{-5}
10^{-8}	8			6	10^{-6}
10^{-7}	7			7	10^{-7}
10^{-6}	6			8	10^{-8}
10^{-5}	5			9	10^{-9}
10^{-4}	4			10	10^{-10}
10^{-3}	3			11	10^{-11}
10^{-2}	2			12	10^{-12}
10^{-1}	1			13	10^{-13}
1	0			14	10^{-14}
10^1	-1		15	10^{-15}	





9.3. Fuerza de ácidos y bases

9.3.1. Constantes de disociación de ácidos y bases



$$c_o(1-\alpha) \qquad c_o\alpha \qquad c_o\alpha$$

$$K_C = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]} \Rightarrow K_C [H_2O] = K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad (1)$$

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

K_A y K_B (constantes de ionización o disociación)

expresan de forma cuantitativa la fuerza relativa de ácidos y bases

$$pK = -\log K$$

A mayor fuerza corresponde mayor "K" y menor "pK"

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

ácido fuerte (HCl, H₂SO₄, H₃O⁺...) → base conjugada débil (Cl⁻, HSO₄⁻, H₂O...)

base fuerte (NH₂⁻, OH⁻, S²⁻...) → ácido conjugado débil (NH₃, H₂O, HS⁻...)



Grado de ionización

Ácido fuerte

$\alpha \approx 1$

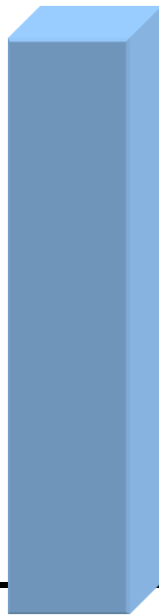
En el equilibrio

HA

H_3O^+

A^-

$K_A \gg 1$



$[HA]_{eq} \approx 0$ $[H_3O^+] \approx [HA]_0$

Ácido débil

$\alpha \ll 1$

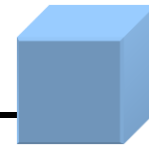
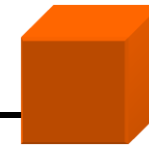
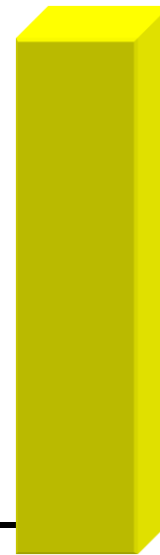
En el equilibrio

HA

H_3O^+

A^-

$K_A \ll 1$



$[HA]_{eq} \approx [HA]_0$ $[H_3O^+] \ll [HA]_0$

Fuerza relativa de algunos ácidos y bases de Brönsted y Lowry

Fuerza creciente del ácido	ácido perclórico	HClO_4	ion perclorato	ClO_4^-	Fuerza creciente de la base
	ácido yodhídrico	HI	ion yoduro	I^-	
	ácido bromhídrico	HBr	ion bromuro	Br^-	
	ácido clorhídrico	HCl	ion cloruro	Cl^-	
	ácido sulfúrico	H_2SO_4	ion hidrógeno sulfato	HSO_4^-	
	ácido nítrico	HNO_3	ion nitrato	NO_3^-	
	ion hidronio	H_3O^+	agua	H_2O	
	ion hidrógeno sulfato	HSO_4^-	ion sulfato	SO_4^{2-}	
	ácido nitroso	HNO_2	ion nitrito	NO_2^-	
	ácido acético	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	ion acetato	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	
	ácido carbónico	H_2CO_3	ion hidrógeno carbonato	HCO_3^-	
	ion amonio	NH_4^+	amoníaco	NH_3	
	ion hidrógeno carbonato	HCO_3^-	ion carbonato	CO_3^{2-}	
	agua	H_2O	ion hidróxido	OH^-	
	metanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ion metóxido	CH_3O^-	
amoníaco	NH_3	ion amiduro	NH_2^-		

9.3.1. Constantes de disociación de ácidos y bases

Constantes de ionización y valores de pK_A para algunos ácidos débiles

Ácido	K_A a 25°C	pK_A
HF	$7,2 \cdot 10^{-4}$	3,14
HNO ₂	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,35
CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
HOCl	$3,5 \cdot 10^{-8}$	7,45

Constantes de ionización y valores de pK_B para algunas bases débiles

Base	K_B a 25°C	pK_B
NH ₃	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
(CH ₃)NH ₂	$5 \cdot 10^{-4}$	3,30
(CH ₃) ₃ N	$7,4 \cdot 10^{-5}$	4,13
C ₅ H ₅ N	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82

Constantes de ionización para algunas ácidos polipróticos débiles a 25°C

Ácido	K_{A1}	K_{A2}	K_{A3}
H ₂ CO ₃	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	
H ₂ C ₂ O ₄	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	
H ₃ PO ₄	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-13}$
H ₂ SO ₃	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	



9.3. Fuerza de ácidos y bases

9.3.2. Disolventes niveladores y diferenciadores

Agua \longrightarrow efecto nivelador

Ácido acético \longrightarrow efecto diferenciador



$K_A = 1,4 \cdot 10^{-5} \quad K_A = 2 \cdot 10^{-9} \quad (\text{Le Port})$

9.3.3. Acidez y posición en el sistema periódico

Tamaño

Número de oxidación

Carga formal

Electronegatividad

a)		\longrightarrow (núm. oxidación)			
		HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
(tamaño)	\uparrow	HBrO	HBrO ₂	HBrO ₃	HBrO ₄
		HIO	HIO ₂	HIO ₃	HIO ₄

b)		\longrightarrow (carga formal)		
(tamaño)	\uparrow	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

c)		\longrightarrow (electronegatividad)		
	\downarrow	NH ₃	H ₂ O	HF
		PH ₃	H ₂ S	HCl
(tamaño)		AsH ₃	H ₂ Se	HBr
		SbH ₃	H ₂ Te	HI

Carácter básico





9.4. Cálculo del pH en disoluciones de ácidos y bases

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

En ácidos y bases débiles, $\alpha < 1$ y $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ó $[\text{OH}^-] \approx c_0\alpha$
 $K \leq 10^{-5} \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$

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



9.5. Hidrólisis: cálculo del pH en las disoluciones de sales

“HIDRÓLISIS” es la reacción entre sales y agua formando ácidos o bases débiles.

Sal de ácido fuerte y base fuerte

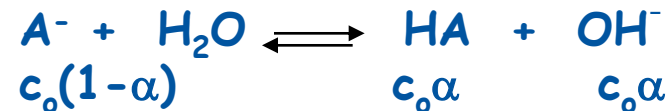
No hay reacción de hidrólisis (NaCl, KNO₃, Na₂SO₄...)

La disolución es neutra

Sal de ácido débil y base fuerte

Se hidroliza el anión (CH₃-COONa, KCN, Na₂S, Na₂CO₃, NO₂⁻, H₂BO₃⁻, OCN⁻, SCN⁻...)

La disolución es básica



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

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

($1-\alpha \approx 1$ si $K_H \leq 10^{-5}$)

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

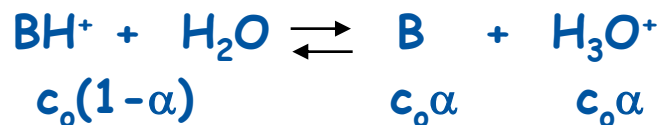


9.5. Hidrólisis: cálculo del pH en las disoluciones de sales

Sal de ácido fuerte y base débil

Se hidroliza el catión (NH_4Cl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3\text{Br}$, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{ZnCl}_2\dots$)

La disolución es ácida



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

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

($1-\alpha \approx 1$ si $K_H \leq 10^{-5}$)

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

9.5. Hidrólisis: cálculo del pH en las disoluciones de sales

Sal de ácido débil y base débil

Se hidrolizan el anión y el catión ($\text{CH}_3\text{-COONH}_4$, NH_4CN ...). La disolución será ácida, neutra o básica respectivamente cuando sea K_A mayor, igual o menor que K_B



$$\Rightarrow K_H = \frac{[\text{HA}][\text{B}]}{[\text{A}^-][\text{BH}^+]} = \frac{K_W}{K_A \cdot K_B}$$

si $[\text{AH}] \approx [\text{B}]$ tendremos que

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_W \cdot K_A}{K_B}$$

$$K_H = \frac{[\text{HA}]^2}{[\text{A}^-]^2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_A^2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a - \text{p}K_b)$$

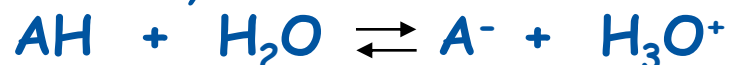


9.6. Disoluciones reguladoras

Mantienen un pH relativamente constante al añadir pequeñas cantidades de ácidos o bases y al diluir

Capacidad amortiguadora es la cantidad de ácido o base fuerte que hay que añadir a 1 litro de una disolución tampón para variar el pH en una unidad

Ácido débil y una de sus sales de base fuerte



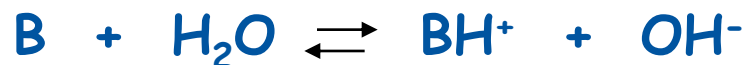
$c_{\text{ácido}}$

c_{sal}

$(0,1 \leq c \leq 1 \text{ M})$

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Base débil y una de sus sales de ácido fuerte



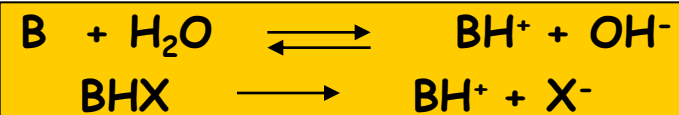
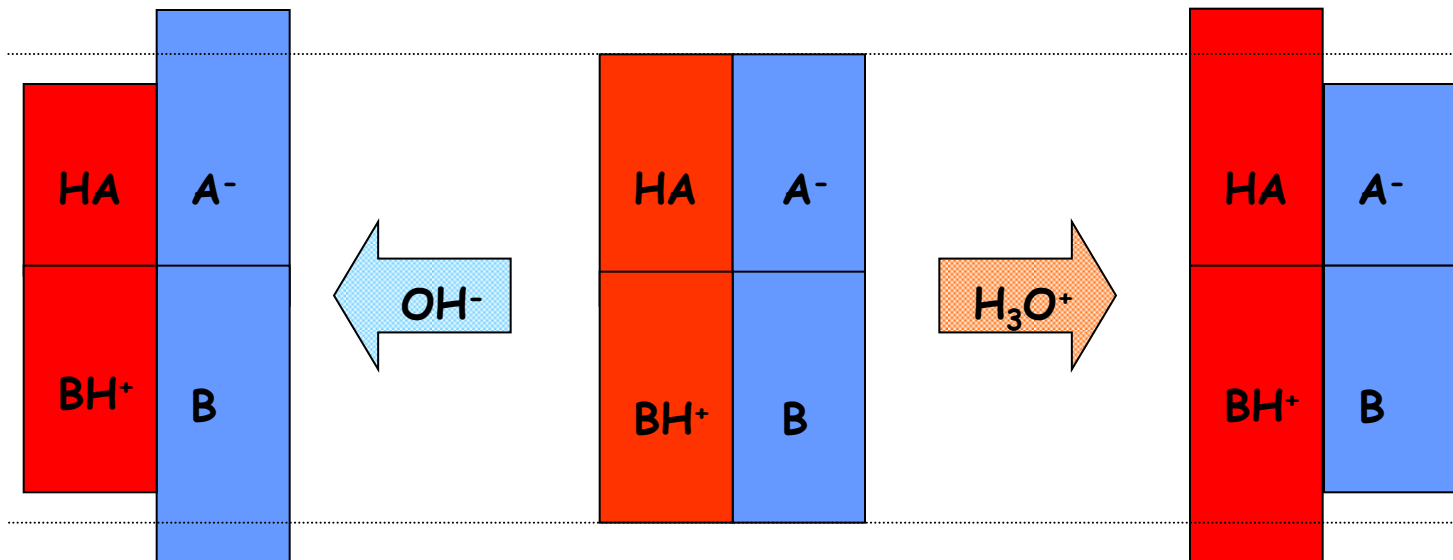
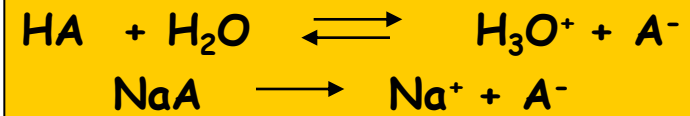
c_{base}

c_{sal}

$(0,1 \leq c \leq 1 \text{ M})$

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \Rightarrow pOH = pK_B + \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Comportamiento de las disoluciones reguladoras frente a la adición de un ácido o de una base





Intervalo y cambios de color de algunos indicadores ácido-base

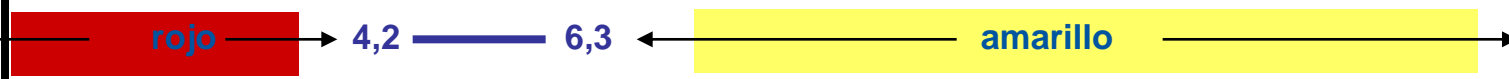
Escala de pH

Indicadores 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

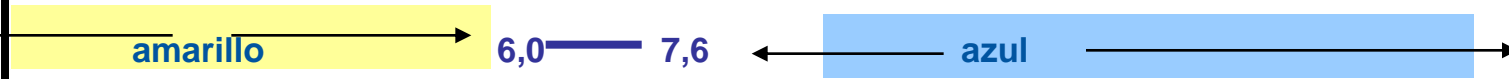
Naranja de metilo



Rojo de metilo



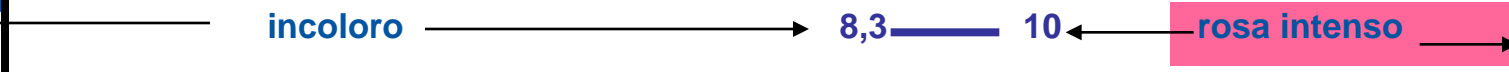
Azul de bromotimol



Rojo neutro



Fenolftaleína

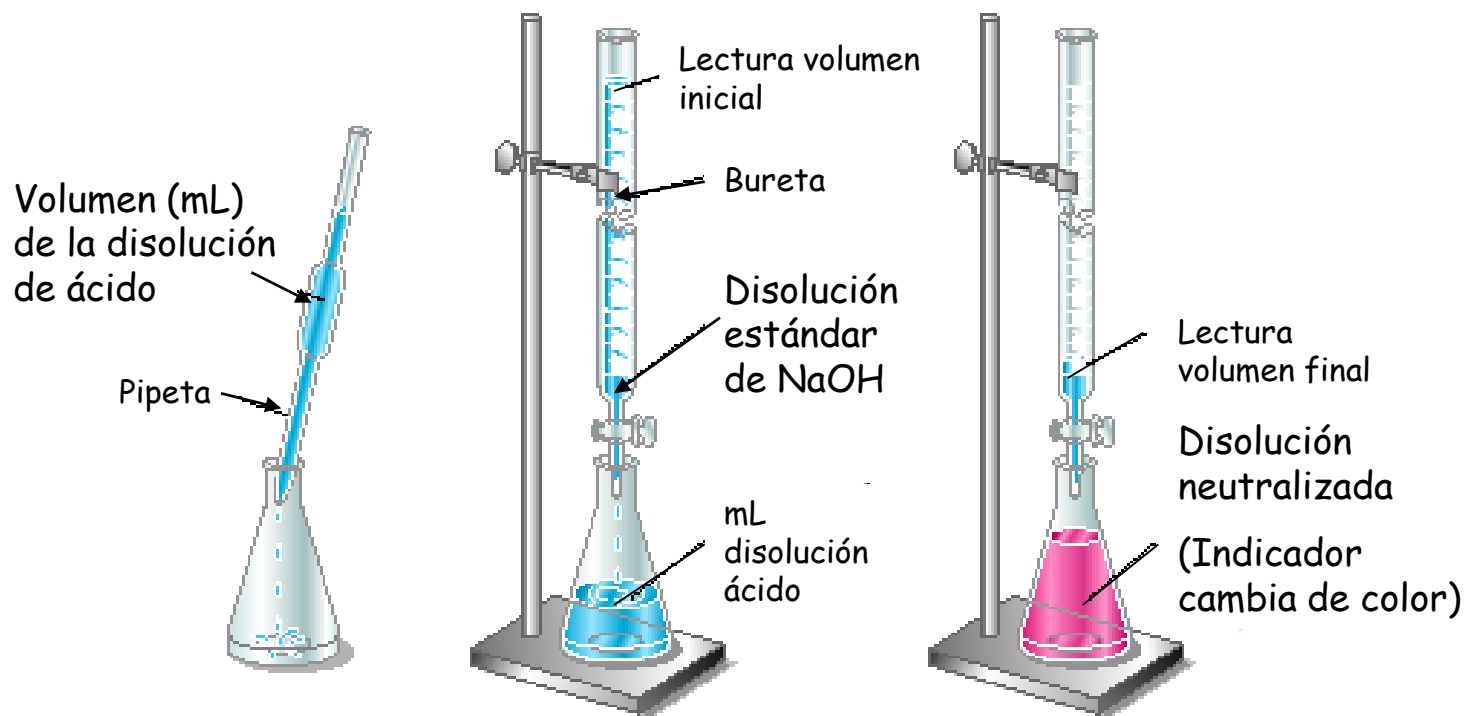




9.7. Volumetrías de neutralización ácido-base

Indicadores

- Valoración de ácido fuerte con base fuerte
- Valoración de base fuerte con ácido fuerte
- Valoración de ácido o base débil con base o ácido fuerte



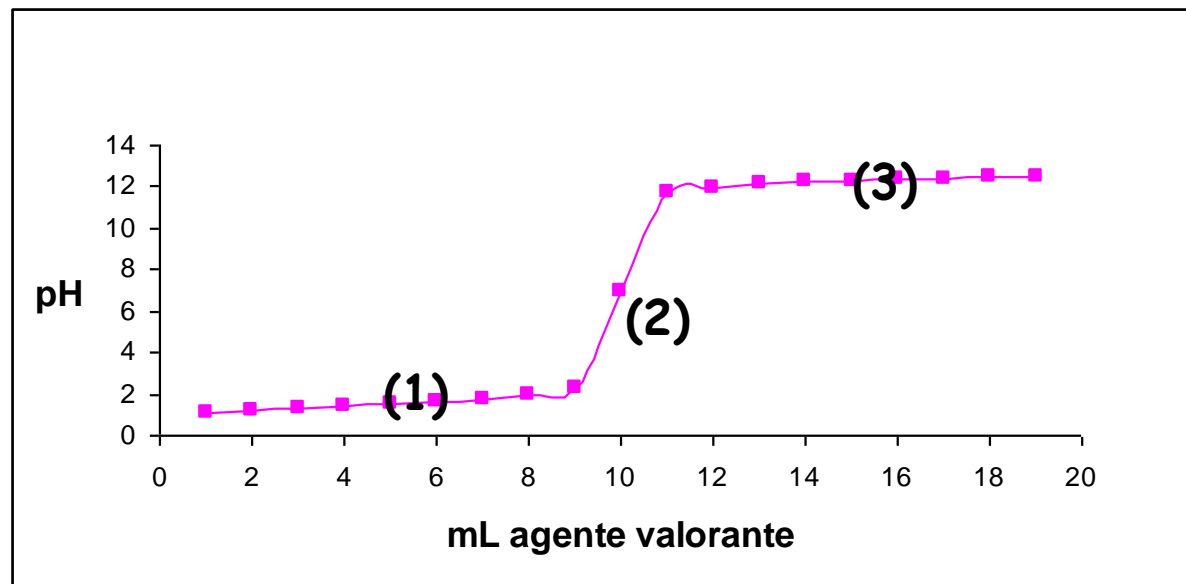


9.7. Volumetrías de neutralización ácido-base

Curvas de valoración

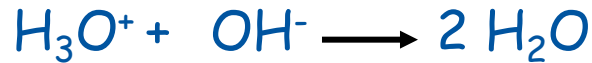
Son representaciones gráficas de la variación del pH en el transcurso de la valoración. Hay que resaltar tres zonas:

- (1) antes de alcanzar el punto de equivalencia
- (2) el punto de equivalencia (P.E_q.)
- (3) después del punto de equivalencia



9.7. Volumetrías de neutralización ácido-base

Ácido fuerte con base fuerte



Se valoran V_A mL de ácido N_A normal con V_B mL de base de normalidad N_B

Inicialmente:

$$[H_3O^+] = N_A$$

Antes del punto de equivalencia P.E_q:

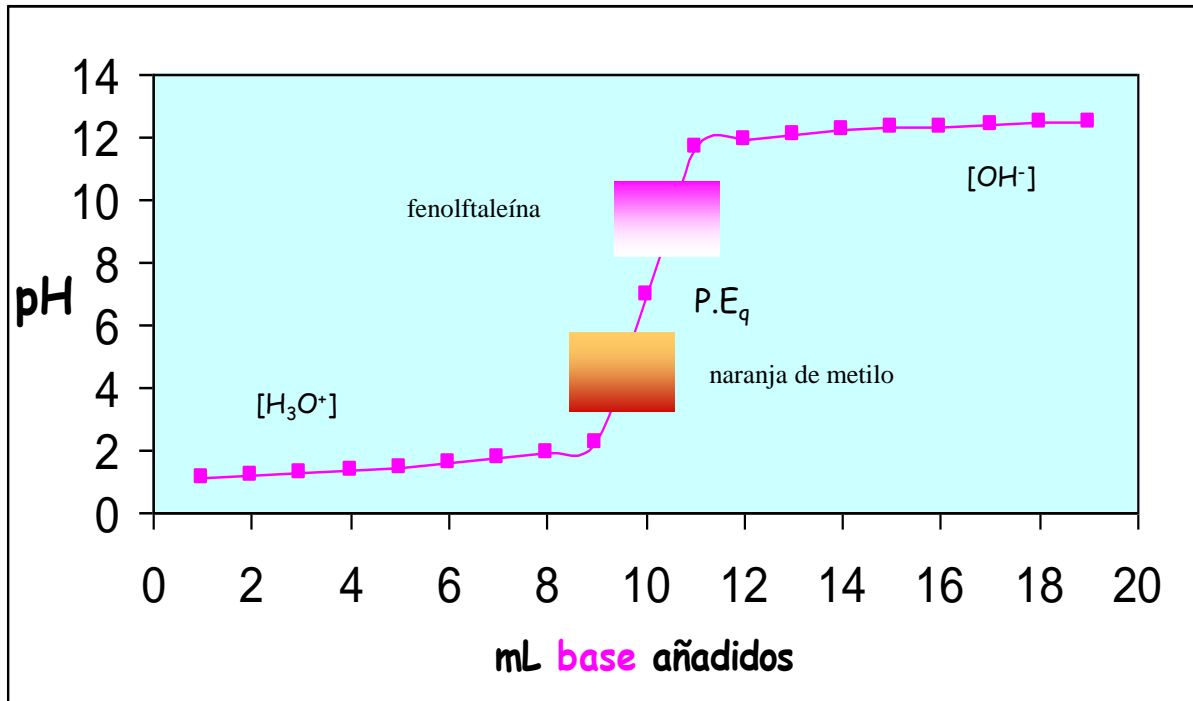
$$[H_3O^+] = \frac{V_A N_A - V_B N_B}{V_A + V_B}$$

P.E_q:

$$[H_3O^+] = 10^{-7}$$

Después del P.E_q:

$$[OH^-] = \frac{V_B N_B - V_A N_A}{V_A + V_B}$$

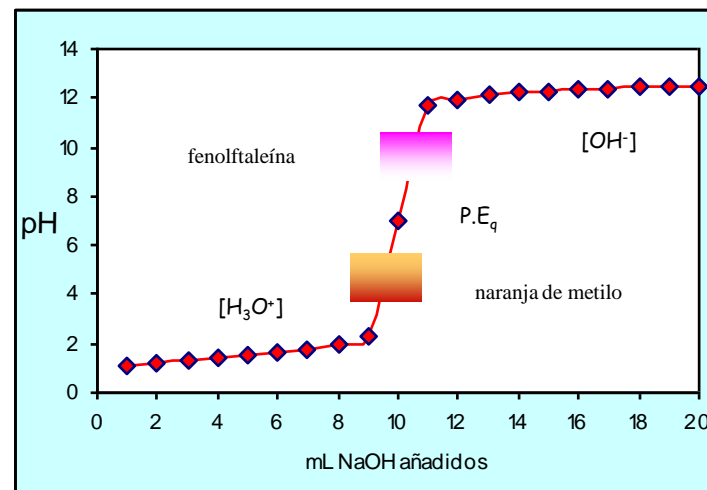




EJEMPLO

Valoración de 10 mL de HCl 0,1 N con NaOH 0,1 N

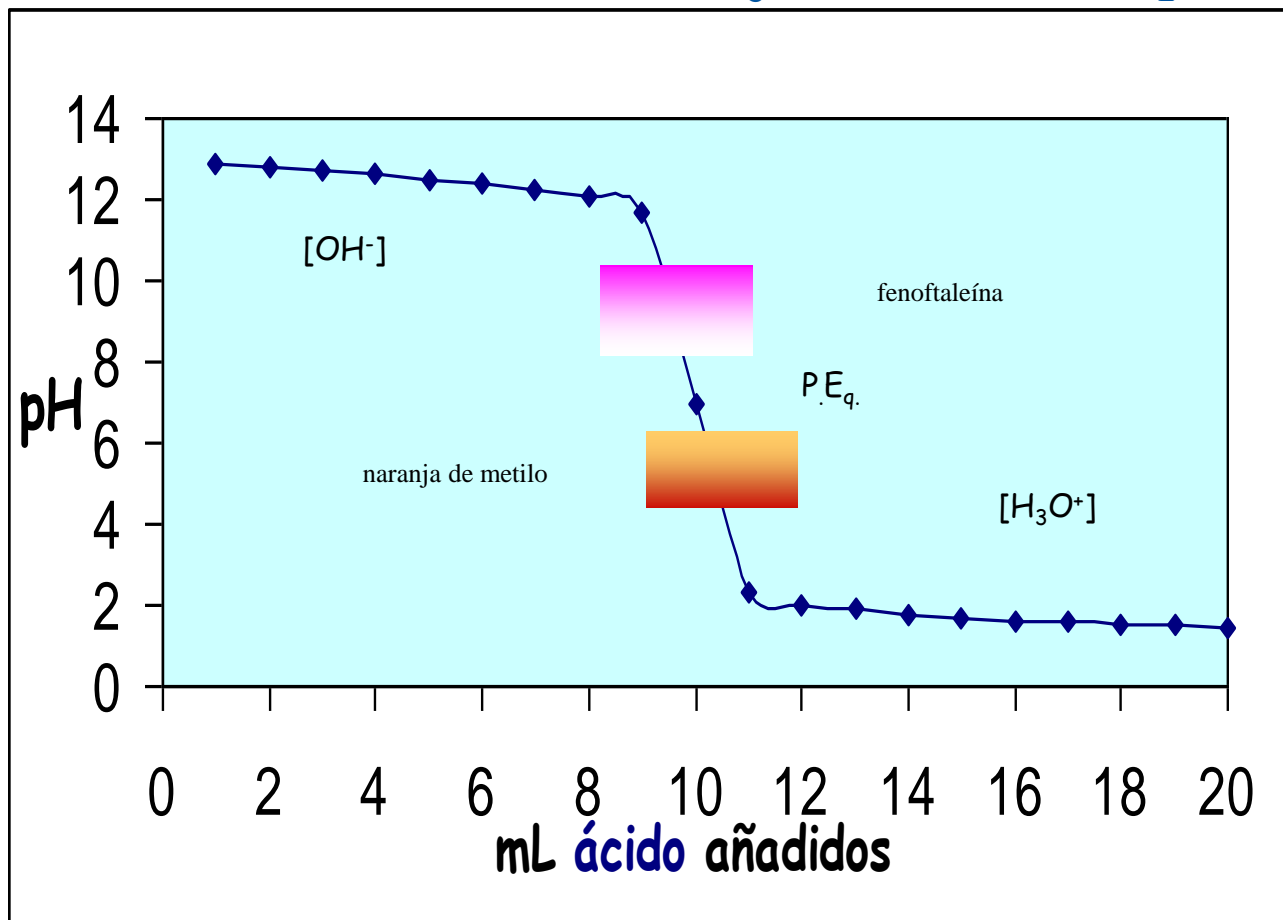
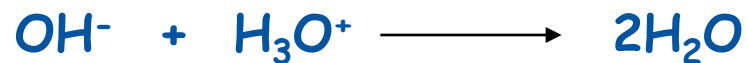
	A	B	C	D	E	F	G
1	ml NaOH	V	[H ₃ O ⁺]	pH	[OH ⁻]	pOH	$[H_3O^+] = N_A$
2	1	11	0,0818	1,09		12,9	$[H_3O^+] = \frac{V_A N_A - V_B N_B}{V_A + V_B}$
3	2	12	0,0667	1,18		12,8	
4	3	13	0,0538	1,27		12,7	
5	4	14	0,0429	1,37		12,6	
6	5	15	0,0333	1,48		12,5	
7	6	16	0,025	1,6		12,4	
8	7	17	0,0176	1,75		12,2	
9	8	18	0,0111	1,95		12	
10	9	19	0,0053	2,28		11,7	
11	10	20	0,0000001	7		7	
12	11	21		11,68	0,0048	2,32	$[OH^-] = \frac{V_B N_B - V_A N_A}{V_A + V_B}$
13	12	22		11,96	0,0091	2,04	
14	13	23		12,11	0,013	1,89	
15	14	24		12,22	0,0167	1,78	
16	15	25		12,3	0,02	1,7	
17	16	26		12,36	0,0231	1,64	
18	17	27		12,41	0,0259	1,59	
19	18	28		12,46	0,0286	1,54	
20	19	29		12,49	0,031	1,51	
21	20	30		12,52	0,0333	1,48	





9.7. Volumetrías de neutralización ácido-base

Base fuerte con ácido fuerte





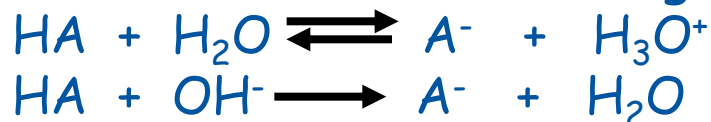
9.7. Volumetrías de neutralización ácido-base

Ácido débil con base fuerte



Inicialmente: $[H_3O^+] = \sqrt{K_A N_A}$

Antes del P.E_q. se forma una disolución reguladora:



$$[HA] = \frac{V_A N_A - V_B N_B}{V_A + V_B}$$

$$[A^-] = \frac{V_B N_B}{V_A + V_B}$$

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

En el P.E_q. se produce la hidrólisis de la base conjugada del ácido débil:



$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_H [A^-]}$$

Después del P.E_q. hay un exceso de iones hidróxido

$$[OH^-] = \frac{V_B N_B - V_A N_A}{V_A + V_B}$$



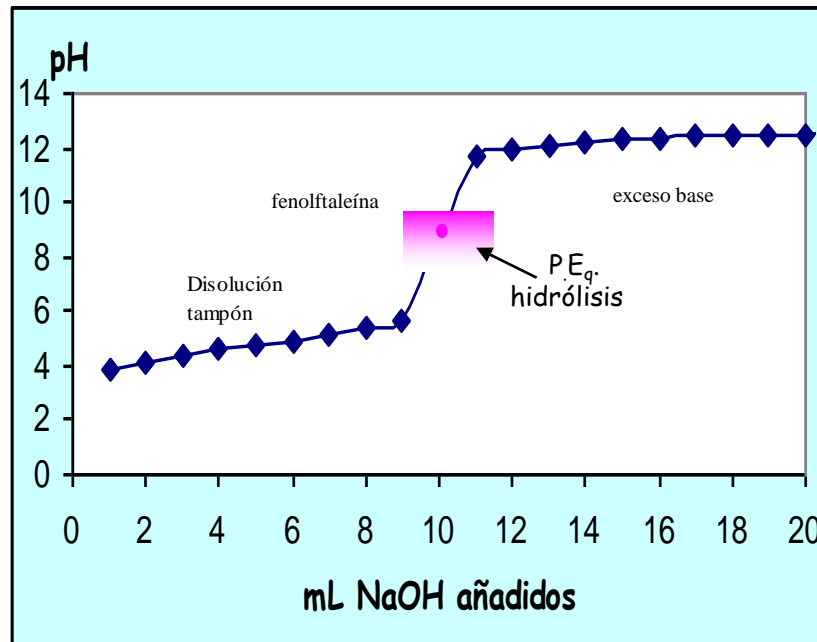
EJEMPLO Valoración de 10 mL $\text{CH}_3\text{-COOH}$ 0,1 N con NaOH 0,1 N

Inicialmente: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A N_A}$

Antes del P.E_q: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$

En el P.E_q: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]}$

Después del P.E_q: $[\text{OH}^-] = \frac{V_B N_B - V_A N_A}{V_A + V_B}$





EJEMPLO Valoración de 10 mL $\text{CH}_3\text{-COOH}$ 0,1 N con NaOH 0,1 N

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	ml NaOH	V	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH	$[\text{OH}^-]$	pOH	pK_A	
2	1	11	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,79		10,21	4,74	
3	2	12	$7,2 \cdot 10^{-5}$	4,14		9,86		
4	3	13	$4,2 \cdot 10^{-5}$	4,37		9,63		$C2 = \text{REDONDEAR}((1,8 \cdot 10^{-5}(10 \cdot 0,1 - A2 \cdot 0,1)/A2 \cdot 0,1,5)) = 0,00016$
5	4	14	$2,7 \cdot 10^{-5}$	4,56		9,44		
6	5	15	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74		9,26		$D2 = \text{REDONDEAR}(-\text{LOG10}(C2);2) = 1,09$
7	6	16	$1,2 \cdot 10^{-5}$	4,92		9,08		
8	7	17	$7,7 \cdot 10^{-6}$	5,11		8,89		$E12 = \text{REDONDEAR}((A12 \cdot 0,1 - 10 \cdot 0,1)/B12;5) = 0,00476$ $F12 = \text{REDONDEAR}(-\text{LOG10}(E12);2) = 2,32$ $D12 = 14 - F12 = 11,68$
9	8	18	$4,5 \cdot 10^{-6}$	5,34		8,66		
10	9	19	$2 \cdot 10^{-6}$	5,69		8,31		
11	10	20	$1,9 \cdot 10^{-9}$	8,72		5,28		
12	11	21		11,68	$4,76 \cdot 10^{-3}$	2,32		
13	12	22		11,96	$9,9 \cdot 10^{-3}$	2,04		
14	13	23		12,12	$1,32 \cdot 10^{-2}$	1,88		
15	14	24		12,22	$1,66 \cdot 10^{-2}$	1,78		
16	15	25		12,3	0,02	1,7		
17	16	26		12,36	0,0229	1,64		
18	17	27		12,41	0,0257	1,59		
19	18	28		12,46	0,0288	1,54		
20	19	29		12,49	0,0309	1,51		
21	20	30		12,52	0,0331	1,48		

