

Seguramente el tipo de equilibrio más importante, por el elevado número de casos que engloba, es el equilibrio ácido-base. Es importante resaltar que se trata de un equilibrio entre estructuras moleculares y estructuras iónicas.

1. DEFINICIÓN DE ÁCIDOS Y BASES. TEORÍAS

El nombre de ácido procede del latín, agrio, para indicar el sabor amargo de ciertas sustancias. El nombre de álcali o base procede del árabe (alkali -ceniza), ya que en las cenizas de las plantas se encontraban sustancias que eran capaces de contrarrestar los efectos de los ácidos.

En 1663, Robert Boyle fue el primero que intentó una clasificación de sustancias en ácidos y bases y dió las características de ellas.

Los ácidos se caracterizan por:

- Disolver gran cantidad de sustancias.
- Cambian el color de ciertos colorantes vegetales(el tornasol).
- Producen efervescencia con la caliza.
- Decoloran las disoluciones rojas de fenolftaleína.
- Desprenden H₂ al reaccionar con metales.

En cuanto a las bases:

- Precipitan muchas sustancias que los ácidos disuelven.
- Enrojecen la fenolftaleína.
- Cambian el color de ciertos colorantes vegetales.
- Neutralizan la acción de los ácidos.

La clasificación de una sustancia como ácido o base tenía naturaleza meramente empírica. Fue **Lavoisier** el primero en intentar dar una definición basándose en su composición. En sus estudios sobre oxidación comprobó que los ácidos que él manejaba todos poseían oxígeno y, en principio atribuyó el carácter ácido de una sustancia a la presencia del oxígeno, pero su teoría se vino abajo cuando, en 1810, se demostró que el ácido muriático(el clorhídrico) tenía sólo cloro e hidrógeno.

Se optó por atribuir al hidrógeno el carácter ácido de una sustancia.

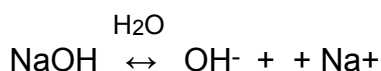
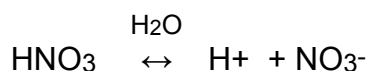
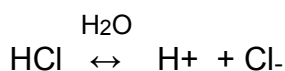
Teoría de Arrhenius

Una teoría más completa y generalizada de ácidos y bases se debió al químico Svante Arrhenius en 1884 que sugirió:

Ácido: sustancia que al disolverse en agua produce protones (H⁺)

Base: sustancia que al disolverse en agua produce hidroxilos (OH⁻)

De este modo el causante de las propiedades ácidas era el H⁺ y el OH⁻ era el causante de las básicas. Pongamos varios ejemplos de disociación según esta teoría:



Aunque esta teoría fue un considerable adelanto en el estudio ácido-base, pronto se encontraron en ella serias lagunas.

Inconvenientes

a) Restringía el comportamiento ácido-base a disolvente acuoso.

b) Toda sustancia para ser base debía tener OH⁻ en su molécula y había muchas bases(todas las aminas, amoníaco...etc) que no lo tenían.

c) No es razonable pensar en la existencia del H⁺ desnudo en disolución acuosa. El agua, por ser un disolvente polar es capaz de hidratar a todos los iones y con mayor razón lo hará al H⁺ por ser un catión pequeño y ávido de carga negativa. Por lo tanto es más probable que esté como:



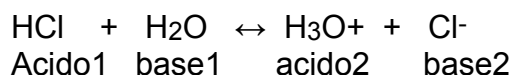
Teoría de Brønsted-Lowry: teoría protónica

Las dificultades que acabamos de señalar en la teoría de Arrhenius condujeron a que Brønsted en Dinamarca y Lowry en Inglaterra, en 1923, formularán un concepto más amplio para los ácidos y las bases.

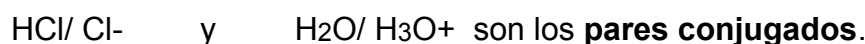
Ácido: toda sustancia capaz de ceder protones

Base: toda sustancia capaz de aceptar protones.

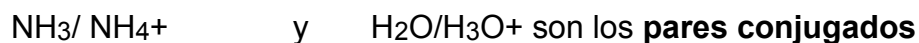
De acuerdo con esto, la disociación del HCl en agua sería:



El ácido clorhídrico actúa como ácido y le cede un protón al agua(que actúa como base). Con esta definición aparecen dos parejas de ácidos y bases , los llamados pares conjugados. Un ácido o base que derivan uno del otro se llaman conjugados:



Veamos la disociación de una base que no contemplaba Arrhenius:

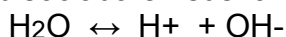


es interesante comprobar que según esta teoría el comportamiento de una sustancia como ácido o como base depende a quien se enfrente. El agua frente al clorhídrico se comporta como base por ser un ácido más fuerte que ella y frente al amoníaco ocurre lo contrario.

Estas sustancias que se pueden comportar tanto como ácidos como bases se llaman **anfóteros**.

2.PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA.CONCEPTO DE pH.

El agua está disociada en sus iones en un proceso de equilibrio:



Este equilibrio está regido por una constante de equilibrio:

$K_w = [H^+]. [OH^-]$ Producto iónico del agua

como todas las constantes depende exclusivamente de la temperatura. Usaremos su valor a 25°C:

$$K_w (25^\circ C) = 10^{-14}$$

En agua pura, que es neutra, $[H^+] = [OH^-]$, por lo tanto, sustituyendo en el producto iónico del agua:

$$K_w = [H^+]. [OH^-] = [H^+][H^+] = [H^+]^2 \quad [H^+] = 10^{-7} M$$

Por lo tanto:

$[H^+] = 10^{-7} M$	Medio neutro
$[H^+] > 10^{-7} M$	Medio ácido
$[H^+] < 10^{-7} M$	Medio básico

Sörensen propuso una notación diferente para caracterizar la acidez o basicidad de una disolución por una escala logarítmica negativa, **la escala de pH** definiendo:

$$pH = -\log [H^+] = \log 1/[H^+]$$

Por ello cuanto más ácida sea una disolución(mayor concentración de protones) su pH será más bajo.

En resumen:

pH = 7	Medio neutro
pH > 7	Medio básico
pH < 7	Medio ácido

De modo análogo se define el **pOH**:

$$pOH = -\log [OH^-] = \log 1/[OH^-]$$

Podemos establecer la relación entre ambos:

$$10^{-14} = [H^+]. [OH^-] \quad \text{tomamos logaritmos:}$$

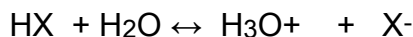
$$\log 10^{-14} = \log [H^+]. [OH^-]$$

$$-14 = -\log [H^+] - \log [OH^-]$$

pH + pOH = 14

3. Constantes de acidez y basicidad.

Vamos a establecer el equilibrio de disociación de un ácido cualquiera:



Cuya constante de equilibrio, expresada en función de las concentraciones y teniendo en cuenta que el agua es un líquido puro:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] [X^-]}{[HX]}$$

esta **K_a** mide la fuerza del ácido y se llama **constante de acidez**. Poniendo el proceso en función del grado de disociación:

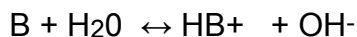
	HX	X ⁻	H ₃ O ⁺
Moles iniciales	1	0	0
Moles reaccionan o se forman	α	α	α
Moles en equilibrio	1-α	α	α
Para "no" moles	no(1-α)	noα	noα
Dividimos por el V	Co(1-α)	Coα	Coα

Donde **Co** es la **concentración inicial del ácido**. Si estas concentraciones en el equilibrio las llevamos a la expresión de **K_a** :

$$K_a = \frac{Co\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Ácidos fuertes o muy fuertes	Se disocian practicamente por completo por lo tanto posemos considerar: α→1, 1-α→0, K _a →∞ Proceso irreversible: No es de equilibrio
Ácidos débiles o muy débiles	Se disocian parcialmente, por tanto son procesos de equilibrio , proceso reversible. Si el ácido es muy débil(K _a < 10 ⁻⁶), el grado de disociación será tan pequeño que podemos considerar que 1- α= 1

Del mismo modo podemos tratar una base cualquiera.



$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

esta **K_b** mide la fuerza de la base y se llama **constante de basicidad**.

Poniendo el proceso en función del grado de disociación:

	B	HB ⁺	OH ⁻
Moles iniciales	1	0	0
Moles reaccionan o se forman	α	α	α
Moles en equilibrio	1-α	α	α
Para "no" moles	no(1-α)	noα	noα
Dividimos por el V	Co(1-α)	Coα	Coα

Donde Co es la concentración inicial de la base. Si estas concentraciones en el equilibrio las llevamos a la expresión de K_b :

$$K_b = \frac{Co\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

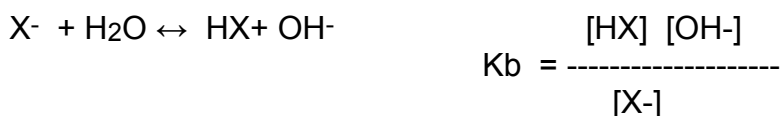
Bases fuertes o muy fuertes	Se disocian practicamente por completo por lo tanto posemos considerar: α→1, 1-α→0, K _b →∞ Proceso irreversible: No es de equilibrio
Bases débiles o muy débiles	Se disocian parcialmente, por tanto son procesos de equilibrio , proceso reversible. Si el ácido es muy débil(K _b < 10 ⁻⁶), el grado de disociación será tan pequeño que podemos considerar que 1- α= 1

4. RELACIÓN ENTRE LA FUERZA DE UN ÁCIDO O BASE Y SU CONJUGADO.

Escribimos el equilibrio de disociación de un ácido:



Ahora el de su base conjugada.



Multiplicando ambas:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-][\text{HX}][\text{OH}^-]}{[\text{HX}][\text{X}^-]}$$

Simplificando: **$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$**

De dicha expresión deducimos:

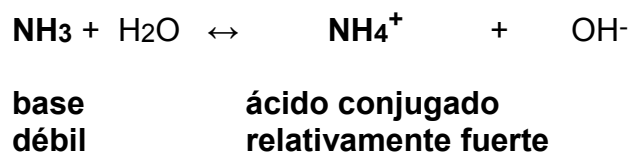
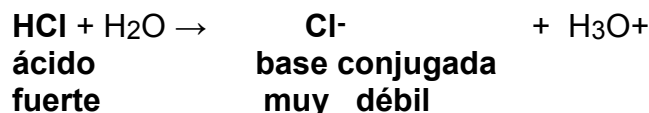
$$K_b = K_w / K_a \quad \text{por lo tanto:}$$

-Si un ácido es fuerte, su K_a es muy grande, dará lugar a bases conjugadas de K_b pequeñas, pues K_a está en el denominador, esto es **dará lugar a una base conjugada débil**.

En resumen:

-Ácidos y bases fuertes dan lugar a conjugados débiles.

-Ácidos y bases débiles dan lugar a conjugados relativamente fuertes.

**4. ESTUDIO CUALITATIVO DE HIDRÓLISIS DE SALES**

La hidrólisis es un fenómeno que sufren ciertas sales al estar disueltas en agua.

La sufrirán aquellas sales cuyo anión o catión sean ácidos o bases procedentes de ácidos o bases débiles ya que serán relativamente fuertes y reaccionarán con el agua (hidrólisis)

generando el ácido o la base de la que proceden. Según quien sufra o no la hidrólisis tendremos un medio ácido, básico o neutro. Veamos los casos más importantes:

A) Sal procedente de un ácido y base fuerte.

La sal , al disolverla en agua, se disocia totalmente en sus iones:



El Na^+ procede de la NaOH , base fuerte, es un ácido muy débil.

El Cl^- procedente del HCl , ácido fuerte, es una base muy débil.

Por lo tanto, al ser los **dos iones muy débiles** NO reaccionan con el agua, esto es , **no se hidrolizan** y entonces tienen **pH neutro**.

B) Sal de ácido fuerte y base débil.

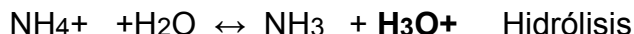
El ión que procede del ácido fuerte será una base muy débil y no reacciona, pero el ión procedente de la base débil será un ácido relativamente fuerte y **SI reacciona** con el agua en un proceso llamado hidrólisis:



El Cl^- procede del HCl , ácido fuerte, es una base muy débil. No sufre hidrólisis.

El **NH_4^+ procede** del NH_3 , **base débil**, por lo tanto será un **ácido relativamente fuerte**.

Si sufre hidrólisis:



de lo que resulta un **pH ácido**.

c) Sal de ácido débil y base fuerte:

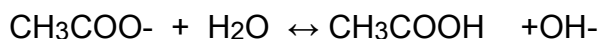
El ión procedente de la base fuerte , será un ácido muy débil que NO sufre hidrólisis.

El ión procedente del ácido débil será una base relativamente fuerte y SI se hidroliza:



El Na^+ procede del NaOH , base fuerte, es un ácido muy débil. No sufre hidrólisis.

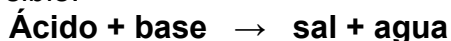
El **CH_3COO^- procede** del CH_3COOH , **ácido débil**, por lo tanto será **una base relativamente fuerte**. **Si sufre hidrólisis:**



de lo que resulta un **pH básico**.

5. REACCIONES DE ACIDOS Y BASES. NEUTRALIZACIÓN.

Los ácidos reaccionan con las bases , formando una sal y agua, en un proceso que está tan favorecido que se puede considerar totalmente desplazado hacia la derecha, esto es irreversible:



Sólo vamos a considerar las **reacciones entre ácidos y bases fuertes** y en ellas podemos encontrarnos con tres situaciones:

a) El ácido y la base reaccionan por completo, esto es, están mezclados en cantidades estequiométricas de modo que NO sobra ninguno de ellos. En este caso tendremos en el medio una sal que no se hidroliza. Por lo tanto el **medio será neutro**.

b) Sobra ácido

En el medio tendremos un ácido fuerte en exceso, de modo que el **pH será ácido** y habrá que calcularlo con la concentración de ácido fuerte sobrante.

c) Sobra base

En el medio tendremos la base fuerte sobrante, de modo que el pH será básico y lo calcularemos con la molaridad de la base en exceso.

6. VALORACIÓN ÁCIDO – BASE.

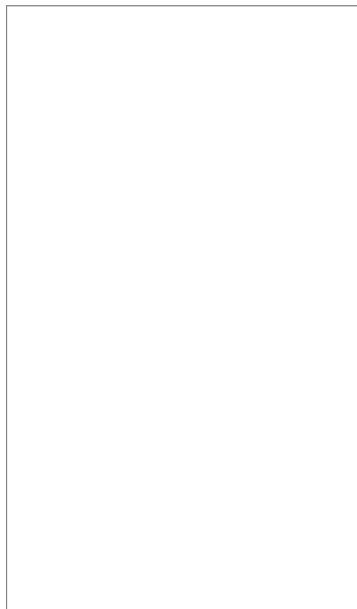
Al estar las reacciones entre ácidos y bases muy favorecidas, se usan mucho en química cuantitativa.

Uno de los procesos más usados en laboratorio por su utilidad y facilidad es una valoración ácido-base. **Su objetivo es de determinar la molaridad de un ácido o base de concentración desconocido.**

Para determinar la concentración desconocida de un ácido o base :

- Se mide el volumen de un ácido o base de concentración conocida (valorante) que es necesario gastar para que reaccione por completo con el ácido o base de concentración desconocida (valorado).

- Conocido este volumen, se podrán determinar los moles de valorante consumidos en la reacción y, a partir de su estequiometría, se conocerán los moles de la sustancia de concentración desconocida. El material necesario se indica en el dibujo siguiente:



- 1-soporte
- 2-pinza
- 3-bureta
- 4-erlenmeyer

La bureta se llena de la sustancia de M conocida.

En el erlenmeyer se introduce un volumen, previamente medido, de la sustancia cuya concentración queremos determinar. Añadimos unas gotas de indicador, que nos marcará cuando la reacción acaba. Abrimos la bureta, se deja caer lentamente el valorante y, cuando se produzca el cambio de color del indicador, cerraremos la llave de la bureta. Medimos el volumen consumido en la bureta, con él y la molaridad calculamos los moles de valorante, por la reacción sacamos los del valorado y de ahí su molaridad.

Como indicadores más usados están la **fenolftaleína**, que en medio ácido es incoloro y en medio básico es rosa y el tornasol que en medio ácido es rojo y en medio básico es azul.

