

# Química

## 2º Bachillerato. Tema 6. Ácido-Base.

### Índice

<b>1. CONTENIDOS</b>	<b>2</b>
<b>2. Ideas y conceptos de ácidos y bases</b>	<b>28</b>
2.1. Teoría de Arrhenius . . . . .	28
2.2. Teoría de Brønsted-Lowry. Parejas ácido-base . . . . .	30
2.3. Fuerza relativa de ácidos y bases . . . . .	31
2.4. Ácidos polipróticos . . . . .	33
2.5. Producto iónico del agua . . . . .	34
2.6. Escalas de acidez, basicidad y neutralidad. pH y pOH . . . . .	35
2.7. Relación entre $k_a$ y $k_b$ . . . . .	37
2.8. Hidrólisis . . . . .	38
2.9. Disoluciones reguladoras/tampón o de Buffer . . . . .	40
2.10. Neutralización. Punto de equivalencia y pH. Volumetrías. Indicadores ácido-base. . . . .	43
2.11. Aplicaciones de algunos ácidos y bases en la vida cotidiana . . . . .	45
2.12. Teoría de Lewis . . . . .	46
2.13. Teoría HSAB/FDAB . . . . .	53
2.14. Historia y otras teorías ácido-base . . . . .	56
2.15. Ácidos fuertes especiales. Superácidos . . . . .	61
2.16. El agua, el hielo y sus propiedades exóticas . . . . .	67
2.17. Logaritmos y potencias: propiedades esenciales . . . . .	78
2.18. Ejercicios resueltos . . . . .	79
<b>3. ¿Qué hay que saberse?</b>	<b>81</b>
<b>4. Formulario</b>	<b>82</b>

# 1. CONTENIDOS

QUÍMICA. 2º BACHILLERATO.

## ÁCIDOS Y BASES

Contenidos:

- 1) Revisión histórica del concepto de ácido y de base.
  - 1.1) Teoría de Arrhenius de ácidos y bases.
- 2) Teoría de Brønsted-Lowry de ácidos y bases.
- 3) Fuerza relativa de ácidos y bases.
- 4) Equilibrio iónico del agua.
- 5) Concepto de pH.
- 6) Hidrólisis
- 7) Neutralización. Valoración ácido-base.

---

### 1) REVISIÓN HISTÓRICA DEL CONCEPTO DE ÁCIDO Y DE BASE

Desde la Antigüedad se conocen diversas sustancias de especiales características y de gran interés práctico que hoy denominamos ácidos y bases. Las características observadas en estas sustancias, recogidas ya por Robert Boyle en el siglo XVII son:

#### Ácidos:

- Tienen sabor agrio.
- Son corrosivos para la piel.
- Enrojecen ciertos colorantes vegetales (como el tornasol azul, colorante obtenido de algunas especies de líquenes).
- Disuelven sustancias como los carbonatos o algunos metales.
- Cuando disuelven los metales desprenden hidrógeno.
- Pierden sus propiedades ácidas al reaccionar con las bases.

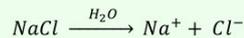
#### Bases (o álcalis):

- Tienen sabor amargo.
- Son suaves al tacto, pero corrosivos con la piel.
- Dan color azul a ciertos colorantes vegetales (como el tornasol azul).
- Precipitan sustancias disueltas por ácidos.
- Disuelven grasas.
- Pierden sus propiedades al reaccionar con los ácidos.

A. L. Lavoisier (1787) consideraba que el oxígeno era un elemento imprescindible en la composición de los ácidos (de hecho, oxígeno significa "formador de ácidos"). Más tarde, en 1810, H. Davy consideró que era el hidrógeno el componente fundamental de todo ácido.

### 1.1.- Teoría de Arrhenius

En 1887 Svante August Arrhenius (1859-1927) publica su teoría de la "disociación iónica" en la que afirma que hay sustancias (electrolitos) que en disolución se disocian en cationes y aniones. Por ejemplo, el cloruro sódico al disolverse en agua da lugar a dos electrolitos, un catión y un anión:

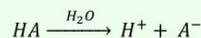


- Siguiendo con esta idea propone que:

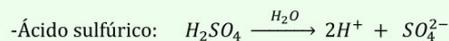
-**Ácido**: es toda sustancia que en disolución acuosa se disocia dando lugar a iones  $H^+$  (iones hidrógeno).

- **Base**: es toda sustancia que en disolución acuosa se disocia dando lugar a iones  $OH^-$  (iones hidroxilo).

- En general, un ácido se puede representar con la fórmula  $HA$ , siendo su reacción de disociación en disolución acuosa:

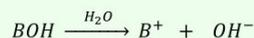


Por ejemplo:

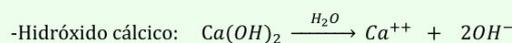


Son, por tanto, ácidos según la teoría de Arrhenius, por ejemplo  $HF$ ,  $HI$ ,  $HBr$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ,  $HClO$ ,  $HClO_2$ ,  $HClO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$ , etc. Es decir, se trata de las combinaciones binarias del hidrógeno con los elementos de los grupos 17 y 16 y de los oxoácidos (oxoácidos) simples y complejos.

- En general, una base se puede representar con la fórmula  $BOH$ , siendo su reacción de disociación en disolución acuosa:

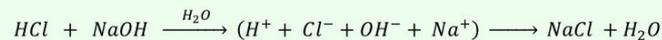


Por ejemplo:

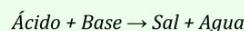


Son, por tanto, bases según la teoría de Arrhenius, los hidróxidos.

- La *reacción de neutralización* entre un ácido y una base se produce porque al reaccionar se forma agua. Así, la reacción de neutralización entre el ácido clorhídrico y el hidróxido sódico sería:



Es decir, el anión que se disocia del ácido (cloruro) y el catión que se disocia de la base (sodio) quedan en disolución inalterados (sal disociada). Por otra parte, el ion hidrógeno procedente del ácido y el ion hidroxilo procedente de la base se neutralizan dando agua. En definitiva, y en general:



• *Limitaciones de la teoría de Arrhenius:*

-El carácter ácido está limitado a disoluciones acuosas cuando en realidad no es así.

-No puede explicar el carácter básico de sustancias que no tienen el grupo OH<sup>-</sup> en su composición, como el caso del NH<sub>3</sub>, el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc. No obstante, en el caso del amoníaco, Arrhenius consideraba que en disolución acuosa formaba hidróxido amónico (NH<sub>4</sub>OH) a partir del cual sí se podía explicar el carácter básico del amoníaco.

-El ion hidrógeno no existe solo en disolución acuosa ya que se une, debido a su carga, a la parte negativa de una molécula de agua formándose la especie H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ion hidronio o protón solvatado).

## 2) TEORÍA DE BRÖNSTED-LOWRY

• En 1923, el danés J. N. Brønsted (1879-1947) y el inglés T. M. Lowry (1874-1936) propusieron, independientemente, una teoría acerca de los ácidos y las bases que ampliaba notablemente los conceptos expuestos por Arrhenius.

• *Ácido* es toda especie química, molecular o iónica, capaz de ceder un ión H<sup>+</sup>, es decir, un protón, a otra sustancia.

• *Base* es toda especie química, molecular o iónica, capaz de recibir un ión H<sup>+</sup> de otra sustancia.

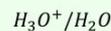
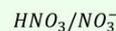
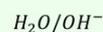
• *Par ácido/base conjugado*. Los conceptos de ácido y de base son complementarios, una sustancia es ácido no sólo por ceder un protón, sino porque está en presencia de otra sustancia que recibe dicho protón (la base). Y viceversa: una sustancia es básica porque es capaz de aceptar un protón de otra sustancia (el ácido) que se lo cede.

Ahora bien, cuando un ácido pierde H<sup>+</sup> se convierte en su "base conjugada" y cuando una base captura un H<sup>+</sup> se convierte en su "ácido conjugado". Ejemplos:

Tipo de sustancia			Tipo de sustancia		Par ácido/base conjugado
Ácido	HCl	Pierde un protón	Cl <sup>-</sup>	Base	HCl/Cl <sup>-</sup>
Ácido	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pierde un protón	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Base	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Base	NH <sub>3</sub>	Capta un protón	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ácido	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>
Base	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Capta un protón	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ácido	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>

Como vemos la tendencia es a escribir primero la especie que se comporta como ácido y luego la que se comporta como base.

Otros ejemplos de pares ácido-base conjugados:

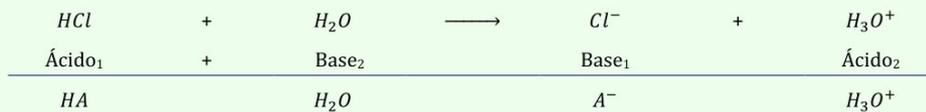


etc.

En general, si la especie HA es un ácido, su base conjugada será A<sup>-</sup> (par HA/A<sup>-</sup>).

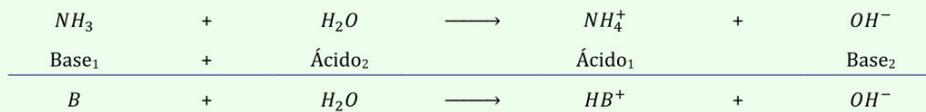
En general, si la especie B es una base, su ácido conjugado será HB<sup>+</sup> (par HB<sup>+</sup>/B).

• **Ácidos en disolución acuosa.** Según la teoría de Brønsted-Lowry, un ácido se comporta como tal en disolución acuosa porque cede un protón al agua que, por tanto, se comporta como base. Por ejemplo, el ácido clorhídrico:

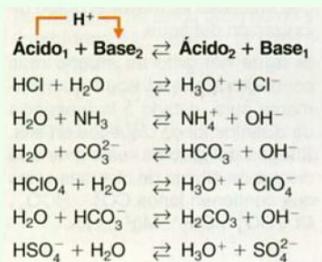


Es decir, hay dos pares ácido-base conjugado en esta reacción: ácido<sub>1</sub>/base<sub>1</sub> y ácido<sub>2</sub>/base<sub>2</sub>.

• **Bases en disolución acuosa.** Una base se comporta como tal en disolución acuosa porque capta un protón del agua que, por tanto se comporta como ácido. Por ejemplo, el amoníaco:



Más ejemplos de ácidos y bases según la teoría de Brønsted-Lowry:



• **Sustancias anfóteras.** Como se puede observar en algunos ejemplos anteriores, hay sustancias que se comportan como ácidos (frente a una base) y como bases (frente a un ácido). El carácter ácido o básico es relativo pues dependen de las sustancias que reaccionan. Las sustancias que se comportan de este modo se denominan anfóteras. Se puede ver en los ejemplos anteriores que el agua es una sustancia anfótera (también el bicarbonato, el bisulfato, bisulfuro, etc.).

• Los ácidos se suelen llamar monopróticos (si sólo tienen un protón para disociar, como el clorhídrico), dipróticos (si tienen dos, como el sulfúrico) o tripróticos (ácido fosfórico).

• **Ventajas e inconvenientes de la teoría.**

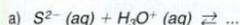
-Las definiciones de ácido y base no se limitan a disoluciones acuosas pues son válidas para otros disolventes o para procesos que no transcurran en disolución.

-Esta teoría permite añadir un gran número de sustancias incapaces de ser clasificadas en la teoría de Arrhenius ( $NH_3, CO_3^{2-}, CN^-, etc.$ ).

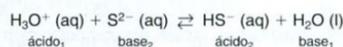
-Sin embargo, esta teoría no puede explicar el comportamiento ácido de sustancias que no tienen hidrógeno, como el tricloruro de aluminio. La teoría de Lewis de ácidos y bases es más completa en este sentido, aunque no se verá en estos apuntes pues la teoría de Brønsted-Lowry es suficiente para poder explicar el comportamiento ácido-base de la mayoría de sustancias.

### Ejemplos.

Completa las siguientes reacciones ácido-base indicando los pares conjugados:

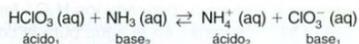


a) El ion sulfuro,  $S^{2-}$ , no puede ser dador de protones, a diferencia del ion  $H_3O^+$ ; éste será el ácido y aquél la base:



Los pares conjugados son  $H_3O^+$  y  $H_2O$ , y  $S^{2-}$  y  $HS^-$ .

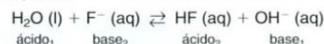
b) El ácido clórico,  $HClO_3$ , es el dador del protón, mientras que el amoníaco es la base:



Los pares conjugados son  $HClO_3$  y  $ClO_3^-$ , y  $NH_3$  y  $NH_4^+$ .

Identifica las especies químicas: a)  $F^-$ , b)  $NH_4^+$  y c)  $H_2PO_4^-$ , como ácidos o como bases de Brønsted-Lowry en su reacción con el  $H_2O$ . Escribe las correspondientes reacciones indicando la naturaleza de cada sustancia.

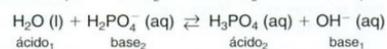
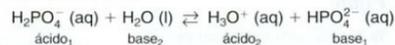
a) El ion fluoruro,  $F^-$ , sólo puede ser aceptor de protones, es decir, base:



b) El ion amonio,  $NH_4^+$ , sólo puede ser dador de protones, o sea, ácido:



c) El ion dihidrógeno fosfato puede comportarse como ácido o como base:



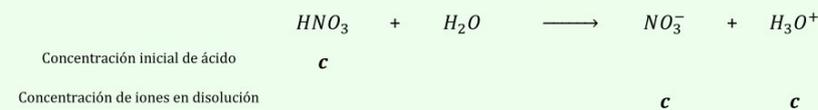
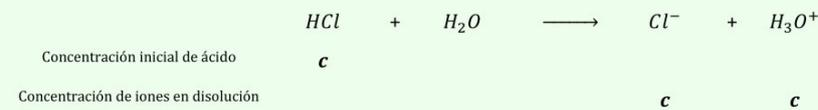
### 3) FUERZA RELATIVA DE ÁCIDOS Y BASES

La tendencia de un ácido a ceder protones, o de una base a aceptarlos, es variable. Así, atendiendo a este criterio se pueden clasificar los ácidos y las bases en fuertes y débiles.

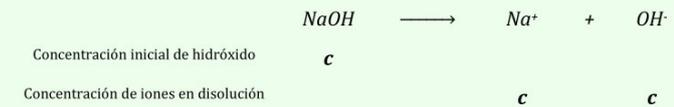
#### Ácidos y bases fuertes.

Los ácidos fuertes se ionizan completamente en las disoluciones acuosas debido a su gran tendencia a ceder protones. Son ácidos fuertes el HCl,  $HClO_4$ , HI,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , etc.

En estos ácidos podemos decir que la concentración de protones en disolución,  $[H_3O^+]$ , se corresponde con la concentración del ácido en disolución (teniendo en cuenta la estequiometría, claro está) pues no hay un equilibrio sino una disociación completa. Por ejemplo:



Es la misma manera, las bases fuertes muestran gran tendencia a recibir los iones  $H^+$  de los ácidos. Son bases fuertes los hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos. Por ejemplo, una disolución acuosa diluida de hidróxido sódico contiene exclusivamente iones  $Na^+$  y  $OH^-$ :



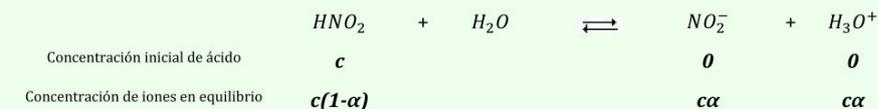
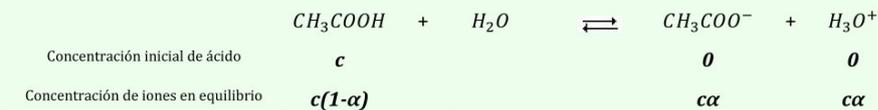
En estas disoluciones la base fuerte es en realidad el ion hidroxilo que es el que tiene tendencia a aceptar protones.

- Una forma de reconocer un ácido o base fuerte en un problema es que no se nos informa en el mismo sobre el establecimiento de un equilibrio ya que la reacción de disociación es completa. Por tanto, no se ofrecerán datos sobre constantes de equilibrio o, si se ofrecen, se tratará de constantes de valor muy alto, superior a cien veces la unidad.

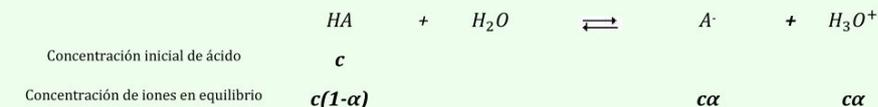
#### Ácidos y bases débiles

Los ácidos débiles sólo se ionizan parcialmente pues tienen una débil tendencia a ceder iones  $H^+$ . Son ácidos débiles, por ejemplo, el  $HNO_2$ , ácido acético, ácido fórmico,  $H_2CO_3$ , etc.

*En estos ácidos no podemos afirmar que la concentración de protones en disolución,  $[H_3O^+]$ , se corresponda con la concentración inicial de ácido pues lo que en realidad se establece es un equilibrio ácido-base con el disolvente. Sí podremos hablar del grado de disociación,  $\alpha$ , que podremos relacionar con la concentración inicial de ácido (teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción) tal como ya se vio en el tema dedicado al equilibrio químico. Por ejemplo:*



#### En general



- Constante de acidez,  $K_a$ .

Una forma de poder comparar entre la fortaleza de un ácido débil respecto a la de otro, es a través del valor de su constante de equilibrio. En el equilibrio general de disociación de un ácido débil (página anterior) la constante de equilibrio  $K_c$  será:

$$K_c = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

Si tratamos con disoluciones acuosas diluidas, es decir, disoluciones en las que la concentración de soluto es inferior a 1 M, entonces la concentración de agua es constante e igual a 55,5 M. Entonces, la concentración de agua puede formar parte del valor de la constante de equilibrio, que pasará a llamarse *constante de acidez*,  $K_a$ :

$$K_a = K_c[H_2O] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

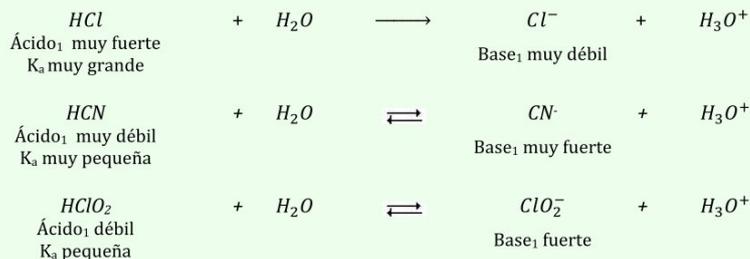
La tabla siguiente muestra el valor de algunas constantes de acidez de algunos ácidos débiles.

Ácido débil	$K_a$	Ácido débil	$K_a$
HClO <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-2}$	HF	$7,1 \cdot 10^{-4}$
HNO <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-4}$	HCOOH	$1,7 \cdot 10^{-4}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6,5 \cdot 10^{-5}$	CH <sub>3</sub> COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
HClO	$3,2 \cdot 10^{-8}$	HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$

Con estos valores podemos afirmar que el ácido cianhídrico es el más débil de los ácidos que hay en la tabla y el ácido cloroso el más fuerte. Por tanto, el equilibrio de disociación ácido-base, está muy poco desplazado hacia la derecha en el caso del cianhídrico y el grado de disociación será mucho menor para este ácido que para el cloroso.

Las constantes de acidez se refieren a una temperatura dada, normalmente 25 °C, pues, como hemos visto en la unidad anterior, el valor de la constante de equilibrio depende de la temperatura.

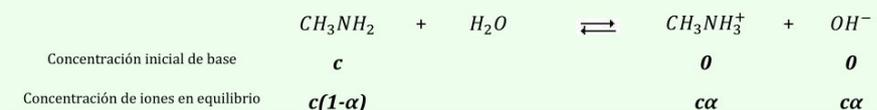
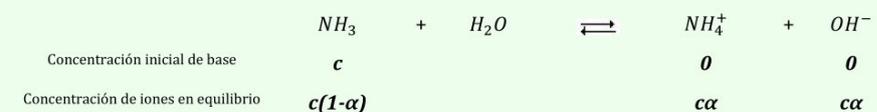
Cuanto más débil sea un ácido, más fuerte será su base conjugada (y viceversa). Por ejemplo:



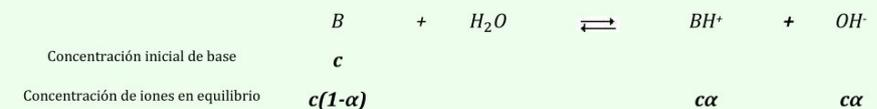
Como vemos, la constante  $K_a$  es una herramienta útil para poder comparar la fortaleza relativa de ácidos débiles en disolución acuosa.

Todo lo mencionado hasta ahora para ácidos débiles se puede trasladar a las bases débiles. Así, las bases débiles sólo se ionizan parcialmente pues tienen una débil tendencia a captar iones  $H^+$ . Son bases débiles, por ejemplo, el  $NH_3$ , la etilamina ( $CH_3CH_2NH_2$ ), la metilamina ( $CH_3NH_2$ ), la anilina ( $C_6H_5NH_2$ ), etc.

En estas bases no podemos afirmar que la concentración de hidroxilos en disolución,  $[OH^-]$ , se corresponda con la concentración inicial de base pues lo que en realidad se establece es un equilibrio ácido-base con el disolvente. Sí podremos hablar del grado de disociación,  $\alpha$ , que podremos relacionar con la concentración inicial de base (teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción) tal como ya se vio en el tema dedicado al equilibrio químico. Por ejemplo:



*En general*



• Constante de basicidad,  $K_b$ .

Una forma de poder comparar entre la fortaleza de una base débil respecto a la de otra, es a través del valor de su constante de equilibrio. En el equilibrio general de disociación de una base débil la constante de equilibrio  $K_c$  será:

$$K_c = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

Si tratamos con disoluciones acuosas diluidas entonces, la concentración de agua puede formar parte del valor de la constante de equilibrio, que pasará a llamarse *constante de basicidad*,  $K_b$ :

$$K_b = K_c[H_2O] = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

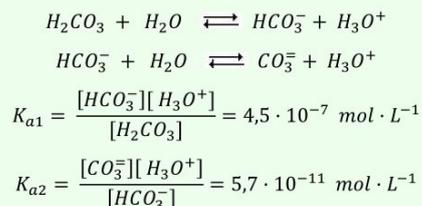
La tabla siguiente muestra el valor de algunas constantes de basicidad de algunas bases débiles.

Base débil	$K_b$	Base débil	$K_b$
$NH_3$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$CH_3NH_2$	$3,70 \cdot 10^{-4}$
$CH_3CH_2NH_2$	$6,41 \cdot 10^{-4}$	$C_6H_5NH_2$	$4,27 \cdot 10^{-10}$

Con estos valores podemos afirmar que la anilina es la base más débil de las que hay en la tabla y la etilamina la base más fuerte.

- Ácidos polipróticos

Los ácidos que pueden ceder más de un protón, por ejemplo, el ácido carbónico, presentan tantos equilibrios como protones disocie:



Las constantes sucesivas siempre van disminuyendo.

- Concepto de pK

Con objeto de facilitar la utilización de constantes de acidez y basicidad, se suelen ofrecer sus valores de la siguiente manera:

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Así, en el caso de las constantes de acidez sucesivas del ácido carbónico, podemos escribir que sus valores son:

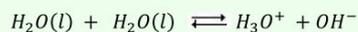
$$pK_{a1} = -\log 4,5 \cdot 10^{-7} = 6,35$$

$$pK_{a2} = -\log 5,7 \cdot 10^{-11} = 10,24$$

Cuanto mayor es la fortaleza de un ácido menor es el valor de su pK.

#### **4) EQUILIBRIO IÓNICO DEL AGUA**

Incluso el agua más pura que se pueda conseguir tiene una pequeña conductividad eléctrica. Esto indica que en el agua pura existen iones en alguna cantidad que, por pequeña que sea, dan lugar a dicha conductividad. Estos iones aparecen porque en el agua existe un ligero proceso de autoionización en el que algunas moléculas de agua ceden un protón a otras produciéndose el siguiente equilibrio (equilibrio iónico del agua o equilibrio de autoprotólisis del agua):



Es decir, una molécula de agua se comporta como ácido y otra como base.

La constante de este equilibrio se denomina *producto iónico del agua* ya que su expresión se reduce a un producto pues la concentración de agua permanece constante y forma parte del valor de la constante:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Su valor a 25 °C es de  $1 \cdot 10^{-14}$ . Si la temperatura aumenta el valor de la constante aumenta.

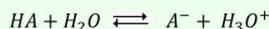
Este equilibrio está presente siempre, no solo en el agua pura, sino también en disoluciones acuosas diluidas. Así, nos podemos encontrar con tres situaciones posibles:

Agua pura o disoluciones diluidas neutras	$[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} M$	Se cumple que $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$
Disoluciones (diluidas) ácidas	$[H_3O^+] > 1 \cdot 10^{-7} M \quad [OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} M$	
Disoluciones (diluidas) básicas	$[H_3O^+] < 1 \cdot 10^{-7} M \quad [OH^-] > 1 \cdot 10^{-7} M$	

Se consideran disoluciones diluidas aquellas en las que la concentración de las especies es inferior a 1 M.

- Relación entre  $K_a$ ,  $K_b$  y  $K_w$ .

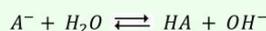
Supongamos el caso general de un ácido débil, HA. Su equilibrio de disociación en agua será:



cuya constante de acidez será:

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

Ahora bien, la especie  $A^-$  es la base conjugada del ácido HA. El equilibrio de ionización de esta base en agua será:



cuya constante de basicidad será:

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Si multiplicamos las expresiones de  $K_a$  y  $K_b$ :

$$K_a K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$K_a K_b = K_w$$

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

## 5) CONCEPTO DE pH

Las concentraciones de iones  $H_3O^+$  o de  $OH^-$  en disoluciones acuosas son cantidades pequeñas y de incómodo manejo. De forma práctica se utiliza para la medición de la acidez o basicidad el pH:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

El pH es una cantidad adimensional, sin unidades. El concepto de pH lo inventó en 1909 el danés S. Sørensen (1868-1939), que dirigía los laboratorios químicos de la fábrica de cervezas Carlsberg, para tener una medida clara y bien definida de la acidez.

De la misma manera podemos definir el pOH:

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

Podemos aplicar estas definiciones a la tabla de la página anterior:

Agua pura o disoluciones diluidas neutras	$[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} M$ <b>pH = pOH = 7</b>	Se cumple que $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ <b>pH + pOH = 14</b>
Disoluciones (diluidas) ácidas	$[H_3O^+] > 1 \cdot 10^{-7} M$ $[OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} M$ <b>pH &lt; 7; pOH &gt; 7</b>	
Disoluciones (diluidas) básicas	$[H_3O^+] < 1 \cdot 10^{-7} M$ $[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7} M$ <b>pH &gt; 7; pOH &lt; 7</b>	

En el laboratorio la medida del pH de las disoluciones se realiza mediante un aparato denominado pH-metro (que en realidad es un potenciómetro adaptado en su forma de dar la lectura como pH). Los indicadores ácido-base son sustancias químicas que también nos pueden permitir, en este caso, estimar el valor de pH de una disolución (se verán básicamente al tratar las valoraciones ácido-base).

#### PROBLEMAS SOBRE ÁCIDOS O BASES FUERTES

##### Ejemplo 1

El pH de 1 L de disolución acuosa de hidróxido de litio es 13. Calcule:

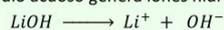
a) Los gramos de hidróxido que se han utilizado para prepararla

b) El volumen de agua que hay que añadir a 1 L de la disolución anterior para que su pH sea 12.

Suponga que los volúmenes son aditivos.

##### Solución:

a) La disociación del hidróxido de litio en medio acuoso genera iones hidroxilo:



Se trata de una base fuerte, por tanto, cada mol de  $OH^-$  en disolución proviene de un mol de hidróxido de litio. Así:

$$pH = 13 \rightarrow pOH = 14 - 13 = 1$$

$$[OH^-] = 10^1 = 0,1 M$$

Como disponemos de 1 L de disolución, el número de moles de iones hidroxilo es 0,1 y, según la estequiometría de la reacción de disociación, el número de moles necesarios para preparar la disolución será de 0,1. Así:

$$\text{Moles de LiOH necesarios} = 0,1 \text{ mol}$$

$$Mm (LiOH) = 7 + 16 + 1 = 24 \text{ g/mol}$$

$$\text{gramos LiOH necesarios} = 0,1 \text{ mol} \cdot \frac{24 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,4 \text{ g}$$

b) Si el pH cambia a 12 debemos calcular la nueva concentración de iones  $OH^-$

$$pH = 12 \rightarrow pOH = 14 - 12 = 2$$

$$[OH^-] = 10^{-2} = 0,01 M$$

Esta concentración lo es para un volumen de disolución (en litros) igual a  $1 + V$ , siendo  $V$  el volumen de disolvente que

debemos añadir. Por otra parte, el número de moles de  $\text{OH}^-$  permanece inalterado (0,1 moles) respecto del calculado en el apartado a) ya que sólo estamos añadiendo agua:

$$0,01 = \frac{0,1}{1 + V}$$

Despejando V se obtiene:

$$\text{Volumen de agua necesario} = 9 \text{ L}$$

### **Ejemplo 2**

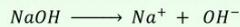
Se mezclan 250 mL de una disolución 0,25 M de NaOH con 150 mL de otra disolución 0,5 M de la misma base. Calcule:

- La concentración, en gramos por litro, de la disolución resultante.
- El pH de la disolución final.

Solución:

- a)
- Disolución 1:  $\text{moles NaOH} = 0,25 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,0625 \text{ moles}$
  - Disolución 2:  $\text{moles NaOH} = 0,5 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot 0,150 \text{ L} = 0,075 \text{ moles}$
  - nº total de moles de NaOH en la mezcla =  $0,075 + 0,0625 = 0,1375 \text{ moles}$
  - $M_m(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$
  - g totales de NaOH en la mezcla =  $0,1375 \text{ moles} \cdot \frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 5,5 \text{ g}$
  - Volumen total de la mezcla =  $0,250 + 0,150 = 0,4 \text{ L}$
  - Concentración de la disolución =  $\frac{5,5 \text{ g}}{0,4 \text{ L}} = 13,75 \text{ g/L}$

b) El NaOH es una base muy fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado según el proceso:



Por tanto, según la estequiometría de dicho proceso, por cada mol de NaOH aparece en disolución un mol de iones  $\text{OH}^-$ .

De acuerdo con lo calculado en el apartado anterior podemos decir, por tanto, que

$$\text{moles OH}^- = 0,1375 \text{ mol NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol NaOH}} = 0,1375 \text{ mol}$$

Como el volumen final es de 0,4 L,

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1375 \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,344 \text{ M}$$

Así,

$$p\text{OH} = -\log 0,344 = 0,46$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 13,5$$

### **Ejemplo 3**

- ¿Cuál es la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en 200 mL de una disolución acuosa 0,1 M de HCl?
- ¿Cuál es su pH?
- ¿Cuál será el pH de la disolución que resulta de diluir con agua la anterior hasta un litro?

Solución:

a) El HCl es un ácido muy fuerte que en disolución acuosa se disocia según el siguiente proceso:



Como el proceso se puede considerar totalmente desplazado hacia la derecha, la cantidad de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en disolución (en moles/L) se corresponde, según la estequiometría del proceso, con la cantidad (en moles/L) de HCl. Por tanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0,1 \text{ M}$$

b) El pH de la disolución será:

$$p\text{H} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,1 = 1$$

c) Al diluir, la concentración de las especies cambia. Así, para diluciones podemos utilizar la siguiente expresión:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

Donde los subíndices 1 indican disolución de partida y los subíndices 2 indican disolución de llegada. Así

$$0,1 \cdot 200 = M_2 \cdot 1000$$

$$\text{Molaridad disolución diluida} = \frac{0,1 \cdot 200}{1000} = 0,02 \text{ M}$$

Tal como se ha mencionado en el apartado a), al ser el HCl un ácido fuerte:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 0,02 \text{ M}$$

Por tanto,

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0,02 = 1,7$$

### PROBLEMAS SOBRE ÁCIDOS O BASES DÉBILES

#### Ejemplo 1

En una disolución acuosa 0,03 M de amoníaco, éste se encuentra disociado<sup>1</sup> en un 2,4 %. Calcule:

- El valor de la constante de disociación de la base
- ¿Qué cantidad de agua habrá que añadir a 100 mL de dicha disolución para que el pH de la disolución resultante sea 10,5? Suponga que los volúmenes son aditivos.

#### Solución

a) El equilibrio ácido-base del amoníaco en disolución acuosa es el siguiente:

	$NH_3$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+$	+	$OH^-$
[ ] iniciales	c = 0,03 M				0		0
[ ] en equilibrio (mol·L <sup>-1</sup> )	c(1-α)				cα		cα

Donde α es el grado de disociación del amoníaco, es decir, α = 0,024 de acuerdo con el dato de disociación del enunciado. Con este dato podemos poner:

	$NH_3$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+$	+	$OH^-$
[ ] en equilibrio (mol·L <sup>-1</sup> )	0,02928				0,00072		0,00072

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{0,00072^2}{0,02928} = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

b) Veamos primero el pH de la disolución antes de diluirla:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0,00072 = 2,14$$

$$pH = 14 - pOH = 11,86$$

Luego, efectivamente, hay que diluir la disolución para que baje el pH. Si se desea que el valor del mismo sea de 10,5, entonces:

$$pOH = 14 - pH = 3,5$$

$$[OH^-] = 10^{-3,5} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

<sup>1</sup> Estos ejercicios están tomados de las propuestas de exámenes de Selectividad. Es habitual hablar en estos ejercicios (y en otros muchos lugares) de grado de disociación del amoníaco aunque como se puede ver en su equilibrio, el amoníaco no se disocia. Sería mejor hablar en este caso de extensión del equilibrio.

Según hemos visto, este valor en el equilibrio es igual al producto:

$$3,16 \cdot 10^{-4} = c\alpha$$

donde ahora  $c$  representa la concentración inicial de amoníaco después de diluir y  $\alpha$  el grado de disociación, también después de diluir. Empezaremos por determinar el nuevo valor de  $\alpha$  a partir de la expresión de  $K_b$ ,

$$K_b = 1,77 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{3,16 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha}{1-\alpha}$$

despejando  $\alpha$  en la expresión anterior se obtiene,  $\alpha = 0,053$ .

Ya podemos conocer la concentración inicial

$$3,16 \cdot 10^{-4} = c\alpha \rightarrow 3,16 \cdot 10^{-4} = c \cdot 0,053 \rightarrow c = 5,96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Como se trata de una dilución, la concentración determinada tiene por expresión,

$$c = \frac{n}{0,1 + V}$$

donde  $n$  es el número de moles iniciales de amoníaco, es decir, el número de moles contenidos en 100 mL de una disolución 0,03 M de amoníaco y  $V$  es el volumen en litros de agua que hay que añadir para diluir la disolución.

$$5,96 \cdot 10^{-3} = \frac{0,03 \cdot 0,1}{0,1 + V} \rightarrow V = 0,4 \text{ L}$$

### Ejemplo 2

Una disolución acuosa de amoníaco 0,1 M tiene un pH de 11,11. Calcule:

- La constante de disociación del amoníaco
- El grado de disociación del amoníaco

Solución:

b) El equilibrio ácido-base del amoníaco en disolución acuosa es el siguiente:

	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
[ ] iniciales	$c = 0,1 \text{ M}$				0		0
[ ] en equilibrio (mol·L <sup>-1</sup> )	$c(1-\alpha)$				$c\alpha$		$c\alpha$

Donde  $\alpha$  es el grado de disociación del amoníaco. Si el pH de la disolución es 11,11 entonces:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= 14 - 11,11 = 2,89 \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-2,89} = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ M} = c\alpha \end{aligned}$$

Como  $c = 0,1 \text{ M}$ , podemos obtener el grado de disociación:  $\alpha = 0,013$ .

a) Conocido el grado de disociación, la constante de basicidad del amoníaco será:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = 1,71 \cdot 10^{-5}$$

### Ejemplo 3

En 500 mL de agua se disuelven 3 g de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Calcule:

- El pH de la disolución.
- El tanto por ciento de ácido ionizado.

Datos:  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

#### Solución:

b) Calcularemos primero la concentración inicial de ácido disuelta.

$$Mm(\text{ac. acético}) = 2 \cdot 12 + 2 \cdot 16 + 4 = 60 \text{ g/mol}$$

$$c = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = \frac{\frac{3 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}}}{0,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

El equilibrio de disociación del ácido acético en agua es:

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
[ ] iniciales	$c = 0,1 \text{ M}$				0		0
[ ] en equilibrio (mol·L <sup>-1</sup> )	$c(1-\alpha)$				$c\alpha$		$c\alpha$

Plantearemos la expresión de  $K_a$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

Donde  $c = 0,1 \text{ M}$ . Dado que el ácido acético es un ácido débil, como demuestra el valor de su constante de acidez, podemos suponer que el grado de disociación es pequeño comparado con la unidad  $\gamma$ , por tanto, despreciarlo en el numerador de la ecuación anterior. Así, facilitado el cálculo podemos decir que

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = 0,013$$

a) Para calcular el pH debemos conocer la concentración de hidrogeniones en el equilibrio:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha = 0,1 \cdot 0,013 = 1,3 \cdot 10^{-3}$$
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,89$$

### Ejemplo 4

La codeína es un compuesto monobásico de carácter débil cuya constante  $K_b$  es  $9 \cdot 10^{-7}$ . Calcule:

- El pH de una disolución acuosa 0,02 M de codeína.
- El valor de la constante de acidez del ácido conjugado de la codeína.

#### Solución:

a) Utilizaremos para la codeína el símbolo "CoD". Si se trata de un compuesto monobásico de carácter débil, el equilibrio en disolución acuosa será:

	CoD	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	CoDH <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
[ ] iniciales	$c = 0,02 \text{ M}$				0		0
[ ] en equilibrio (mol·L <sup>-1</sup> )	$c(1-\alpha)$				$c\alpha$		$c\alpha$

Donde  $\alpha$  es el grado de extensión del equilibrio ácido-base. Si conocemos la constante de basicidad, podemos conocer  $\alpha$ :

$$K_b = 9 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{CoDH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CoD}]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{0,02 \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

Dado que la base es muy débil, el grado de disociación de la misma será muy pequeño comparado con la unidad. Por tanto, podemos despreciar  $\alpha$  en el denominador de la expresión anterior y despejar  $\alpha$  más fácilmente:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = 6,71 \cdot 10^{-3}$$

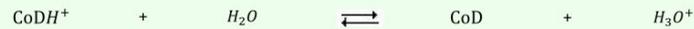
Ya podemos conocer la concentración de hidrogeniones en el equilibrio y, por tanto, el pH:

$$[\text{OH}^-] = c\alpha = 0,02 \cdot 6,71 \cdot 10^{-3} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 3,87$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10,13$$

b) El ácido conjugado de la codeína es, según la notación que estamos utilizando:  $\text{CoDH}^+$ . El equilibrio de disociación ácido-base en agua de esta sustancia será:



Cuya constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{CoD}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CoDH}^+]}$$

Si multiplicamos y dividimos la expresión anterior por  $[\text{OH}^-]$ :

$$K_a = \frac{[\text{CoD}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CoDH}^+]} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

Donde  $K_w$  es la constante de disociación del agua cuyo valor es  $10^{-14}$ , y  $K_b$  es la constante de basicidad de la codeína, que se da como dato en el problema. Por tanto, la constante de acidez del ácido conjugado de la codeína será:

$$K_a = \frac{10^{-14}}{9 \cdot 10^{-7}} = 1,11 \cdot 10^{-8}$$

### Ejemplo 5

En el laboratorio se tienen dos recipientes: uno contiene 15 mL de una disolución acuosa de HCl de concentración 0,05 M y otro 15 mL de una disolución acuosa 0,05 M de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Calcule:

- El pH de cada una de las disoluciones.
- La cantidad de agua que se deberá añadir a la disolución más ácida para que el pH de ambas sea el mismo. Suponga los volúmenes aditivos.

Datos:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

#### Solución:

a) Empezaremos por calcular el pH del ácido fuerte. Al estar éste completamente disociado:

	HCl	+	H <sub>2</sub> O	→	Cl <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
[ ] iniciales	c = 0,05 M						
[ ] en disolución (mol·L <sup>-1</sup> )					0,05 M		0,05 M

Por tanto,

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = 1,30$$

El ácido acético es débil, por tanto, en disolución se establece un equilibrio ácido-base de manera que:

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
[ ] iniciales	$c = 0,05 \text{ M}$				0		0
[ ] en equilibrio (mol·L <sup>-1</sup> )	$c(1-\alpha)$				$c\alpha$		$c\alpha$

Plantearemos la expresión de  $K_a$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

Donde  $c = 0,05 \text{ M}$ . Dado que el ácido acético es un ácido débil, como demuestra el valor de su constante de acidez, podemos suponer que el grado de disociación es pequeño comparado con la unidad y, por tanto, despreciarlo en el numerador de la ecuación anterior. Así, facilitado el cálculo podemos decir que

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = 0,019$$

Para calcular el pH debemos conocer la concentración de hidrogeniones en el equilibrio:

$$[H_3O^+] = c\alpha = 0,05 \cdot 0,019 = 9,5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = 3,02$$

b) La disolución más ácida es, como era de esperar, la de HCl. Para que su pH aumente desde 1,30 a 3,02 se puede diluir con agua. Tal como se ha visto en el apartado anterior, la concentración de hidrogeniones que da un pH de 3,02 es de  $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Como el HCl es un ácido fuerte, la concentración del mismo debe ser precisamente  $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , es decir, debemos diluir la disolución de HCl para que su concentración pase de  $0,05 \text{ M}$  a  $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Para una dilución:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

Donde los subíndices 1 indican la disolución de partida y 2 la disolución de llegada. Así:

$$0,05 \cdot 15 = 9,5 \cdot 10^{-4} \cdot V_2$$

$$V_2 = 789 \text{ mL}$$

Es decir, el volumen final debe ser de 789 mL. Si la disolución de partida tenía 15 mL, habrá que añadir 774 mL de agua a la disolución para que el pH suba a 3,02.

## 6) HIDRÓLISIS

Muchas sales en disolución acuosa se comportan como ácidos o bases. La teoría de Brønsted-Lowry puede explicar este comportamiento ya que los iones que producen las sales en disolución son capaces bien de ceder iones  $H^+$  al agua (ácidos), bien de aceptar iones  $H^+$  del agua (bases).

El concepto de hidrólisis se puede considerar derivado de la teoría de Arrhenius pues ésta era incapaz de explicar el carácter básico, por ejemplo, del ion carbonato al no poseer éste ningún grupo hidroxilo que ceder. Para salvar este escollo se supone que una sal como el carbonato sódico al disolverse en agua sufre hidrólisis, término que viene a significar "rotura del agua".

La teoría de Brønsted-Lowry puede explicar perfectamente el comportamiento ácido o básico de estas sales pues sus iones en disolución acuosa establecen sus correspondientes equilibrios ácido-base con el disolvente. No obstante, se sigue hablando de hidrólisis cuando una sal se disuelve en agua y la disolución correspondiente presenta un carácter ácido o básico.

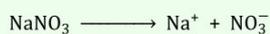
El objetivo aquí es analizar cualitativamente el carácter ácido o básico de una disolución de una sal en agua. Para estudiar este comportamiento se clasificarán las sales en cuatro tipos:

- Sales de ácido fuerte y base fuerte
- Sales de ácido débil y base fuerte
- Sales de ácido fuerte y base débil
- Sales de ácido y base débil

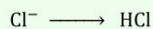
### Sales de ácido fuerte y base fuerte

Se trata de sales como el cloruro de sodio,  $NaCl$ , el nitrato de sodio o de potasio,  $NaNO_3$  o  $KNO_3$ , el yoduro de potasio,  $KI$ , etc.

La disolución de estas sales en agua da lugar a la disociación de las mismas según los procesos:

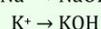
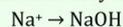


El anión de estas sales procede de un ácido fuerte:



Por tanto, según la teoría de Brønsted-Lowry, estos aniones en disolución se comportan como bases muy débiles, es decir, tienen muy poca tendencia a captar iones  $H^+$ , y por tanto no afectan al equilibrio de ionización del agua, es decir, no sufren hidrólisis.

El catión de estas sales procede de una base muy fuerte:

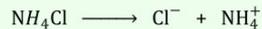


#### Sal de ácido fuerte y base débil

En este grupo se integran, entre otras sales, las sales amónicas procedentes de ácidos fuertes, como el cloruro amónico,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , y el nitrato amónico,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

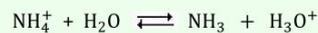
Veamos un caso concreto, el acetato sódico, su tratamiento será el mismo para las demás sales.

La disolución del cloruro amónico en agua disocia totalmente la sal:



El anión de esta sal no reacciona con el agua, tal como se ha visto en el caso de sal de ácido y base fuerte.

El catión, el amonio, es el ácido conjugado de una base débil, el amoniaco. Por tanto, como ácido que es establece un equilibrio ácido-base con el agua que recibe el nombre de reacción de hidrólisis:



Como vemos, como consecuencia de este equilibrio, aumenta la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , por tanto, la disolución es ácida y el pH disminuye, siendo inferior a 7.

*Por reacción de hidrólisis del catión, la disolución de las sales procedentes de base débil y ácido fuerte es ácida.*

La constante del equilibrio de anterior se suele llamar constante de hidrólisis ( $K_h$ ) aunque, según la teoría de Brønsted-Lowry, es en realidad la constante del ácido conjugado ( $K_a$ ) de la base débil del que procede el anión de la sal. El grado de desplazamiento del equilibrio de hidrólisis también se suele llamar grado de hidrólisis ( $\alpha$ ). Por tanto:

$$K_h = K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{K_w}{K_b}$$

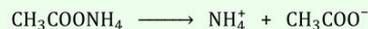
Donde  $c$  es la concentración de la sal disuelta en agua y  $K_b$  es la constante de basicidad de la base débil del que procede el catión (en el ejemplo seguido, del amoniaco).

#### Sal de base débil y ácido débil

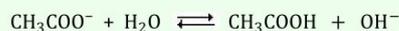
En este grupo se incluyen, entre otras, las sales amónicas procedentes de ácidos débiles, como el acetato amónico,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , el cianuro amónico,  $\text{NH}_4\text{CN}$ , o el carbonato de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

En estas sales, tanto el catión como el anión resultante de la disociación de la misma al disolverse en agua sufren hidrólisis. Veamos un ejemplo concreto, el acetato amónico (el tratamiento que se haga aquí para esta sal es similar en las demás).

La disolución del acetato amónico en agua disocia totalmente la sal:



El anión, el acetato, es la base conjugada de un ácido débil, el ácido acético. Por tanto, como base que es establece un equilibrio ácido-base con el agua que recibe el nombre de reacción de hidrólisis:



El catión, el amonio, es el ácido conjugado de una base débil, el amoniaco. Por tanto, como ácido que establece un equilibrio ácido-base con el agua que recibe el nombre de reacción de hidrólisis:



Como vemos, como consecuencia de estos equilibrios, se produce por una parte un aumento de la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y por otra un aumento de la concentración de iones  $\text{OH}^-$ . El pH de la disolución se verá afectado según sea la extensión de cada uno de los equilibrios anteriores, es decir, dependiendo del valor de la constante de hidrólisis de cada caso. Así, y según hemos visto anteriormente,

- Para el acetato,  $K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_W}{K_a(\text{acético})}$
- Para el amonio,  $K'_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_W}{K_b(\text{amoniaco})}$

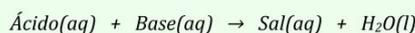
Casos posibles:

- Si  $K_h \cong K'_h \rightarrow K_a \cong K_b$ . Ambos iones están hidrolizados en proporción semejante y el pH será aproximadamente 7. La disolución es prácticamente neutra. Es el caso del acetato amónico ya que la constante de acidez del ácido acético y de basicidad del amoniaco son prácticamente iguales.
- Si  $K_h > K'_h \rightarrow K_a < K_b$ . El grado de hidrólisis del anión es mayor que el del catión, es decir, la hidrólisis básica está más extendida que la ácida y el pH será básico.
- Si  $K_h < K'_h \rightarrow K_a > K_b$ . El grado de hidrólisis del catión es mayor que el del anión, es decir, la hidrólisis ácida está más extendida que la básica y el pH será ácido.

## **7) NEUTRALIZACIÓN. VALORACIÓN ÁCIDO-BASE**

### Reacción de neutralización

La reacción completa de un ácido y con una base en disolución acuosa se denomina genéricamente **reacción de neutralización**. En general esta reacción se puede poner:



Esta reacción transcurre completamente de izquierda a derecha, es decir, se pueden establecer relaciones molares entre reactivos y productos según la estequiometría de la reacción ajustada.

Ejemplos concretos, todos en disolución acuosa (aq):

- (1)  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- (2)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
- (3)  $\text{HClO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- (4)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Como vemos, la reacción se puede establecer tanto para ácidos fuertes y débiles y bases fuertes. En el caso de la neutralización del amoniaco, una base débil, no es necesario que intervenga el agua como producto. Así, por ejemplo:



**Es importante** recordar en todo momento que la reacción de neutralización tiene lugar en medio acuoso y, por tanto, las sales que se generan en la reacción de neutralización están disociadas en sus respectivos iones, que pueden sufrir (o no) hidrólisis según hemos visto en el punto anterior. Así, en los cinco ejemplos anteriores, el pH final si la reacción de neutralización es completa y no sobra ningún reactivo debe ser:

- (1)  $\text{pH} = 7$ , pues el  $\text{NaCl}$  es una sal de ácido y base fuerte.
- (2)  $\text{pH} > 7$ , pues el  $\text{CH}_3\text{COONa}$  es una sal de ácido débil y base fuerte
- (3)  $\text{pH} = 7$ , pues el  $\text{KClO}_4$  es una sal de ácido y base fuerte.
- (4)  $\text{pH} = 7$ , pues el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es una sal de ácido y base fuerte.
- (5)  $\text{pH} < 7$ , pues el  $\text{NH}_4\text{I}$  es una sal de base débil y ácido fuerte.

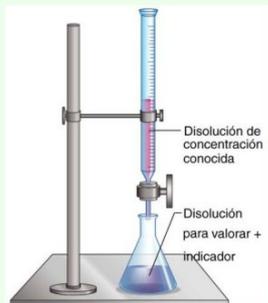
#### Valoración ácido-base

La reacción de neutralización se utiliza prácticamente en las valoraciones ácido-base (también llamadas titulaciones ácido-base o volumetrías ácido-base).

*Una valoración ácido-base es la determinación de la concentración de un ácido en disolución a partir de la concentración conocida de una base, o viceversa, basándose en la reacción de neutralización.*

La valoración de un ácido se llama *acidimetría* y la valoración de una base, *alcalimetría*.

#### Procedimiento general de valoración ácido-base



La valoración se realiza mezclando gradualmente el ácido y la base hasta alcanzar el **punto de equivalencia**, es decir, el momento en que la reacción de neutralización ha sido completa. En este punto, el número de hidrogeniones procedentes del ácido es igual al número de hidroxilos procedentes de la base.

El **punto final** de la valoración se alcanza cuando se da por terminada la misma. Normalmente este instante se decide cuando se produce el cambio de color de un indicador, que se adiciona previamente a los reactivos. El estudio de las sustancias indicadoras se hace más adelante.

*Para que la valoración sea buena, el punto final debe coincidir con el punto de equivalencia.*

La terminología más utilizada en las valoraciones es la siguiente:

- En la bureta se coloca la disolución de concentración conocida, también conocida como agente valorante o, simplemente, valorante. Al finalizar la valoración se debe medir en la bureta el volumen de valorante consumido.
- En el matraz erlenmeyer se sitúa un volumen medido de la disolución cuya concentración se desea conocer, es la sustancia a valorar.
- Para establecer el punto final de la valoración se añade a la disolución una sustancia indicadora, es el indicador ácido-base.

Un procedimiento estándar para la valoración de un ácido con una base sería el siguiente:

Se toma un volumen del ácido a valorar, medido exactamente con una pipeta, y se pone en un erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>. Se diluye con agua (si el volumen tomado de ácido es pequeño) hasta unos 100 cm<sup>3</sup>. Se añaden varias gotas de la disolución de indicador y se coloca una hoja de papel debajo del erlenmeyer. A continuación se llena la bureta con disolución valorada de NaOH y se efectúan las operaciones habituales hasta alcanzar el punto final. Estas operaciones consisten en adicionar poco a poco el agente valorante a la disolución, que debe estar agitándose continuamente, hasta que se produzca el viraje del indicador).

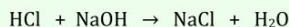
#### Curva de valoración

En toda valoración ácido-base se produce un cambio brusco del pH en las proximidades del punto de equivalencia, es decir, entre unos instantes antes de que este se alcance y unos instantes después de alcanzarlo.

*El pH de la disolución a valorar va variando lentamente salvo en las inmediaciones del punto de equivalencia, hecho que permite determinar el punto final de la misma gracias al indicador.*

Para analizar esto vamos a ver la forma teórica de una *curva de valoración*, es decir, de una curva que representa gráficamente la variación del pH de la disolución en función de la cantidad de agente valorante añadido. Concretamente: valoración de 25 ml de una disolución<sup>3</sup> 0,3 M de HCl con disolución 0,3 M de NaOH como agente valorante.

La reacción de neutralización que tiene lugar es:



El número de moles de HCl a valorar es:

$$n_{\text{HCl (iniciales)}} = 0,3 \cdot 0,025 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Es evidente que, según la estequiometría de la reacción de neutralización, se precisan del mismo número de moles de NaOH para que todo el ácido sea neutralizado. También es evidente que, siendo la concentración del valorante la misma que de la sustancia a valorar, el volumen necesario de NaOH será también de 25 ml. Siendo esto así, calcularemos el pH teórico de la disolución en varios momentos de la valoración:

- Al inicio, cuando no se ha añadido nada de NaOH.
- Cuando se han añadido 10 ml de NaOH 0,3 M.
- Cuando se han añadido 24 ml de NaOH 0,3 M.
- Cuando se han añadido 24,9 ml de NaOH 0,3 M.
- Cuando se han añadido 25 ml de NaOH 0,3 M.
- Cuando se han añadido 25,1 ml de NaOH 0,3 M.
- Cuando se han añadido 26 ml de NaOH 0,3 M.

En la tabla siguiente se presentan los resultados para cada situación. Los cálculos deben tener en cuenta que el HCl es un ácido fuerte que se encuentra totalmente disociado y que el NaOH es una base fuerte también totalmente disociada.

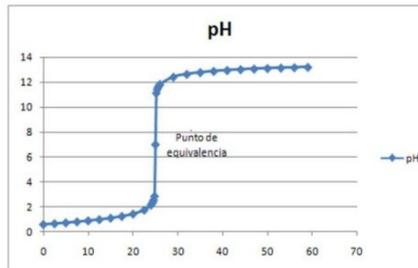
<sup>3</sup> En una valoración real la concentración de la sustancia a valorar, el HCl, no se conoce (aunque normalmente se tiene una estimación de su concentración). Se considera aquí conocida porque el objetivo es conocer cómo va variando el pH durante la valoración.

Volumen (mL) de NaOH añadido	Volumen (mL) de disolución en el erlenmeyer	Moles de HCl sin neutralizar	Moles de NaOH en exceso	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] en el erlenmeyer (el HCl es un ácido fuerte)	pH
0	25	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0	$\frac{7,5 \cdot 10^{-3}}{0,025} = 0,3$	0,52
10	35	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0	0,129	0,89
24	49	$3 \cdot 10^{-4}$	0	$6,12 \cdot 10^{-3}$	2,21
24,9	49,9	$3 \cdot 10^{-5}$	0	$6,01 \cdot 10^{-4}$	3,22
25	50	0	0	$10^{-7}$	7,00
25,1	50,1	0	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-11}$	10,78
26	51	0	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	11,77

**Observaciones:**

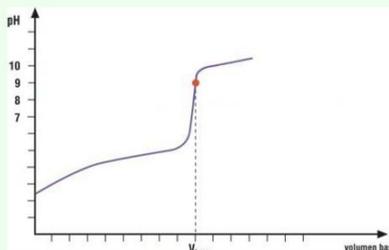
- El pH cuando se alcanza el punto de equivalencia es, en esta valoración, 7. Cuando todo el ácido ha sido neutralizado tenemos en realidad una disolución de NaCl, sal de ácido y base fuerte, que no sufre hidrólisis y cuyo pH es 7.

- Como vemos, el pH va aumentando muy lentamente conforme se va añadiendo NaOH. Se produce un salto brusco de pH en las proximidades del punto de equivalencia.



- Cuando falta 0,1 mL para la neutralización completa (equivalente aproximadamente a 2 gotas) el pH de la disolución es de 3,22. Cuando se ha superado el punto de equivalencia en 0,1 mL el pH ha subido a 10,78. ¡En un intervalo de 4 gotas el salto de pH es de 7,5 unidades!

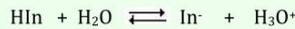
- Cuando se valora un ácido débil con una base fuerte el salto no es tan brusco. En este caso el pH en el punto de equivalencia no es 7 pues la sal que se produce en la neutralización será una sal de ácido débil y base fuerte que da un pH básico (hidrólisis). También, debido a la presencia de una disolución amortiguadora (no vista en estos apuntes), la variación del pH antes del punto de equivalencia no es igual al observado en una valoración de ácido fuerte con base fuerte.



Indicadores y su utilización en valoraciones ácido-base

Un indicador ácido-base es una sustancia (orgánica) de carácter ácido o básico débil que tiene la propiedad de presentar colores diferentes dependiendo del pH de la disolución en la que se encuentra disuelto.

Supongamos un indicador de carácter ácido débil que genéricamente escribiremos como HIn. El equilibrio de disociación ácido-base en medio acuoso será:



HIn es la forma ácida del indicador que presenta un *color1* determinado en disolución  
In<sup>-</sup> es la forma básica del indicador que presenta un *color2* diferente al de la forma ácida en disolución.

- El equilibrio ácido-base del indicador está gobernado por la constante de acidez del mismo.
- Si a una disolución de indicador añadimos un ácido, aumentamos la concentración de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. El equilibrio del indicador se desplaza hacia la izquierda. Predomina la forma ácida, HIn, y el color de la disolución es *color1*.
- Si a la disolución de indicador añadimos una base, la concentración de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> disminuye al ser neutralizados con los iones OH<sup>-</sup> aportados por la base. El equilibrio del indicador se desplaza hacia la derecha, hacia la forma básica, In<sup>-</sup>. El color de la disolución será *color2*.
- El viraje de color de un indicador tiene lugar en un intervalo de unas dos unidades de pH. Este intervalo de viraje es característico de cada indicador. Los valores de dicho intervalo dependerán del valor de la constante de acidez del indicador.

Indicador	Rango de pH												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Anaranjado de metilo	rojo _____ 3,1			4,4 _____ amarillo									
Rojo de metilo	rojo _____ 4,4					6,6 _____ amarillo							
Azul de bromotimol	amarillo _____ 6,1							7,6 _____ azul					
Rojo neutro	rojo _____ 6,8							8,0 _____ amarillo					
Fenolftaleína	inoloro _____ 8,0										9,5 _____ rojo carmín		
Timolftaleína	inoloro _____ 9,5										10,5 _____ azul		

- El papel indicador universal, impregnado de diversos indicadores, es utilizado en el laboratorio para medir aproximadamente el pH de una disolución.
- La elección del indicador apropiado en las valoraciones ácido-base debe hacerse teniendo en cuenta el siguiente criterio: el punto de equivalencia de la valoración debe quedar comprendido dentro del intervalo de viraje del indicador.
- En el ejemplo de valoración analizado en la página anterior, vemos que, por ejemplo, el azul de bromotimol es un indicador adecuado. Cuando la fenolftaleína empieza a virar ya se ha superado el punto de equivalencia. En este caso el punto final de la valoración estaría más alejado del punto de equivalencia que si se usara azul de bromotimol. No obstante, el salto de pH es tan brusco en tan poca

cantidad de NaOH añadido que se podrá utilizar fenolftaleína sin que se cometa un error superior al que se comete al medir los volúmenes. Por otra parte, para la valoración de un ácido débil con una base fuerte, vemos que el indicador más adecuado es precisamente la fenolftaleína.

•→ La cantidad de indicador que se debe añadir para realizar la valoración no debe ser superior a unas pocas gotas (2 ó 3). No se debe olvidar que el indicador es una sustancia con carácter ácido o básico y, por tanto, que consume agente valorante (si es ácido) o que hace consumir menos valorante (si es base).

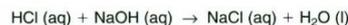
### NEUTRALIZACIÓN ÁCIDO-BASE. PROBLEMAS

#### Ejemplo 1.

Determina la concentración de una disolución acuosa de ácido clorhídrico. Para ello dispones de una disolución de hidróxido de sodio 0,1318 M.

Para conocer la concentración del ácido (acidimetría) necesitamos determinar el volumen de NaOH (aq) necesario para neutralizar totalmente el ácido.

La reacción es:



El procedimiento será el siguiente:

- En una bureta (fig. 1) se coloca la disolución de NaOH.
- En un matraz Erlenmeyer se vierten un volumen conocido de la disolución de HCl, por ejemplo 25,0 mL, y unas gotas de disolución del indicador azul de bromotimol. La disolución se colorea de amarillo.
- Se vierte lentamente el NaOH sobre el HCl hasta alcanzar el punto de equivalencia. Éste se produce cuando el indicador vira a color verde. Un exceso de NaOH haría que el indicador tomase color azul.

Supongamos que se han gastado 17,6 mL de disolución de NaOH 0,1318 M.

A partir de este dato, vamos a calcular la concentración del ácido:

$$n_{\text{NaOH}} = 17,6 \text{ mL} \cdot \frac{0,1318 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Dado que 1 mol de NaOH reacciona con 1 mol de HCl, se habrán consumido  $2,32 \cdot 10^{-3}$  moles de HCl.

$$M_{\text{HCl}} = \frac{\text{moles HCl}}{V \text{ disolución}} = \frac{2,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2,5 \cdot 10^{-2} \text{ L}} = 0,0928 \text{ M}$$

La disolución de ácido clorhídrico valorada es **0,0928 M**.

#### Ejemplo 2.

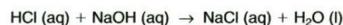
Calcula el pH de la disolución que resulta de añadir a 25,0 mL de ácido clorhídrico 0,1 M:

- a) 5,00 mL de hidróxido de sodio 0,2 M.
- b) 20,0 mL de hidróxido de sodio 0,2 M.

Se suponen aditivos los volúmenes de las disoluciones.

$$\begin{aligned} \text{a) } n_{\text{HCl}} &= V \cdot M = 0,025 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,0025 \text{ mol} \\ n_{\text{NaOH}} &= V' \cdot M' = 0,005 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,0010 \text{ mol} \end{aligned}$$

La reacción de neutralización es:



Como un mol de HCl reacciona con un mol de NaOH, se consumirán 0,0010 moles de HCl. Por tanto:

$$n_{\text{HCl}} \text{ sin neutralizar} = 0,0025 - 0,0010 = 0,0015 \text{ mol}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{\text{moles HCl}}{V \text{ disolución}} = \frac{0,0015 \text{ mol}}{(0,025 + 0,005) \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

El HCl está totalmente disociado. Por tanto:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5 \cdot 10^{-2}) = \mathbf{1,30} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } n_{\text{NaOH}} &= V' \cdot M' = 0,020 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,0040 \text{ mol} \\ n_{\text{HCl}} &= V \cdot M = 0,025 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,0025 \text{ mol} \end{aligned}$$

En este caso, el reactivo en exceso es el NaOH. Como la reacción se produce mol a mol:

$$n_{\text{NaOH}} \text{ sin neutralizar} = 0,0040 - 0,0025 = 0,0015 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{NaOH}} &= \frac{\text{moles NaOH}}{V \text{ disolución}} = \frac{0,0015 \text{ mol}}{(0,020 + 0,025) \text{ L}} = \\ &= 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

El NaOH está totalmente disociado. Por tanto:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 3,33 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -\log (3,33 \cdot 10^{-2}) = 1,48 \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - 1,48 = \mathbf{12,52} \end{aligned}$$

### Ejemplo 3.

Con 4,0 mL de disolución de ácido sulfúrico 0,10 M se neutralizan totalmente 7,0 mL de una disolución de hidróxido de sodio. Calcula la concentración molar y los gramos por litro de NaOH que contiene la disolución.

— La reacción de neutralización es:



Esto significa que por cada mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  añadido se neutralizan dos moles de NaOH.

— Calculamos primero los moles de NaOH neutralizados con los 4,0 mL de disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,10 M. Con el dato obtenido, determinamos la molaridad de la disolución de NaOH y, a partir de ella, su contenido en gramos:

$$4,0 \cdot 10^{-3} \text{ L disol. H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{0,1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L disol. H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaOH}$$
$$M_{\text{NaOH}} = \frac{8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaOH}}{7,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,114 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow m_{\text{NaOH}} = \frac{0,114 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L disol.}} \cdot \frac{39,998 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 4,56 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

La disolución de NaOH es **0,114 M** y contiene **4,56 g** de NaOH por litro de disolución.

### Ejemplo 4.

Determina el volumen de disolución de hidróxido de potasio 0,610 M necesario para neutralizar totalmente 20,0 mL de disolución de ácido sulfúrico 0,245 M.

— La reacción de neutralización es:



Esto significa que por cada dos moles de KOH que añadamos se neutraliza un mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

— Calculamos primero los moles de KOH necesarios para neutralizar los 20,0 mL de disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Con el dato obtenido y conocida la molaridad de la disolución de KOH (0,610 M), determinamos el volumen necesario:

$$20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L disol. H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{0,245 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L disol. H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{2 \text{ mol KOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH}$$
$$M_{\text{KOH}} = \frac{n_{\text{KOH}}}{V} \Rightarrow V = \frac{n_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}}} = \frac{9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,610 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0160 \text{ L} = 16,0 \text{ mL}$$

Se necesitan **16,0 mL** de disolución de KOH 0,610 M.

### Ejemplo 5.

Para determinar la concentración de ácido cítrico en un zumo de limón se tomaron 10 mL de él y se diluyeron con agua hasta 100 mL. De esta disolución se tomaron 25 mL y se valoraron con 20,1 mL de una disolución de NaOH 0,10 M hasta lograr el viraje persistente del indicador. Calcula concentración del ácido cítrico en el zumo de limón teniendo en cuenta que es un ácido triprótico.

**Sol.:** El ácido cítrico es un ácido triprótico, es decir, que en su reacción como ácido puede ceder tres protones y por esto lo representamos así:  $\text{H}_3\text{A}$ .

La reacción que tiene lugar es:  $\text{H}_3\text{A}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:  $\frac{n(\text{H}_3\text{A})}{n(\text{OH}^-)} = \frac{1 \text{ mol}}{3 \text{ mol}}$ .

De donde se obtiene:  $n(\text{H}_3\text{A}) = \frac{1}{3} \cdot n(\text{OH}^-) = \frac{1}{3} \cdot 0,0201 \text{ L} \cdot 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

La cantidad de sustancia de ácido cítrico presente en los 10 mL del zumo de limón es la misma que la presente en los 100 mL, puesto que sólo hemos añadido agua. Por tanto, como  $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_3\text{A}$  están contenidos en 25 mL, en 100 mL habrá:

$$n(\text{H}_3\text{A})_{\text{TOTAL}} = \frac{6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{25 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La concentración del ácido cítrico en el zumo de limón es:  $[\text{H}_3\text{A}] = \frac{2,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = \mathbf{0,268 \text{ M}}$

## 2. Ideas y conceptos de ácidos y bases

En este tema se estudian los conceptos y modelos teóricos de la Química para explicar el comportamiento de los compuestos de tipo ácido y base, basado en el intercambio de protones, entendidos como iones  $H^+$ . En general, y aunque perfeccionamos esta idea a lo largo del tema, un **ácido** es toda sustancia (átomo, molécula, ión) capaz de *ceder* protones  $H^+$  en un medio, y una **base** es cualquier sustancia o especie química (átomo, molécula, ión) capaz de *captar* protones  $H^+$ . De esta forma, una reacción ácido-base es una transformación química basada en el intercambio de protones  $H^+$  entre dos sustancias o especies químicas.

Los protones hidratados se denotan por el símbolo  $H_3O^+$  y se denominan iones **hidronio**. Desde la reforma de la formulación de la IUPAC en 2005, ésta recomienda usar la notación  $OH_3^+$  y llamarlo **ión oxonio**. También se recomienda usar el nombre **oxidano** para el agua  $H_2O$ . Los iones de las especies básica tipo, los **iones hidróxido**  $OH^-$ , mantienen su nomenclatura.

Históricamente, los ácidos y bases han sido conocidos por sus diferentes aplicaciones tecnológicas, desde las más rudimentarias a las más modernas de la actualidad. En la Edad Media se produjo el perfeccionamiento del proceso de destilación, y ello permitió preparar ácidos fuertes como el sulfúrico, el clorhídrico, el nítrico y el agua regia. Ya en el siglo XVII, Robert Boyle establece un primer modelo simple de ácidos y bases a partir de algunas de sus propiedades fenomenológicas conocidas:

- Los ácidos se caracterizan por tener sabor ácido, enrojecer el papel de tornasol, neutralizar sus efectos mediante su reacción con bases y algunos disuelven metales, reaccionando violentamente.
- Las bases se caracterizan por tener sabor alcali como la lejía, en disolución acuosa presentar tacto jabonoso, poner azul el papel de tornasol enrojecido por los ácidos y ser neutralizadas al reaccionar con los ácidos.

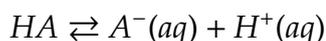
### 2.1. Teoría de Arrhenius

Es una teoría del siglo XIX. Elaborada por el químico sueco Svante Arrhenius en función de la denominada teoría de los **electrolitos**. Los elec-

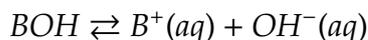
trolitos eran, según Arrhenius, cualquier sustancia (átomo, molécula o ión) capaz de conducir la electricidad en disolución acuosa. Arrhenius propone que cuando un electrolito se disolvía en agua, sus moléculas se disociaban en dos partes cargadas eléctricamente con cargas opuestas: la carga positiva o catión y la carga negativa o anión. Esta teoría de los electrolitos era de carácter general y podía aplicarse a cualquier sustancia o especie química que en disolución acuosa condujera la electricidad. Como las disoluciones de ácidos y bases eran conductoras, la teoría de los electrolitos permitió desarrollar el primer modelo teórico cuantitativo, no cualitativo, de los ácidos y las bases.

Si un ácido se disuelve en agua, como cualquier otro electrolito, se ioniza dando un catión y un anión. Arrhenius dedujo que el catión era siempre el ión  $H^+$ , es decir, el átomo de hidrógeno ionizado: un protón. Las propiedades de los ácidos en disolución acuosa se debían a la presencia de iones hidruro  $H^+$  de carga positiva. Por el contrario, si una base se disuelve en agua, Arrhenius llegó a la conclusión de que era debido a la presencia de iones hidróxido  $OH^-$ . En síntesis, la teoría de Arrhenius de los ácidos y bases, fundada en su teoría de los electrolitos, definía ácido y base como:

- Ácido: toda especie química o sustancia capaz de disociarse, en disolución acuosa, generando iones de hidrógeno positivos, protones  $H^+$ . Se suele escribir



- Base: toda especie química o sustancia capaz, en disolución acuosa, de generar aniones hidróxido  $OH^-$ . Se suele escribir



La teoría de Arrhenius permitió interpretar correctamente el comportamiento de los ácidos y las bases en su mayoría, en disolución acuosa solamente, su fortaleza relativa, el comportamiento de ciertas sales de ácido o base (hidrólisis), las propiedades de las disoluciones reguladoras (tampón o de Buffer) y otras propiedades, pero su ámbito de aplicabilidad se restringía a disoluciones acuosas.

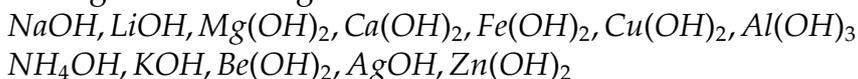
Además, presentaba dificultades para interpretar las propiedades del amoníaco  $NH_3$ , que se comportaba como una base sin poseer en principio ningún ión de tipo  $OH^-$  a su disposición. Tampoco podía interpretar el

comportamiento básico de los carbonatos, sales de  $\text{CO}_3^{2-}$ , el comportamiento ácido o básico de muchos óxidos y algunas otras limitaciones evidentes. Era una teoría incompleta. A pesar de ello, es una teoría útil, ya que en cierto contexto, las teorías más avanzadas como la de Brønsted-Lowry o la de Lewis reproducen sus predicciones, pero es más simple aplicar la teoría de Arrhenius que éstas.

Algunos ácidos según la teoría de Arrhenius:



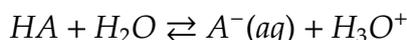
Algunas bases según la teoría de Arrhenius:



## 2.2. Teoría de Brønsted-Lowry. Parejas ácido-base

En esta teoría, de 1929 (s.XX), los ácidos y las bases nunca actúan de forma aislada, sino en reacciones ácido-base, en las que siempre hay un ácido que cede protones y una base que los capta. De hecho, toda reacción ácido-base es una reacción de parejas ácido-base. En esta teoría se define ácido como toda sustancia capaz de ceder protones (entendido generalmente como iones hidronio u oxonio  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}_3^+$ ), mientras que base es toda especie química capaz de aceptar o captar protones, entendidos como tales. En esta teoría, además, no se hace referencia explícita a la naturaleza del disolvente (puede ser agua o no), y es aplicable en principio a cualquier disolvente.

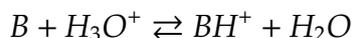
En esta teoría, los conceptos de ácido y base son relativos. La acidez y basicidad de una sustancia depende de la naturaleza del par base conjugada/ácido conjugado de la pareja de reactivos. Cuando un ácido cede un protón, produce un anión de forma que:



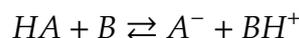
Así, tenemos los pares  $\text{HA}/\text{A}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ . Algunas parejas ácido-base en esta teoría son las siguientes (el primero es el ácido y el segundo la base conjugada):

$\text{HCl}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ . El ión  $\text{NH}_4^+$  se llama ión amonio.

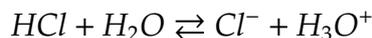
Para una base, el razonamiento es análogo, puesto que



y los pares ácido-base conjugados son en este caso  $B/BH^+$ ,  $H_3O^+/H_2O$ . Es decir, en esta teoría, si un ácido cede un protón (u ión oxonio) siempre habrá una base que lo capte. El proceso total de una reacción ácido-base tendrá 2 parejas ácido-base. Un proceso de tipo



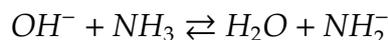
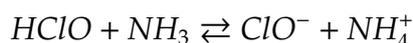
tiene como primera pareja ácido-base el ácido  $HA$  y la base  $A^-$  conjugada, y la segunda pareja tiene como base  $B$  y como ácido a  $BH^+$ . Dos ejemplos típicos de esta reacción son:



donde los ácidos son  $HCl$  y  $H_3O^+$ , con sus bases conjugadas respectivas  $Cl^-$  y  $H_2O$ , y



donde las bases son  $NH_3$  y  $OH^-$ , mientras que los ácidos conjugados respectivos son  $H_2O$  y  $NH_4^+$ . En estos ejemplos, vemos que el agua se comporta como base en una de las reacciones y como ácido en otra. Las sustancias que se comportan unas veces como ácido y otras como base se denominan **anfóteras**. Aparte del agua, el amoníaco es otro ejemplo de sustancia anfótera:



donde  $NH_2^-$  se llama anión amiduro.

Generalmente, ceden protones el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ión amonio, el ión hidrógenosulfuro ( $HS^-$ ), el ión hidrógeno-tetraoxosulfato (VI), y los oxoácidos e hidrácidos. Generalmente captan protones los hidróxidos de los grupos 1 y 2 del sistema periódico, el amoníaco, las aminas, el ión sulfuro, el ión trioxocarbonato(IV),...

### 2.3. Fuerza relativa de ácidos y bases

Una disociación es una reacción en la que una molécula se divide en dos o más moléculas. En la ionización, las nuevas moléculas son iones de

signo contrario. Una ionización es, por ende, un tipo particular de disociación. Hay disociaciones que NO son ionizaciones. Cuando un ácido cede protones, intuitivamente, será un ácido "fuerte", cuando esta tendencia sea muy pronunciada. Una base será "fuerte", cuando tenga mucha tendencia a captar o aceptar protones. Esta tendencia a ceder o captar protones es un indicador químico difícil de cuantificar, porque depende de la sustancia con la que se enfrenten cada ácido o base en una reacción química específica. Cualitativamente, podemos comparar su tendencia a ceder o captar protones de forma cualitativa, pero es posible también hacerlo de forma cuantitativa si analizamos dicha tendencia con respecto a una misma sustancia que tomemos como referencia. La sustancia que se toma como referencia es el agua  $H_2O$ . Así, de forma cuantitativa, la fortaleza de un ácido o de una base se mide como el porcentaje de ionización que presenta cuando se encuentra disuelta en agua (en disolución acuosa). También podríamos medir la fortaleza mediante el **grado de ionización**, un caso particular del grado de disociación que estudiamos en el tema de equilibrio químico, que es lo mismo que el **porcentaje de ionización** pero en tanto por uno. Finalmente, la ionización del ácido puede considerarse una disociación de su molécula en dos partes: un anión y un protón hidratado. Medir la fortaleza de un ácido equivale a medir el **grado de disociación**, que es exactamente lo mismo conceptualmente que el grado de ionización.

$$P.I.(%) = \frac{\text{Conc.ácido en equilibrio}}{\text{Conc.Inicial de ácido}} \cdot 100$$

$$G.I. = \alpha = \frac{\text{Conc.ácido ionizado en equilibrio}}{\text{Conc.Inicial de ácido}}$$

$$G.D. = \alpha = \frac{\text{Conc.ácido disociado en equilibrio}}{\text{Conc.Inicial de ácido}}$$

Ácidos fuertes (o muy fuertes). En Química, se consideran ácidos muy fuertes y que en agua o disolución acuosa están totalmente disociados en iones ( $\alpha = 1$ ) los siguientes ácidos: ácido clorhídrico  $HCl$ , ácido bromhídrico  $HBr$ , ácido yodhídrico  $HI$ , ácido perclórico  $HClO_4$ , ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ , ácido nítrico  $HNO_3$ .

Bases fuertes (o muy fuertes). En Química se considera que una base es fuerte o muy fuerte cuando en agua o disolución acuosa está totalmente disociada en iones positivos e iones hidróxido. Las bases muy fuertes o fuertes son generalmente los hidróxidos de los elementos alcalinos y

alcalino-térreos.

La constante de disociación de un ácido o una base está caracterizada por la ley de acción de masas ( $k_c$ ) para los equilibrios:



en el que la constante de equilibrio para el ácido se llama generalmente  $k_a$  en vez de  $k_c$

$$k_c(\text{ácido}) \equiv k_a = \frac{[A^-(aq)][H_3O^+(aq)]}{[HA]}$$

mientras que para la constante en un equilibrio de una base se llama  $k_b$  en vez de  $k_c$



$$k_c(\text{base}) \equiv k_b = \frac{[BH^+(aq)][OH^-(aq)]}{[B]}$$

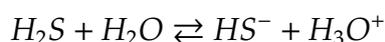
Es importante recordar que para el agua se tiene que:



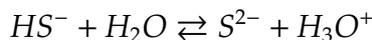
Estas dos reacciones serán importantes en este tema más adelante (autoionización del agua). Un ácido muy fuerte o protonador es aquel que tiene un valor muy grande de  $k_a$ , mientras que es generalmente aceptado que los fuertes tienen  $k_a > 55$ , los intermedios  $k_a > 10^{-4}$ , los débiles  $k_a > 10^{-14}$  y los muy débiles  $k_a < 10^{-14}$ . Cuanto mayor es la fuerza de un ácido, tanto mayor es su tendencia a ceder protones y menor es la fuerza de su base conjugada (y viceversa). Esto es, cuanto mayor es  $k_a$ , menor es  $k_b$  y viceversa.

## 2.4. Ácidos polipróticos

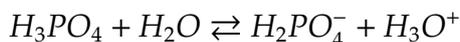
Un ácido puede ser capaz de disociarse por etapas diferentes, y ceder más de un protón más o menos rápidamente dependiendo de la sustancia o ácido particular mediante diferentes mecanismos de reacción. Por ejemplo:



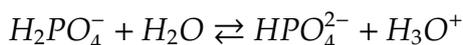
con  $k_1 = 9.1 \cdot 10^{-8}$ .



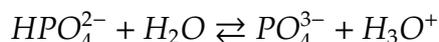
con  $k_2 = 1.1 \cdot 10^{-7}$ . También, se tiene que



con  $k'_1 = 7.5 \cdot 10^{-3}$ , mientras que



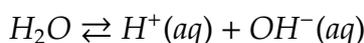
tiene  $k'_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$ , mientras que



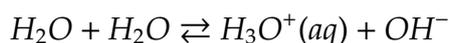
tiene una constante  $k'_3 = 2.2 \cdot 10^{-13}$ . A estos ácidos que pueden ceder más de un protón se les denomina ácidos polipróticos.

## 2.5. Producto iónico del agua

Es un hecho o fenómeno experimental que el agua pura no es totalmente aislante, sino que conduce débilmente la electricidad. Es decir, el agua es un electrolito muy débil, pero mensurable. Según la teoría de Arrhenius:



Y según la teoría de Brønsted-Lowry, el agua se autoioniza consigo misma



Al producto de la concentración de iones hidronio (oxonio)  $[H_3O^+]$  por la concentración de iones hidróxido  $OH^-$ , o equivalentemente en la teoría de Arrhenius al producto de la concentración de catión hidruro/hidrógeno  $H^+$  por la de iones oxhidrilo o hidróxido  $OH^-$ , se le llama producto iónico del agua o constante de autoionización del agua  $k_w$ . Matemáticamente,

$$k_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-]$$

El equilibrio de autoionización del agua puede interpretarse de forma sencilla en la teoría de Brønsted-Lowry como consecuencia del anfoterismo del agua. En condiciones estándar, a  $25^\circ\text{C}=298\text{ K}$  y 1 atmósfera de presión, se puede medir que

$$k_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Esta constante se mide en el laboratorio y vale  $k_a = 1.8 \cdot 10^{-16}$ . Pasando la concentración de agua al miembro de la constante  $k_a$ , sabiendo que la concentración de agua es una constante que vale

$$[H_2O] = 55.5 \text{ molL}^{-1}$$

se tiene que

$$k_w = [H_3O^+][OH^-] = k_a [H_2O] = 10^{-14}$$

esto es

$$k_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

¿Por qué razón la concentración de agua vale 55.5 mol/L? Sencillo: 1L de agua son 1000 g, y la masa molecular del agua son 18g/mol. Por lo tanto, para el agua, hay 1000/18 moles en cada litro de agua, es decir, 55.5 mol/L.

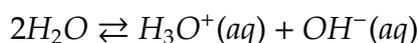
Por otra parte, lo que hace realmente útil al producto iónico del agua es que su valor, a temperatura fija (digamos 298K), no es exclusivo del agua sino de toda disolución acuosa. Esto permite conocer las concentraciones de iones hidróxido e iones hidronio (oxonio) conocida una de ellas y viceversa, para cualquier disolución que sea de carácter acuoso. También, esta propiedad nos va a permitir elaborar una escala relativa de acidez y basicidad, en relación a la escala de autoionización del agua. En agua pura, la concentración de iones hidronio (oxonio) e iones hidróxido será igual, pues por cada molécula que se ioniza, se forma un ión de cada tipo. Los dos hidrógenos del agua están fuertemente unidos al oxígeno, pero “los accidentes ocurren”, y de media, por cada 555 millones de moléculas de agua, una se separa en hidróxido y otra en un protón, o equivalentemente, una capta un protón tornándose en agua protonada (oxonio) y otra se torna en hidróxido al perder el protón. Esto importa mucho en Química, y de hecho es la razón por la que el agua tiene un pH igual a 7.

## 2.6. Escalas de acidez, basicidad y neutralidad. pH y pOH

En agua pura, del producto iónico

$$k_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

si la reacción es



se deduce que las concentraciones idénticas de oxonio e hidróxido serán

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

Y cualquier disolución que cumpla que, en ella, hay una cantidad de iones hidronio igual al del agua pura en autoionización, es decir,  $[H_3O^+] = 10^{-7}$ , será una disolución neutra como el agua pura. De esta forma, en la disolución acuosa de los ácidos, debido a la presencia de mayor cantidad de hidronio que en agua pura, se les denominará ácidos (¡A pesar de que esta noción es relativa de la sustancia con la que enfrentamos!). Por una razón similar, las bases son generalmente definidas como bases en relación a la cantidad de iones hidróxido que contienen en disolución acuosa (mayor que la concentración de referencia  $10^{-7}$  que tiene el agua pura). No obstante, no debemos olvidar jamás que la escala de acidez y basicidad tiene carácter relativo. El hecho de que tomemos como referencia el agua a cierta temperatura es simplemente un convenio como cualquier otro. En otro lugar del Universo, y otras condiciones, tal vez otros seres inteligentes podrían tomar otra sustancia como referencia, aunque ciertamente el agua tiene unas propiedades químicas y físicas muy especiales. En síntesis, usando como patrón la autoionización del agua, las disoluciones se dividen en ácidas, básicas y neutras:

Disolución ácida si se tiene que  $[H_3O^+] > 10^{-7}M$ .

Disolución neutra si se tiene que  $[H_3O^+] = 10^{-7}M$ .

Disolución básica si se tiene que  $[H_3O^+] < 10^{-7}M$ .

La escala de pH (o su escala complementaria de pOH) es un indicador logarítmico de la acidez, basicidad o neutralidad relativa (en comparación a la del agua pura) de una disolución. Se define pH como el **logaritmo decimal** (en base 10) cambiado de signo de la concentración de iones hidronio oxonio, o equivalentemente, el logaritmo decimal del recíproco de la concentración de iones oxonio(hidronio). Matemáticamente:

$$pH = -\log [H_3O^+] = \log \frac{1}{[H_3O^+]}$$

**Observación:** En vez de iones hidronio, también es válido usar la concentración de iones  $H^+$  en la teoría de Arrhenius, pero es preferible siempre usar la concentración de protones en términos de agua protonada, i.e., oxonio.

Se defino el pOH como el logaritmo decimal cambiado de signo de la concentración de iones hidróxido, matemáticamente:

$$pH = -\log [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

La escala usual de pH y pOH oscila entre 0 y 14, aunque hay sustancias que, en esta escala, no tendrían un valor bien definido (por ejemplo, los superácidos o superbases; un superácido puede tener un pH negativo, y pOH mayor de 14; una superbase puede tener un pOH negativo, y un pH mayor de 14).

Usando el producto de iónico del agua, es trivial deducir la relación del pH y del pOH:

$$pH + pOH = 14$$

La medida del pH se realiza por diferentes procedimientos químicos. En particular, son muy usados el denominado papel pH y el pHmetro. El papel pH es una tira de papel de color naranja, impregnada de diversas sustancias indicadoras ácido-base, que cambia el color según el pH de la disolución. Sin embargo, este método no da una información precisa del pH, aunque sí cualitativa suficiente para muchas aplicaciones prácticas. El pHmetro es un aparato electrónico o digital que determina el pH de una disolución con gran precisión y rapidez. Se sumerge la cabeza del aparato (que tiene un electrodo) en la disolución, leyendo directamente el pH en un display o pantalla.

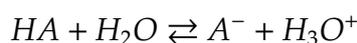
**Recuerda:** el pH es una escala del carácter ácido de una sustancia, pero esta logarítmicamente invertida. A menor pH, mayor es el carácter ácido de la disolución.

## 2.7. Relación entre $k_a$ y $k_b$

La constante de disociación de un ácido  $k_a$  y la de su base conjugada  $k_b$  están relacionadas por la relación simple

$$k_a k_b = k_w = 10^{-14}$$

La demostración es muy sencilla. Para el equilibrio del ácido



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

$$k_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Multiplicando estas dos expresiones se obtiene la ecuación arriba indicada. Es importante no olvidar que el valor de esta constante depende de la temperatura.

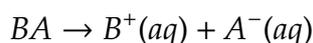
Existe una forma de expresar la constante  $k_a$  en función de la concentración inicial de ácido (para un ácido monoprótico) y el grado de disociación del mismo, si éste no es fuerte (es decir, si  $\alpha \neq 1$ ). Esta expresión es:

$$k_a = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

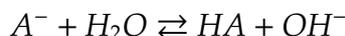
y es una ley llamada **“ley de dilución de Ostwald”**. También puede usarse para bases con un solo grupo hidróxido (y sería  $k_b$ , no  $k_a$ , en tal caso).

## 2.8. Hidrólisis

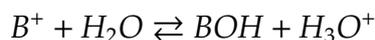
En principio, uno pensaría que si los ácidos dan lugar a disoluciones acuosas ácidas, y las bases dan lugar a disoluciones básicas, las sales neutras que no son ni ácidas ni básicas en el sentido clásico darían lugar a disoluciones neutras. Si embargo, este argumento no es tan sencillo. Algunas sales neutras producen disoluciones acuosas de pH diferente a 7 (no neutro), esto es, algunas sales se comportan como ácidos o como bases. Este fenómeno se denomina tradicionalmente como hidrólisis: hidrólisis es toda reacción que tiene lugar cuando los iones de una sal reaccionan con el agua para generar el ácido o base de procedencia. Por ejemplo:



Y entonces puede ocurrir que



o bien que



o bien ambas reacciones simultáneamente, dependiendo de la fortaleza relativa del par ácido-base considerado. Se dice que la hidrólisis es ácida, cuando el pH de la disolución final es menor que 7, y que la hidrólisis es básica, cuando el pH es mayor que 7. La condición para que se produzca el fenómeno de la hidrólisis básica es que un anión en disolución acuosa sea la base conjugada de un ácido débil. La condición para que se produzca el

fenómeno de la hidrólisis ácida es que un catión en disolución acuosa sea el ácido conjugado de una base débil. De esta forma hay 4 posibles casos para la observación o no de hidrólisis:

- **Sal de ácido fuerte y base fuerte.** Por ejemplo, NaCl. En este caso, NO se produce hidrólisis y la sal será neutra.  $pH=pOH=7$ .
- **Sal de ácido fuerte y base débil.** Por ejemplo, cloruro de amonio  $NH_4Cl$ . El anión cloruro no se hidroliza pero el amonio sí sufre hidrólisis, mediante la reacción



Por tanto, aumenta la concentración de oxonio(hidronio) en comparación a la concentración neutra del agua, y el pH será ácido, es decir  $pH < 7$ .

- **Sal de ácido débil y base fuerte.** Por ejemplo, el hipoclorito de sodio NaClO. El sodio no se hidroliza pero sí lo hace el anión hipoclorito, mediante la reacción



Como aumenta la concentración de iones hidróxido, el pH será mayor que 7, y la disolución acuosa será básica.

- **Sal de ácido y base débiles.** Es el caso más complicado. Hay dos hidrólisis. Por ejemplo, tomemos el acetato de amonio  $NH_4CH_3COO$ . Las reacciones de hidrolización son:



con una constante  $k_h(1)$ , y



con una constante  $k_h(2)$ . Si escribimos las constantes de hidrólisis en función de  $k_w$ , se tiene que

$$k_h(1) = \frac{k_w}{k_a(CH_3COO^-)}$$

y

$$k_h(2) = \frac{k_w}{k_b(NH_4^+)}$$

En general, hay dos constantes de hidrólisis de ácido y base débiles relacionadas de la forma siguiente

$$k_h(1) = \frac{k_w}{k_a(\text{débil})}$$

$$k_h(2) = \frac{k_w}{k_b(\text{débil})}$$

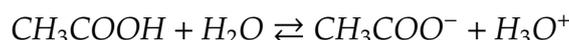
Si ambas constantes de hidrólisis son iguales, la disolución será neutra. Si por el contrario  $k_h(1) < k_h(2)$ , predomina el oxonio y la disolución será ácida. Finalmente, si  $k_h(1) > k_h(2)$ , entonces predomina el ión hidróxido y la sal en disolución tendrá carácter básico.

## 2.9. Disoluciones reguladoras/tampón o de Buffer

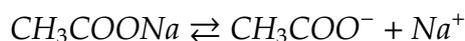
Una disolución reguladora, tampón o de Buffer, es una disolución formada por concentraciones relativamente elevadas de un ácido o base débil y una de las sales que contiene a su base o ácido conjugado. Ejemplos:



Estas disoluciones son muy interesantes porque presentan una gran resistencia a modificar su concentración de iones hidronio, es decir, con bastante constantes en su pH aunque se agreguen cantidades, no demasiado grandes, de un ácido o base fuertes. Tomemos como ejemplo el par  $CH_3COOH/CH_3COONa$ . En este caso se hidroliza el ácido etanoico



y se disocia el acetato



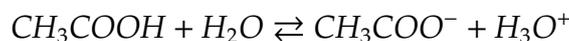
Y, por lo tanto, tendremos que

$$[CH_3COOH] = [CH_3COOH]_0$$

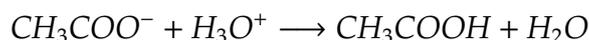
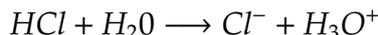
$$[CH_3COO^-]_{eq} = [CH_3COONa]_0$$

De acuerdo al principio de Le Chatelier, la presencia de iones acetato procedentes de la sal desplaza el equilibrio de ionización del ácido hacia la izquierda, por lo que la presencia de iones acetato se debe casi exclusivamente a la disociación de la sal y la del ácido es prácticamente igual a la

inicial. Si agregamos un ácido fuerte, los protones del mismo son captados por los iones acetato:



más un ácido fuerte, como el ácido clorhídrico, produce que

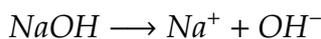


con lo que

$$[CH_3COO^-] < [CH_3COO^-]_0$$

$$[CH_3COOH] > [CH_3COOH]_0$$

Los únicos iones hidronio libres son los procedentes de la ionización del ácido acético, que, como es un ácido débil, son casi iguales a los del inicio. Si en lugar de un ácido fuerte agregamos una base fuerte, el resultado es similar, porque



y entonces

$$[CH_3COO^-] > [CH_3COO^-]_0$$

$$[CH_3COOH] < [CH_3COOH]_0$$

Al agregar la base fuerte, es el ácido acético el que neutraliza los iones hidróxido formados. Hay una fórmula (dos, de hecho), derivada de la ley de acción de masas para determinar el pH de una disolución reguladora. Para el caso de ácido débil/sal, se tiene que

$$k_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H_3O^+] = k_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Tomando logaritmos

$$-\log [H_3O^+] = -\log k_a - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$pH = -\log k_a - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

es decir

$$pH = pk_a + \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

y en general

$$pH = pk_a + \log \frac{[Sal]}{[Ácido]}$$

Esta ecuación se llama ecuación de Henderson-Hasselbalch, y describe la derivación del pH como medida de la constante de acidez  $k_a$  y su  $pk_a$  (escala logarítmica negativa para la constante de disociación del ácido) en sistemas químicos y biológicos de especial importancia. Esta ecuación es también útil para estimar el pH de una disolución reguladora y hallar el pH de reacciones en equilibrio ácido-base.

Análogamente, para el caso de una base débil/sal, se obtiene

$$k_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$[OH^-] = k_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Tomando logaritmos

$$-\log [OH^-] = -\log k_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$pOH = -\log k_b - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pk_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

es decir

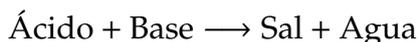
$$14 - pH = pk_b - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

y en general

$$pH = 14 - pk_b + \log \frac{[Base]}{[Sal]}$$

## 2.10. Neutralización. Punto de equivalencia y pH. Volumetrías. Indicadores ácido-base.

Las reacciones en las que se enfrentan un ácido y una base directamente se denominan **reacciones de neutralización**:



Aunque es una relación que realmente tiene carácter cualitativo, es de gran utilidad práctica. Cuando todas las moléculas de ácido y base reaccionan entre sí, y no queda exceso de ninguno de ellos, se dice que la neutralización es completa y se ha logrado el punto de equivalencia. Sin embargo, el pH final de la disolución no es necesariamente 7, sino que depende de las propiedades del anión y del catión de la sal, similarmente a lo acaecido en la hidrólisis.

El número de moles de ácido que han reaccionado, multiplicado por el número de protones que cede cada molécula de ácido en la reacción, es igual al número de moles de la base que ha reaccionado, multiplicado por el número de protones captados por cada molécula de la base. Matemáticamente:

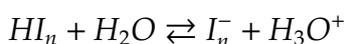
$$n_a \cdot n(p^+)_{cedidos} = n_b \cdot n(p^+)_{captados}$$

Para poder usar esta expresión es necesario conocer la reacción ácido-base y tenerla correctamente ajustada por estequiometría. Habría que tener cuidado con los ácidos polipróticos porque podría ocurrir que la neutralización no fuera completa, pero haremos la hipótesis de que será completa y que la cesión y captación de protones es total en éstos como regla general (aunque no es siempre así en ácidos polipróticos). Es importante recordar que el pH del punto de equivalencia NO es necesariamente 7 como regla general, aunque podría serlo.

Una volumetría es una técnica analítica basada en la medida precisa de volúmenes de reactivos y productos. Se llama volumetría de neutralización cuando se usa en el contexto de reacciones de neutralización ácido-base para determinar concentraciones de ácidos o bases. El proceso global se llama valoración o titulación. Usando la fórmula que escribimos anteriormente, se puede deducir que en una volumetría

$$V_a M_a \cdot n(H^+)_{cedidos} = V_b M_b \cdot n(H^+)_{captados}$$

en el punto de equivalencia, además de poderse determinar mediante un indicador o un pHmetro dicho punto. En general, cuando nos acercamos al punto de equivalencia, se produce una modificación muy grande del pH de la disolución. Los indicadores, son sustancias generalmente orgánicas (hay pocas inorgánicas) de carácter ácido o base débiles, que cambian de color al variar el pH entre un determinado intervalo. Este cambio se produce debido a la distinta coloración de la forma ácida y básica del indicador. Un ejemplo popular es el “anaranjado de metilo”, ( $HI_n$ ), que es un ácido débil que en disolución acuosa está en equilibrio con su base conjugada:



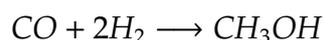
El  $HI_n$  tiene color rojo, y el  $I_n^-$  tiene color amarillo. En general presenta un color anaranjado, de ahí su nombre. Si se agrega un ácido, el aumento de la concentración de iones hidronio que se produce desplaza el equilibrio hacia la izquierda. La forma ácido del anaranjado de metilo será predominante y la disolución se torna rojiza. Al agregar una base, sin embargo, el equilibrio se desplaza hacia la derecha por la disminución de iones hidronio, y la disolución se vuelve amarilla, al ser la forma básica la predominante. Una lista más completa de indicadores es la siguiente:

- Violeta de metilo. Forma ácida (color): amarillo. pH(cambio)=0-2. Forma básica (color): violeta.
- Rojo congo. Forma ácida (color): azul. pH(cambio)=3-5. Forma básica (color): rojo.
- Rojo de metilo. Forma ácida (color): rojo. pH(cambio)=4.4-6.6. Forma básica (color): amarillo.
- Anaranjado de metilo. Forma ácida (color): rojo. pH(cambio)=3-5. Forma básica (color): amarillo.
- Azul de bromotimol. Forma ácida (color): amarillo. pH(cambio)=6.1-7.6. Forma básica (color): azul.
- Rojo neutro. Forma ácida (color): rojo. pH(cambio)=6.8-8. Forma básica (color): amarillo.
- Tornasol. Forma ácida (color): rojo. pH(cambio)=6-8. Forma básica (color): azul.
- Fenolftaleína. Forma ácida (color): incoloro. pH(cambio)=8-9.5. Forma básica (color): rojo.

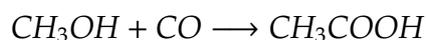
- Timolftaleina. Forma ácida (color): incoloro. pH(cambio)=9.5-10.5. Forma básica (color): azul.
- Amarillo de alizarina. Forma ácida (color): amarillo. pH(cambio)=10-12. Forma básica (color): violeta.

## 2.11. Aplicaciones de algunos ácidos y bases en la vida cotidiana

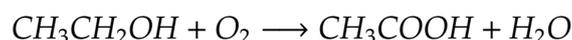
El ácido acético, popularmente llamado vinagre, es un producto de extraordinaria importancia en la sociedad actual: alimentación, medicina, agricultura, industria química, industria textil, pinturas, o productos de limpieza lo requieren. Hay varias formas de obtener este ácido, entre las que destacan el método de Monsanto y el método biológico. El método de Monsanto usa 2 etapas:



en presencia de Cu y ZnO como catalizadores, y la segunda, a alta presión (30 ó 40 atm)

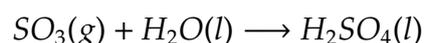
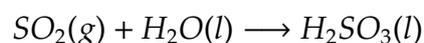


en presencia de rodio (Rh) con yodo como catalizador. El proceso biológico es de una sola etapa, mediante acetatobacterias sobre etanol



El ácido acético se usa para producir la aspirina (ácido acetil-salicílico) o para producir fibras textiles, entre otras importantes reacciones.

La lluvia ácida se debe a la presencia de óxidos de azufre, procedentes de la reacción de combustión de los combustibles fósiles, con el agua, produciendo los ácidos sulfúrico y sulfuroso diluidos:



La lluvia ácida causa percances cuantiosos en monumentos, obras de arte y en las plantas o animales.

## 2.12. Teoría de Lewis

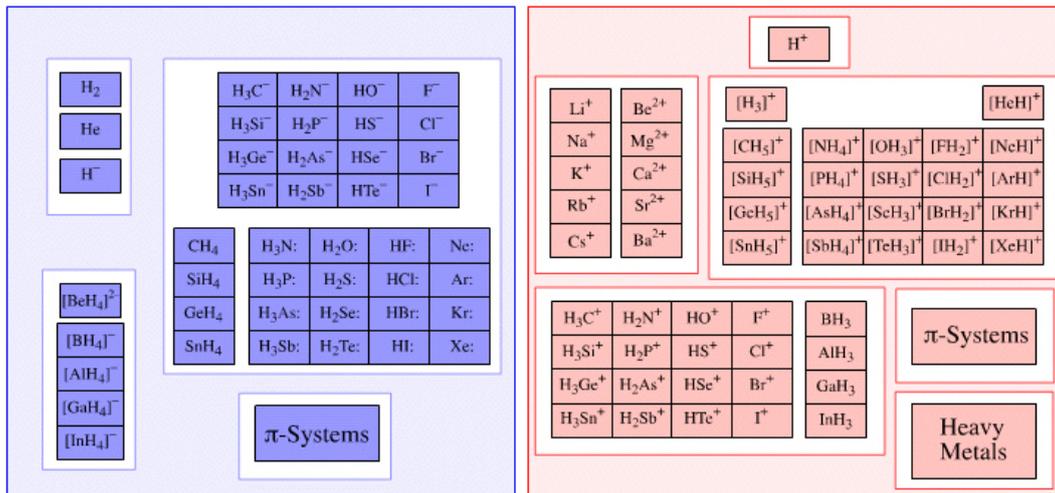
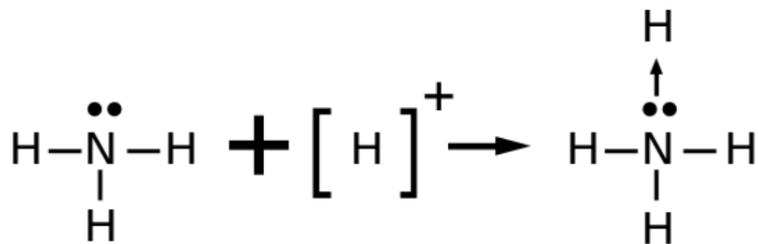
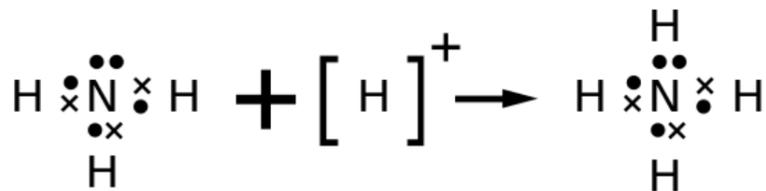
Existen sustancias que, aun careciendo de hidrógeno, se comportan como ácidos en presencia de óxidos básicos y en ausencia de disolvente alguno. Por ejemplo, en las reacciones

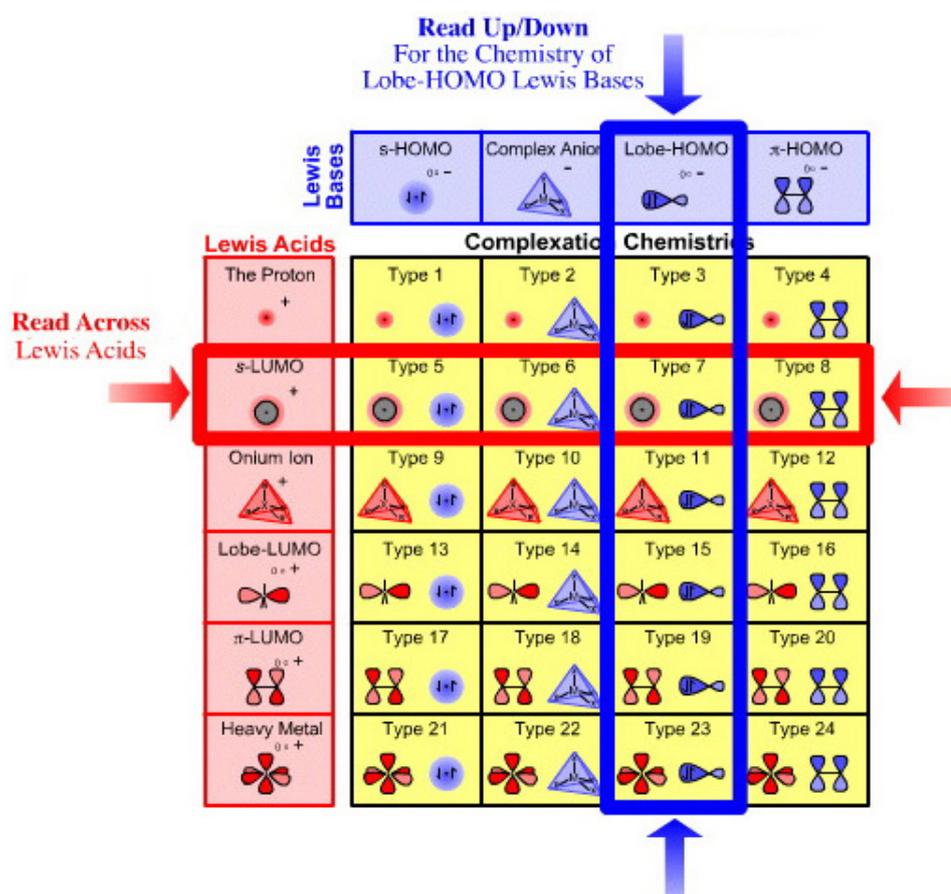


El término o noción de ácido/base de Lewis corresponde a una definición de ácido y base publicados por Gilbert N. Lewis en 1923. Específicamente, según Lewis, **ácido** es toda sustancia (átomo, molécula o ión) capaz de ACEPTAR un par de electrones en la formación de un enlace covalente coordinado o dativo, aportando un orbital u orbitales vacíos (en principio, podría aceptar más de un par de electrones o hasta electrones solitarios, radicales libres, u otro tipo de ión negativo). **Base** de Lewis es toda sustancia o especie química (átomo, molécula o ión) capaz de CEDER un par de electrones en la formación de un enlace covalente coordinado o dativo (aunque en principio, también podría ceder otro tipo de radicales electrónicos). Entonces, las reacciones ácido-base son, en la teoría de Lewis, reacciones de coordinación o de transferencia de (pares de) electrones. Por eso estudiaremos los procesos de oxidación-reducción en el tema siguiente, porque son un tipo especial de reacciones ácido-base. Los ejemplos típicos de reacciones de coordinación ácido-base de Lewis ya los hemos visto antes bajo la teoría de Brønsted-Lowry: el agua ( $H_2O$ ) tiene dos pares de electrones desapareados, puede aportarlos a un átomo de hidrógeno sin electrones (un protón  $H^+$ ) con un orbital vacío. Así, se forma el ión hidronio  $H_3O^+$ . De hecho, en esta imagen, observamos que sería posible (en principio) que el agua cediera los otros dos electrones a otro protón, y formar el clúster o agregado  $H_4O^{2+}$ . El otro ejemplo típico es el del amoníaco cediendo su par no enlazante al protón para formar ión amonio



Diagramáticamente, se tiene que





De hecho, la definición original de ácido de Lewis fue ésta:

“Un ácido es una sustancia que puede emplear un par de electrones solitario libres de otra molécula en la formación o compleción de un grupo estable en uno de sus átomos”.

Sin embargo, hoy día, esta definición ha sido modificada levemente por la IUPAC. La IUPAC define ácido de Lewis como cualquier entidad molecular o especie química que es un aceptor de pares de electrones y, por lo tanto, capaz de reaccionar con una base de Lewis para formar lo que se denomina aducto de Lewis por compartición de electrones proporcionados por dicha base. Esta definición es más general y específica porque el par de electrones no necesita ser un par no enlazante sino que podría ser un par de electrones de un enlace  $\pi$ , aunque en todo caso la reacción debe proporcionar un aducto y no ser una mera reacción de desplazamiento. Una base de Lewis (según la IUPAC), es cualquier especie química que dona

pares de electrones a un ácido para formar el aducto de Lewis. Por ejemplo,  $\text{OH}^-$  y  $\text{NH}_3$  son típicamente bases de Lewis porque pueden donar pares de electrones solitarios. Un **aducto** es un producto o agregado (“clúster”) AB de dos moléculas A y B arbitrarias sin que se produzcan cambios en su topología, pero conteniendo todos los átomos de los dos componentes A y B. El resultado es efectivamente considerado una especie molecular diferente. Ejemplos de aductos son el peróxido de hidrógeno (agua oxigenada  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y el carbonato de sodio para dar peroxocarbonato de sodio, o la adición de bisulfito de sodio a un aldehído para formar un sulfonato. Aductos son también los agregados formados entre las bases y ácido de Lewis. Por ejemplo, el ácido de Lewis borano  $\text{BH}_3$  y el átomo de oxígeno en un hidrocarburo o cadena orgánica base de Lewis tetrahidrofurano (THF)  $\text{BH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4$  o con la base dietiléter  $\text{BH}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$ . El término aducto proviene del latín *adductus* (“llevar, citar”), con la misma etimología que el verbo *aducir* (por favor, no confundir con la otra palabra derivada del latín del mismo, “abducir”). Los compuestos o mezclas que no pueden formar aductos porque están protegido por el número (efecto) estérico (un gran número de electrones o de grupos enlazados a un átomo o grupo central) se llaman pares de Lewis frustrados. Aductos no son necesariamente moleculares en su naturaleza. Un química del estado sólido, los aductos del etileno o el monóxido del carbono aplicados al compuesto  $\text{CuAlCl}_4$ . Este último es un sólido que posee una estructura periódica reticular o cristalina, que, por la formación del aducto, puede formar una nueva fase en la que el gas de moléculas son incorporados o insertados como ligandos de los átomos de cobre en la estructura cristalina. Esta reacción puede ser considerada una reacción entre una base y ácido de Lewis con el átomo de cobre en el rol de receptor de electrones y los electrones  $\pi$  de la molécula gaseosa (generada por los agregados de etileno o monóxido de carbono) tienen el rol de donantes de electrones.

Algunas sustancias (que hemos llamado anfóteras) como el agua son base y ácido de Lewis porque pueden tanto aceptar como ceder un par de electrones, dependiendo de la reacción o proceso químico específico. Usualmente, los términos de ácido y base de Lewis se definen en el contexto de una reacción química concreta. Por ejemplo, en la reacción de un complejo  $\text{Me}_3\text{B}$  y  $\text{NH}_3$  para dar  $\text{Me}_3\text{BNH}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{B}$  es el ácido de Lewis y  $\text{NH}_3$  es la base, siendo  $\text{Me}_3\text{BNH}_3$  el aducto de Lewis. Clásicamente, el término ácido de Lewis está restringido a una especie trigonal plana con un orbital tipo p vacío, como el  $\text{BR}_3$ , donde R es un sustituyente o ligando orgánico o un haluro. Incluso compuestos complejos como  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  y  $\text{AlCl}_3$  se tratan como ácidos de Lewis con geometría triangular plana como aproxi-

mación. Iones de metales, como  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ , que son invariablemente complejos y con adicionales ligandos, son fuentes a menudo de compuestos derivados coordinados que forman aductos por reacción con bases de Lewis. Otras reacciones simplemente se llaman reacciones catalizadas por ácido (Lewis).

En muchos casos, la interacción entre base y ácido de Lewis se indica mediante una flecha, como en  $Me_3B \leftarrow NH_3$ . La dirección de la flecha se origina de la base de Lewis y tiene sentido hacia el ácido de Lewis. Algunas fuentes y autores indican o marcan la base de Lewis con un par de puntos en la precursora base de Lewis y en el aducto, por ejemplo  $Me_3B + NH_3 \rightarrow Me_3B : NH_3$ . También suele usarla la notación de un punto central,  $Me_3B \cdot NH_3$ . En general, sin embargo, el enlace aceptor es observado como un simple enlace continuo entre el enlace covalente ideal y el enlace iónico.

Esta teoría y concepto de ácido y base de Gilbert N. Lewis surgió en el contexto de la teoría del enlace químico del propio autor en 1923. La teoría ácido-base de Brønsted-Lowry también se publicó rudimentariamente ese mismo año. Aunque las teorías pueden parecer distintas, son realmente teorías complementarias. Una base de Lewis es también una base de Brønsted-Lowry, pero, en cambio, un ácido de Lewis no necesita ser un ácido de Brønsted-Lowry. La clasificación en ácidos fuertes y débiles en la llamada teoría HSAB fue bastante posterior, en 1963. La fuerza de las interacciones ácido-base de Lewis se miden generalmente por la entalpía estándar de formación del aducto y pueden ser predichas por una ecuación llamada la ecuación de Drago-Wayland.

Gilbert N. Lewis es considerado el descubridor del enlace covalente y la teoría del enlace de valencia. Ya en 1916, Lewis había propuesto y sugerido que 2 átomos podían mantenerse unidos en un enlace químico mediante la compartición de electrones (enlace covalente, noción moderna que mantenemos). Cuando ambos electrones vienen de uno de los átomos, el enlace se llama enlace covalente dativo o coordinado. La distinción entre un enlace usual covalente y uno covalente dativo no es muy clara del todo en su primera versión de la teoría. Por ejemplo, en la formación del amonio, la identidad de los electrones se pierde generalmente y, debido a la resonancia (efecto cuántico), no podemos distinguir realmente entre un enlace covalente coordinado o dativo y uno normal, en la misma forma en la que, por ejemplo, no podemos distinguir los enlaces dobles del benceno y su posición. En ese sentido, Lewis se adelantó y anticipó el concepto

de forma resonante que sería estudiado más tarde en el contexto de la Química Cuántica del enlace químico. De todas formas, Lewis sugería que un donante de par de electrones podía ser clasificado como base y una sustancia que cediera electrones como ácido. La definición moderno, como hemos visto antes, de ácido de Lewis resulta en una especie molecular o atómica con un orbital vacío localizado, siendo el orbital atómico o incluso un orbital molecular.

Comparación de la teoría de Lewis y de teoría de Brønsted-Lowry: una base de Lewis es generalmente una base de Brønsted-Lowry porque puede donar electrones al ión  $H^+$ . El protón es un ácido de Lewis porque puede aceptar un par de electrones. La base conjugada de un ácido de Brønsted-Lowry es también una base de Lewis porque la pérdida de protones del ácido deja estos electrones libre que pueden usarse para el enlace  $H - A$  como par solitario de la base conjugada. Sin embargo, una base de Lewis puede ser difícil de "protonar", y todavía reaccionar con un ácido de Lewis. Por ejemplo, el  $CO$  es una base débil de Brønsted-Lowry pero forma un fuerte aducto de Lewis con el  $BF_3$ . Esto significa que un ácido de Brønsted-Lowry es un donante de protones, y eso NO es exactamente lo mismo que ser un aceptor de pares de electrones. Hay diferencias importantes hay, a pesar de la utilidad de esta analogía, hay que ser cuidadosos en la aplicación de estas teorías.

Los ácidos de Lewis son muy diversos. Los ejemplos más sencillos son aquellos que reaccionan directamente con una base de Lewis. Sin embargo, ejemplos más comunes son los que llevan a cabo una reacción previa a la formación del aducto. Los ejemplos de ácidos de Lewis basados en la definición general de aceptor de par de electrones incluyen:

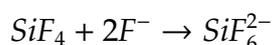
- El protón  $H^+$  y los compuestos ácidos de tipo ión -onio, como el amonio  $NH_4^+$  o el hidronio/oxonio  $H_3O^+$ .
- Cationes de tipo metal, como  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ , así como sus versiones acuosas y complejos de tipo éter.
- Pentahaluros de fósforo, arsénico y antimonio.
- $\pi$ -sistemas (enlaces  $\pi$  agregados, en compuestos químicos) pobres en electrones, como eonas y tetracianoetileno.

Es importante recordar y enfatizar que la noción y descripción de ácido de Lewis es usada impropriadamente en muchas ocasiones. Por ejemplo, en

disoluciones, los protones desnudos realmente no existen. Otros ejemplos de ácidos de Lewis simples:

- Trihaluros de boro y organoboranos:  $BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$ ,  $BF_3 + OMe_2 \rightarrow BF_3OMe_2$ .
- El anión triyoduro, que viola la regla del octeto:  $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$ .

En algunos casos, los ácidos de Lewis son capaces de reaccionar o ligar 2 bases de Lewis. Un ejemplo muy conocido es la reacción de formación del hexafluorosilicato

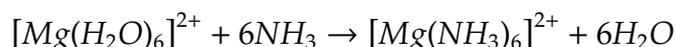


La mayoría de los compuestos considerados como ácidos de Lewis requieren “activarse” previamente a la formación del aducto con la base de Lewis. Esto enlaza con nuestro estudio de la cinética química. Ejemplos bien conocidos son los trihaluros de aluminio, que son ampliamente vistos como ácidos de Lewis. Los trihaluros de aluminio, a diferencia de los trihaluros de boro, no existen en la forma  $AlX_3$  sino como agregados y polímeros que deben ser degradados por bases de Lewis. Un caso más simple es la formación de aductos del borano. Monómeros del  $BH_3$  no existen apreciablemente, por lo que los aductos del borano son generados por degradación del diborano



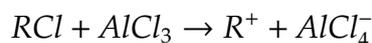
En este caso, un clúster  $B_2H_7^-$  puede ser aislado experimentalmente.

Muchos complejos metálicos u organometálicos sirven como ácidos de Lewis, pero generalmente solo tras la disociación de una base débil, como el agua. Ejemplo:



El protón  $H^+$  es uno de los más fuertes, pero también más complicados, ácidos de Lewis. Es un convenio ignorar el hecho de que un protón está fuertemente solvatado (enlazado o ligado intersticialmente en el disolvente). Con esta simplificación en mente, las reacciones ácido-base se entienden como formaciones de aductos más generalmente, tal como hemos visto anteriormente. Las aplicaciones de los ácidos de Lewis exceden a las de las otras dos teorías anteriores. Un ejemplo típico de una reacción de un ácido de Lewis es la reacción de alquilación de Friedel-Crafts. El paso

clave es la aceptación por el  $AlCl_3$  de un par solitario del ión cloruro, formando  $AlCl_4^-$  y creando un fuerte ácido, esto es, un ión o radical carbonio electrofílico:



Una base de Lewis es una especie molecular o atómica tales como aminas, aminas alcalinas y otras varias. Algunas especies que son base de Lewis más específicas son: aminas de fórmula  $NH_{3-x}R_x$ , donde R es un radical arilo o alquilo, las fosfinas de fórmula  $PR_{3-x}A_x$ , donde R es un arilo o alquilo, compuestos del oxígeno, S, Se y Te en estado de oxidación 2, incluyendo el agua, éteres, y cetonas. La mayoría de las bases de Lewis son aniones. La fuerza de la basicidad de Lewis está correlacionada con el  $pK_a$  del ácido parental de procedencia: ácidos con  $pK_a$  elevado dan buenas bases de Lewis. Como es usual, un ácido débil tiene una fuerte base conjugada. Otros ejemplos de bases de Lewis basadas en la definición general como donantes de pares de electrones incluyen: aniones simples como  $H^-$ ,  $F^-$ , compuestos con pares solitarios como los ya estudiados  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HO^-$ , y  $CH_3^-$ , aniones complejos como el ión sulfato, bases de Lewis ricas en enlaces  $\pi$  como etino, eteno y benceno, y otras varias. La fuerza de la base de Lewis se compara generalmente con la del ácido de procedencia, como  $I_2$ ,  $SbCl_5$  y  $BF_3$ .

Las aplicaciones de las bases de Lewis son muchísimas, por ejemplo en catálisis homogénea. Casi todos los pares de electrones que se donan por bases de Lewis y que forman compuestos por enlace de elementos de transición pueden ser vistas como colecciones de bases de Lewis o ligandos. Así, un gran conjunto de aplicaciones de bases de Lewis son la modificación de la actividad y selectividad de diversos catalizadores metálicos. Bases de Lewis de carácter quiral (que distinguen la orientación espacial en su tipo de enlace, por poseer calalizadores asimétricos) confieren quiralidad a los catalizadores en mayor proporción, permitiendo la catálisis asimétrica que es útil especialmente en la producción de productos farmacéuticos. Muchas bases de Lewis son "multidentadas", esto es, pueden formar diferentes enlaces con el ácido de Lewis.

### 2.13. Teoría HSAB/FDAB

Ácidos y bases de Lewis se clasifican generalmente de acuerdo a su fortaleza y debilidad. En este contexto, fuerte implica una pequeña y no polarizable estabilidad, mientras que débil significa generalmente átomos grandes que son más polarizables. La lista de ácidos de Lewis según su

fortaleza y debilidad es como sigue:

- Ácidos fuertes típicos:  $H^+$ , cationes de alcalinos y alcalino-térreos, boranos,  $Zn^{2+}$ .
- Ácidos débiles:  $Ag^+$ ,  $Mo(0)$ ,  $Ni(0)$ ,  $Pt^{2+}$ .
- Bases fuertes típicas: amoníaco y aminas, agua, carboxilatos, fluoruros y cloruros.
- Bases débiles típicas: organofosfinas, tioéteres, monóxido de carbono, yoduros.

Por ejemplo, una amina desplazará la fosfina desde un aducto con el ácido  $BF_3$ . En la misma senda, bases puede ser enumeradas trivialmente. Bases donando un par solitario desde un átomo de oxígeno son más fuertes que bases donando un par mediante un átomo de nitrógeno. Aunque la clasificación nunca fue cuantificada por el propio Lewis, la idea y teoría resultó ser muy útil en la predicción de la fuerza de formación de aductos, usando dos ideas clave: las interacciones ácido fuerte/base fuerte son más fuertes que las de ácido fuerte y base débil o ácido débil con una base fuerte; las interacciones ácido débil con base débil son más fuertes que las de ácido débil con base fuerte o la de ácido fuerte con base débil. Investigaciones posteriores de la termodinámica de la interacción entre ácidos y bases sugería que las interacciones fuerte-fuerte eran favorecidas por factor entálpico, mientras que las débil-débil eran favorecidas por un factor entrópico.

Esto llevó a elaborar una teoría denominada HSAB/FDAB (Hard and Soft Acids and Bases/Fuertes y Débiles Ácidos y Bases). También llamada teoría o concepto ácido-base de Pearson, la teoría HSAB es ampliamente usada en Química para explicar la estabilidad de compuestos, diversos mecanismos de reacción y caminos de reacción. Esta teoría asigna el término fuerte o débil y ácido o base a especies químicas de la siguiente forma. "Fuerte" aplica a especies químicas que son pequeñas, tienen estados de carga elevados (alto número de oxidación o alta carga iónica), y son débilmente polarizables. "Débil" aplica a especies químicas que son grandes, tiene estados de oxidación bajos (bajo número de oxidación o de carga) y que son altamente polarizables. El concepto es una forma de aplicar la noción de solapamiento orbital a especies y compuestos químicos específicos. La teoría HSAB es fundamentalmente cualitativa, similar o análoga a la teoría del enlace de valencia, con la que se encuentra íntimamente

relacionada. Es especialmente atractiva en la Química de los elementos de transición, donde numerosos experimentos han sido realizados para determinar el orden relativo de ligandos e iones metálicos de transición en términos de la fortaleza y debilidad. La teoría HSAB también es muy usada en la predicción de los productos de las reacciones de metatesis. Recientemente, se ha probado que incluso la sensibilidad y funcionamiento de materiales explosivos pueden ser explicados en el contexto de la teoría HSAB. El origen de la teoría HSAB se encuentra en los años 60 (1960s) del siglo XX. Ralph Pearson introdujo la teoría y conceptos HSAB como un intento de unificar la Química de las reacciones inorgánicas y orgánicas. La esencia de esta teoría es que los ácidos débiles reaccionan más rápido y forman enlaces más fuertes con las bases débiles, mientras que los ácidos fuertes reaccionan más rápido y forman enlaces más fuertes con las bases fuertes. La clasificación en el modelo original estaba fundamentada en constantes de equilibrio para reacciones de dos bases de Lewis que competían por un mismo ácido de Lewis.

De esta forma, ácidos y bases fuertes tienden a poseer las siguientes características: pequeño radio atómico e iónico, alto estado de oxidación, baja polarizabilidad y alta electronegatividad (en el caso de las bases). Las bases fuertes tienen los orbitales moleculares más altos ocupados (OMAO) de baja energía, y los ácidos fuertes tienen los orbitales moleculares más bajos no ocupados (OMBO) de alta energía. Ejemplos de ácidos fuertes en esta teoría y modelo son ya conocidos:  $H^+$ , iones alcalinos ligeros (Li, K),  $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $BF_3$ . Ejemplos de bases fuertes son:  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $CO_3^{2-}$ . La afinidad de ácidos y bases fuertes entre sí es principalmente iónica en naturaleza.

Por otra parte, ácidos y bases débiles tienen las propiedades siguientes: radio atómico e iónico grande, cero o bajo estado de oxidación o enlace, alta polarizabilidad, y baja electronegatividad. Además, las bases débiles tienen un orbital molecular más elevado ocupado de energía mayor que las bases fuertes, y los ácidos débiles tienen un orbital molecular más bajo y no ocupados de energía menor que los ácidos fuertes. Sin embargo, las energías de las bases débiles son aún más bajas que las de los ácidos débiles). Ejemplos de ácidos débiles:  $CH_3Hg^+$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $BH_3$ . Ejemplos de bases débiles son  $H^-$ ,  $R_3P$ ,  $SCN^-$ ,  $I^-$ . La afinidad de ácidos y bases débiles entre sí es esencialmente covalente en naturaleza.

Generalmente hablando, ácidos y bases interactúan y las interacciones más estables son las de tipo fuerte-fuerte (de tipo iónico) y las de tipo débil-

débil (de tipo covalente). Algunos ejemplos adicionales que muestran la utilidad de esta teoría HSAB: los metales en un determinado volumen son ácidos débiles y son atacados por bases débiles como fosfinas y sulfuros. Disolventes fuertes como el fluoruro de hidrógeno, agua y otros solventes de carácter prótico tienden a solvatar bases y solutos fuertes como el anión fluoruro y el anión oxígeno. Por otra parte, los disolventes no protonados dipolares, como el sulfóxido de dimetilo o la acetona son disolventes débiles que prefieren solvatarsen con aniones y bases débiles. En la Química de coordinación débil-débil y fuerte-fuerte son interacciones que existen de forma muy clara entre diversos ligandos y centros moleculares de metales. La siguiente tabla resume la lista de ácidos de la teoría HSAB:

Acids				Bases			
hard		soft		hard		soft	
Hydronium	H <sup>+</sup>	Mercury	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hydroxide	OH <sup>-</sup>	Hydride	H <sup>-</sup>
Alkali metals	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	Platinum	Pt <sup>2+</sup>	Alkoxide	RO <sup>-</sup>	Thiolate	RS <sup>-</sup>
Titanium	Ti <sup>4+</sup>	Palladium	Pd <sup>2+</sup>	Halogens	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Halogens	I <sup>-</sup>
Chromium	Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup>	Silver	Ag <sup>+</sup>	Ammonia	NH <sub>3</sub>	Phosphine	PR <sub>3</sub>
Boron trifluoride	BF <sub>3</sub>	borane	BH <sub>3</sub>	Carboxylate	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Thiocyanate	SCN <sup>-</sup>
Carbocation	R <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	P-chloranil		Carbonate	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	carbon monoxide	CO
Lanthanides	Ln <sup>3+</sup>	bulk Metals	M <sup>0</sup>	Hydrazine	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
		Gold	Au <sup>+</sup>				

Table 1. Hard and soft acids and bases

## 2.14. Historia y otras teorías ácido-base

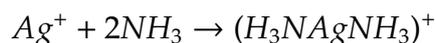
**Teoría del oxígeno "ácido" de Lavoisier.** Quizás, el primer concepto de ácido y base científico fue dado por Lavoisier en 1776. El conocimiento de Lavoisier de ácidos fuertes estaba restringido a los oxoácidos, como el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y otros varios que contenían átomos centrales con altos estados de oxidación rodeados por oxígeno. Como Lavoisier no conocía la verdadera composición de los ácidos de haluro (HF, HCl, HBr, HI), Lavoisier definió ácido o especie ácida en términos de su contenido en átomos de oxígeno, algo que de hecho nombró en palabras griegas con el significado de "formador de ácido" ("oxoácido" o más precisamente "oxígeno", significa etimológicamente "generador de ácido" en griego). La definición de Lavoisier se mantuvo como verdad absoluta durante 30 años, hasta el artículo de 1810 de Sir Humphry Davy en el que demostró que la pérdida de oxígeno en las especies  $H_2S$ ,  $H_2Te$  y los ácidos hidrácidos no significaba la ausencia de carácter ácido de las mismas. Sin embargo, Davy falló a la hora de desarrollar una nueva teoría, concluyendo que la acidez no depende de ninguna sustancia particular elemental, sino solamente de

la disposición peculiar de varias sustancias. Una notable modificación de la teoría ácida del oxígeno se debió a Berzelius, que propuso que los ácidos eran óxidos de no metales mientras que las bases eran óxidos de metales.

**Teoría de Liebig de los ácidos del hidrógeno.** En 1838, Justus von Liebig propuso que un ácido es una sustancia que contenía hidrógeno en la que éste era reemplazado por un metal. Esta redefinición se apoyaba en su trabajo extensivo de la composición química de los ácidos orgánicos, finalizando así con la tesis doctrinal imperante de que los ácidos eran siempre sustancias basadas en el oxígeno que habían defendido Davy y Lavoisier. Liebig da, sin embargo, una definición fundamentalmente empírica, y hubo que esperar casi 50 años hasta la adopción de la nueva definición basada en la teoría de los electrolitos de Arrhenius.

*Sobre la definición de ácido y base de Lewis hay bastante historia.* El requerimiento del hidrógeno como punto esencial de las teorías de Arrhenius y de Brønsted-Lowry fue eliminado por la definición de la reacción ácido-base de Lewis, en 1923. En ese mismo año, la teoría de Brønsted-Lowry fue publicada, pero no se elaboró la teoría de Lewis como alternativa cuantitativa hasta 1938, con ya una más fundada base de la teoría del enlace de valencia en paralelo al desarrollo de la Mecánica Cuántica. En vez de definir reacciones ácido-base en términos de protones u otros compuestos o enlaces, la definición de Lewis logró definir base como compuesto que puede donar pares de electrones que ya se sabía existían en la corteza atómica. En este sistema de Lewis, un ácido no cambia átomos o protones con una base, sino que se combinan entre sí en particular los pares de electrones de forma coordinada (en términos mecanocuánticos, solapan entre sí sus orbitales y se comparten estados electrónicos).

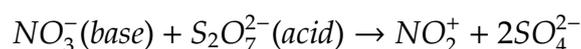
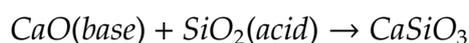
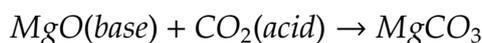
Tratar las reacciones ácido-base en términos de enlaces covalentes coordinados tenía una ventaja esencial: podía aplicarse a reacciones que no eran disoluciones acuosas y en las que no eran aplicables las definiciones de las teorías de Arrhenius o de Brønsted-Lowry. Por ejemplo, un catión plata se comporta como ácido respecto al amoníaco, que se comporta como base, dando como resultado un aducto plata-amonio:



Es importante recordar que, de acuerdo a la teoría del enlace de valencia, el elemento más electronegativa tira hacia sí los electrones (u orbitales electrónicos) más que los demás, proporcionando carga positiva al resto de

la molécula (el elemento o elementos/ligandos más electropositivos). Los efectos repulsivos de un par solitario con un par enlazante excede a las interacciones la existente entre pares de electrones enlazantes entre sí. Los aductos que contienen iones metálicos son referidos generalmente como compuestos de coordinación (aunque también hay compuestos de coordinación de elementos e iones no metálicos).

**La definición de ácido de Lux y Flood.** El químico alemán German Lux en 1939 y Hakon Flood en 1947 intentaron revivir la teoría del oxígeno de ácidos y bases de Lavoisier. De hecho esta teoría aún se usa en la Geoquímica y Electroquímica moderna. Lux y Flood define un ácido como un aceptor de ión óxido  $O^{2-}$ , y una base como un donante de iones óxido. Por ejemplo:



**La definición de Pearson y su teoría HSAB.** En 1963, como hemos visto antes, Ralph Pearson propuso un concepto avanzado cualitativo llamado principio Fuerte-Débil Ácido-Base (FDAB, o HSAB, Hard Soft Acid Base principle). Este principio se hizo cuantitativo más adelante gracias a Robert Parr en 1984. "Fuerte" aplica a especies químicas que son pequeñas, con alta carga o estado de oxidación y que son débilmente (escasamente, difícilmente) polarizables. "Débil" aplica a especies que son grandes, con bajo estado de oxidación o carga y que son fuertemente (altamente, fácilmente) polarizables. Ácidos y bases interactúan, de forma que las interacciones más estables son fuerte-fuerte y débil-débil. Esta teoría ha encontrado usos importantes en Química Orgánica e Inorgánica.

**Modelo electrófilo y nucleófilo.** Fundado en los conceptos de las reacciones orgánicas, este modelo afirma que todo agente electrófilo es un ácido, y todo agente nucleófilo es una base.

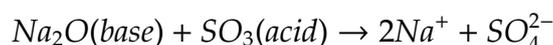
**La definición de Usanovich de ácido y base.** Mikhail Usanovich desarrolló una teoría aún más general que no está restringida a la acidez de compuestos del hidrógeno o del oxígeno. Su enfoque, publicado en 1938, pasó completamente desapercibido en Occidente al ser un científico soviético. Esta teoría de Usanovich era totalmente completa y general, aún más que la teoría de Lewis. Se puede decir que es la teoría ácido-base

“perdida” del mundo de la Química y las reacciones ácido-base. Según Usanovich:

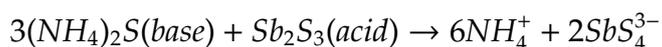
Un **ácido** es “cualquier especie” que **acepta/capta** “**especies negativas**” o bien que **cede/dona** “**especies positivas**”.

Una **base** es “cualquier especie” que **acepta/capta especies** “**positivas**” o bien que **cede/dona** “**especies negativas**”.

De esta forma, un proceso REDOX de REDucción-OXidación es un caso particular de reacciones ácido-base. Algunos ejemplos de reacciones ácido-base de Usanovich incluyen:



Aquí, la especie intercambiada es el anión  $O^{2-}$ .



donde la especie intercambiada es el anión sulfuro  $S^{2-}$ , y



en la que la especie intercambiada en este último caso es un simple electrón. Estas tres reacciones constituyen sólo unos simples ejemplos de la generalidad de la teoría de Usanovich, generalmente la gran olvidada, quizás por su origen ruso/soviético, de la Química moderna en el contexto de reacciones ácido-base. Un resumen de las principales definiciones modernas de ácido y base está en la siguiente tabla:

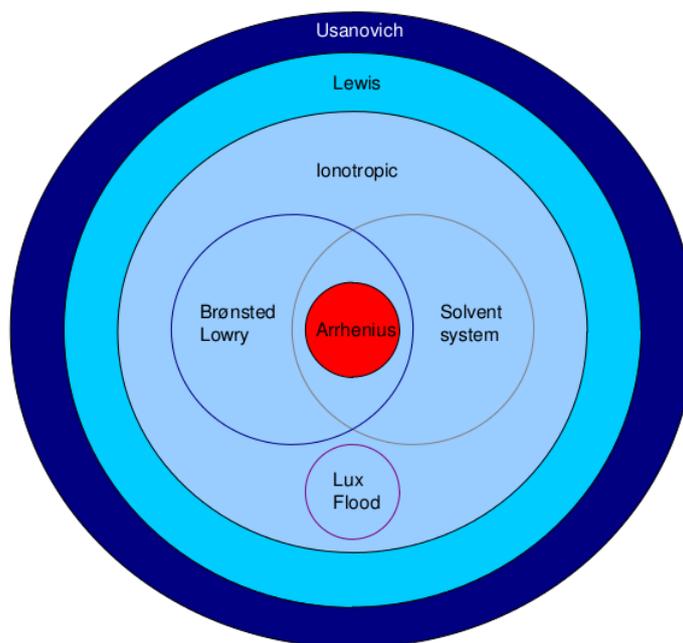
Name of Chemist	Year the theory developed	Origin of scientists	Definition of theory
Arrhenius	1887	Sweden	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. An acid is a substance which dissociates in water to produce one or more <math>H^+</math> ions.</li> <li>2. A base is a substance which dissociates in water to produce one or more <math>OH^-</math> ions.</li> </ol>
Brønsted-Lowry	1923	Denmark - England	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. An acid is a substance from which a proton (<math>H^+</math> ion) can be removed. It donates protons to bases.</li> <li>2. A base is a substance to which protons are added. A base accepts protons from acids.</li> </ol>
Lewis	1923	American	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. An acid is a substance that accepts a pair of lone electrons.</li> <li>2. A base is a substance that donates a lone pair of electrons.</li> </ol>
Ostwald	1902	Baltic German (?)	All indicators are either weak acids or weak bases in which the color of the ionized form is different from the color before dissociation.
Usanovich	1939	Russian?	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. An acid is anything that accepts any negative species or donates positive ones.</li> <li>2. A base is anything that accepts any positive species or accepts negative ones.</li> </ol>
Pearson (Robert Parr)	1963 (1984)	Americans	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Soft acids react faster and form stronger bonds with soft bases.</li> <li>2. Hard acids react faster and form stronger bonds with hard bases.</li> </ol>
Lux - Flood	1939 (improved in 1947)	German - Norwegian	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Acid is an oxide ion (<math>O^{2-}</math>) acceptor.</li> <li>2. Base is an oxide ion donor.</li> </ol>

## Usanovich

*A broad definition which encompasses all other acid/base concepts*

An acid is a species that reacts with bases. It gives up cations or accepts anions or electrons

A base is a species that reacts with acids. It gives up anions, combines with cations, or donates electrons.



## 2.15. Ácidos fuertes especiales. Superácidos

La fuerza de un ácido se refiere generalmente a su capacidad o tendencia de perder un protón  $H^+$ . Un ácido fuerte, por convenio realmente, es aquel que se ioniza completamente en disolución y se encuentra totalmente disociado en iones. En otras palabras, un mol de ácido fuerte monoprótico, por ejemplo, HA proporciona un mol de  $H^+$  y un mol de  $A^-$ , la base conjugada. Esencialmente, nada del ácido fuerte no ionizado queda en disolución. Los ejemplos o lista general de ácidos fuertes es la siguiente: ácido clorhídrico ( $HCl$ ), ácido yodhídrico ( $HI$ ), ácido bromhídrico ( $HBr$ ), ácido perclórico ( $HClO_4$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ), y ácido sulfúrico. En agua, cualquiera de estos ácidos se encuentra totalmente disociado al 100 %, esto es,  $\alpha$ , el grado de ionización, es igual a uno ( $\alpha = 1$ ).

Por el contrario, un ácido débil solo se disocia parcialmente. Ejemplos de ácidos débiles son cualquiera que no es un ácido fuerte, como  $H_2CO_3$  (ácido carbónico),  $CH_3COOH$  (ácido acético) y la gran mayoría de ácidos. En el equilibrio, tanto ácido como base conjugada están presentes en disolución. Ácidos más fuertes tienen una constante ácida o de ácido  $k_a$  más grande y un valor del  $pK_a = -\log k_a$  más pequeño. Cuanto más fuerte es el ácido, más fácilmente pierde el protón  $H^+$ . Dos factores clave que contribuyen a la facilidad de la deprotonación son la polaridad del enlace  $H - A$  y el tamaño del átomo, que determina la fuerza del enlace  $H - A$ . Las interacciones de los ácidos son discutidas generalmente en términos de la estabilidad de la base conjugada. Los ácidos sulfónicos, que son oxoácidos orgánicos, son un tipo especial de ácidos fuertes. Por ejemplo el ácido toluenosulfónico (ácido tosílico). A diferencia del ácido sulfúrico, los ácidos sulfónicos pueden ser sólidos. De hecho, poliestireno funcionalizado en sulfonato de poliestireno es un plástico fuertemente ácido que es filtrable.

Se llama **superácido** a aquel ácido que es más fuerte que el ácido sulfúrico 100 %. Ejemplos de superácidos son el ácido fluoroantimónico, el denominado ácido mágico, y el ácido perclórico. Los superácidos puede protonar el agua permanentemente para producir sales cristalinas iónicas del hidronio. Los superácidos también estabilizan los carbocationes.

La fuerza de un ácido, en comparación a otros ácidos, se puede determinar sin el uso de los cálculos del pH mediante la observación de algunas de sus propiedades: **electronegatividad** (cuanto más grande es la electronegatividad de una base conjugada en el mismo período, más fuerte es el ácido); **el radio atómico** (a mayor radio atómico, la acidez y fuerza del ácido se incrementa. Por ejemplo,  $HCl$  y  $HI$  son ambos ácidos fuertes pero

el HI es más fuerte que el HCl); **carga eléctrica** (cuanto más positivamente cargada es una especie, más ácida será porque las moléculas neutras serán separadas de los protones más fácilmente) y **desplazamiento del equilibrio de ionización** (el grado de ionización del equilibrio de la disociación del ácido marca su carácter ácido. Un ácido fuerte tiene el equilibrio de ionización totalmente desplazado a la derecha).

La lista genérica de ácidos fuertes, ácidos más fuertes que el ión hidronio (hidroxonio u oxonio), que tiene  $pK_a = -1.74$ , se caracteriza porque todos tendrán un  $pK_a$  menor que dicho número. De esta forma, tenemos:

- Ácido yodhídrico HI ( $pK_a = -9.3$ ).
- Ácido bromhídrico HBr ( $pK_a = -8.7$ ).
- Ácido perclórico  $HClO_4$  ( $pK_a = -8$ ).
- Ácido clorhídrico HCl ( $pK_a = 6.3$ ).
- Ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  ( $pK_a(1) = -3$ ).
- Ácido p-toluenosulfónico ( $pK_a = -2.8$ ), ácido soluble en agua. PT-SA o pTsOH o TsOH es un compuesto orgánico con la fórmula  $CH_3C_6H_4SO_3H$ , y es un sólido blanco que es soluble en agua, alcohol y otros disolventes polares orgánicos. El grupo  $-CH_2C_6H_4SO_2-$  se llama generalmente grupo "tosil" y se abrevia como Ts o bien como Tos. Es un ácido un millón de veces más fuerte que el ácido benzoico.
- Ácido metanosulfónico  $pK_a = -1.92$ , ácido orgánico líquido fuerte. Es un líquido incoloro con fórmula química  $CH_3SO_3H$ . Es el ácido alcalinosulfónico más simple. El ácido metanosulfónico se usa como un catalizador ácido de reacciones orgánicas porque es un ácido fuerte no volátil soluble en disolventes orgánicos. Es conveniente para muchas aplicaciones industriales porque es líquido a temperatura ambiente y mientras que el ácido p-toluenosulfónico es sólido.

Hay ácidos que, aunque no cumplen el criterio de ser más ácidos que el oxonio, en disoluciones muy diluidas se disocian casi en su totalidad, por lo que en ocasiones se incluyen en la lista de ácidos fuertes. Son los ácidos siguientes:

- El propio hidronio  $H_3O^+$  es una aproximación al estado de protonación del agua.  $pK_a = -1.74$ .

- Ácido nítrico  $HNO_3$ ,  $pK_a = -1.64$ .
- Ácido clórico  $HClO_3$ ,  $pK_a = -1.0$ .

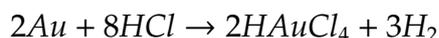
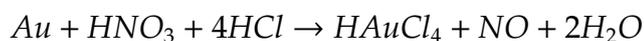
Algunos químicos también incluyen el ácido bromico  $HBrO_3$ , el ácido perbromico  $HBrO_4$ , el ácido yódico  $HIO_3$  y el ácido peryódico  $HIO_4$  como ácidos fuertes, pero no son universalmente aceptados como tales.

Los **superácidos o ácidos extremadamente fuertes**, son ácidos generalmente muy tóxicos, protonadores, y altamente corrosivos. Ordenados de mayor a menor fortaleza, son los siguientes:

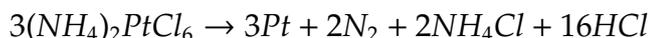
- Ácido fluoroantimónico  $HFSbF_5$  o  $H_2FSbF_6$ . Es el superácido más fuerte conocido hasta la fecha. Es  $10^{16}$  veces más fuerte que el ácido sulfúrico 100 %.
- Ácido mágico. De fórmula general  $HSO_3F + SbF_5$  o  $HSO_3SbF_5$ , es un mezcla 1 a 1 de ácido fluorosulfúrico  $HSO_3F$  y pentafluoruro de antimonio. Los ácidos mágicos y otros superácidos se usan para catalizar la isomerización de hidrocarburos saturados, y protonan fácilmente hasta las bases débiles como el xenón, metano, halógenos e hidrógeno molecular.
- Superácido carborano. Su fórmula es  $H(CHB_{11}Cl_{11})$ , es un ácido un millón de veces más fuerte que el ácido sulfúrico cien por cien. Es capaz de protonar el fullereno  $C_{60}$  sin descomponerlo, por lo que es útil en nanotecnología. El motivo de su alta acidez es que el anión carborano  $CHB_{11}Cl_{11}^-$  es muy estable y puede agregarse un sustituyente electronegativo (cloruros o haluros). En Química de coordinación, los carboranos se usan como "cemento" de diversos ligandos.
- Ácido fluorosulfúrico  $FSO_3H$ . Tiene  $pK_a = -6.4$ . Es un superácido que tiene la propiedad de ser uno de los ácidos más fuertes disponible comercialmente.
- Ácido clorosulfúrico  $HSO_3Cl$ , también llamado ácido clorosulfónico.
- Ácido triflico  $CF_3SO_3H$ . Tiene  $pK_a = -5.9$ . Es el ácido trifluorometanosulfónico. También conocido como TFMS, TFSA, HOTf o TfOH, es un ácido sulfónico con fórmula química  $CF_3SO_3H$  ampliamente usado como catalizador para reacciones de esterificación.

Finalmente, me gustaría hablar de 4 ácidos exóticos muy interesantes y peculiares.

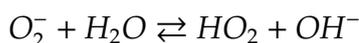
- **Ácido cloroáurico**,  $HAuCl_4$ . Juega un papel importante en tecnología e industria como purificador del oro, mediante las reacciones



- **Agua regia**. Es una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico en proporción  $1HNO_3$  y  $3HCl$  que es capaz de disolver a los metales nobles como oro, plata y platino (aunque el titanio, el iridio, el tántalo, el osmio, el rodio y algún otro elemento resisten su acción ácida. El nombre deriva del latín aqua regia (“agua real”) y también se le conoce como ácido nitrohidroclórico o nitroclorhídrico, siendo su fórmula un clúster  $3HCl + HNO_3$ . Sus reacciones más importantes son



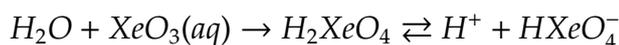
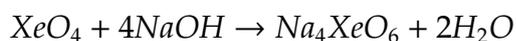
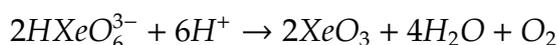
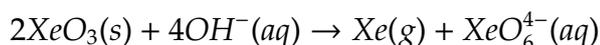
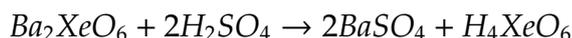
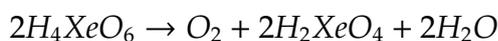
- **Radical hidroperoxilo, hidroperoxilo o superóxido de hidrógeno**. Es un compuesto de la familia de los superóxidos, de fórmula  $HO_2$ . Su reacción de equilibrio



es importante en Biología y en Física atmosférica. En Biología, juega un papel importante en la peroxidación de lípidos, y en Física atmosférica tiene un rol vital como destructor de ozono en la estratosfera, aunque es un compuesto metaestable y con radicales (electrones solitarios) libres, tiene un  $pK_a = 4.88$ .

- **Ácido perxénico**. El ión perxenato  $XeO_6^{4-}$  forma el ácido (superácido) perxénico, con estado de oxidación (8+). El xenón es, junto al rutenio, el hassio, el iridio, el plutonio y posiblemente el curio y el aún sin nombrar elemento 118 (E118, ununoctium/ununoctio) uno de los pocos elementos con estado de oxidación superior a (7+). La Química del xenón, a diferencia de la del resto de gases nobles, es mucho más

amplia que la de éstos. Así, aparte de las reacciones para el ácido perxénico y perxenatos

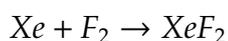
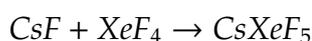
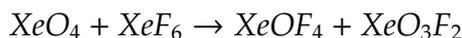
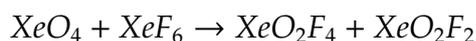


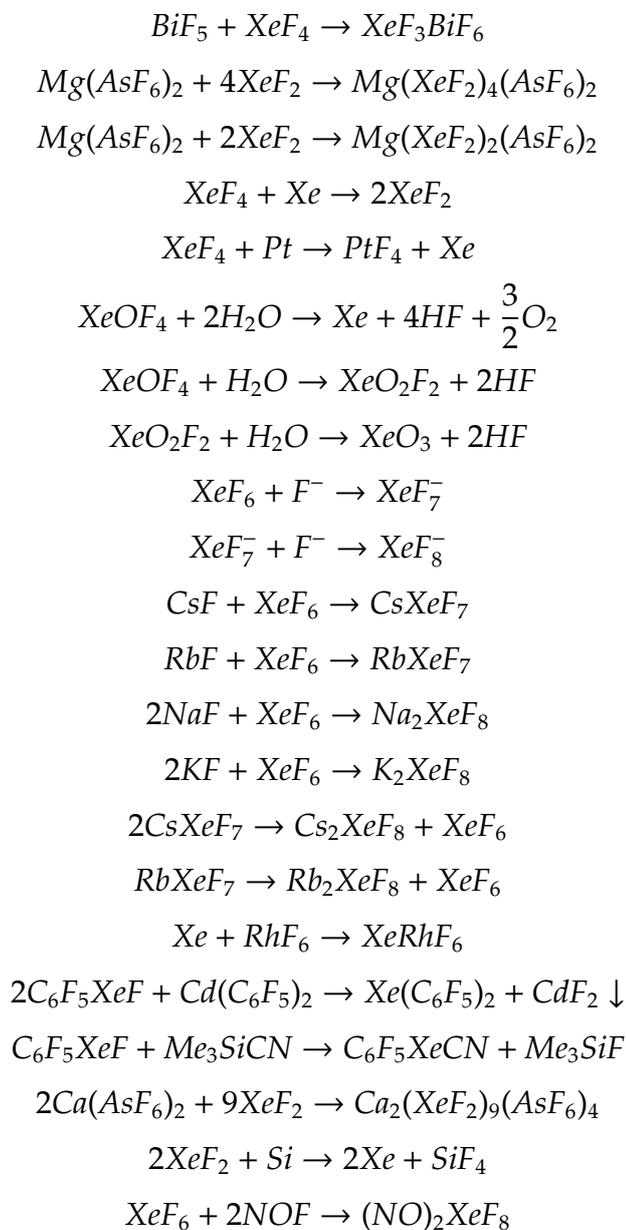
bastante peculiar y “explosiva” (Kabooommmmm!!!!). Incluso hay aspectos que están aún siendo investigados. Por ejemplo, el dióxido de xenón  $XeO_2$  era un compuesto teórico hasta que ha sido sintetizado en el año 2011 tras intensas investigaciones.

El ácido perxénico se piensa que tiene  $pH < 0$ , y se disocia rápidamente protonando el agua. El perxenato de sodio,  $Na_4SO_6$  se usa en particular para separar americio del curio en Química nuclear. El catión  $XeH^+$  se llama xenonio (xenonium) y el xenón da lugar también a diversos complejos, como el pentafluoruro platinato de fluoroxenonio  $XeFPtF_5$ . Los óxidos del xenón son bastante reactivos y explosivos, en particular la siguiente reacción proporciona una violenta explosión

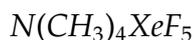


También destacan las siguientes reacciones del xenón





y donde en esta última reacción el producto se denomina octafluoroxenato (VI) de nitrosonio. Existen además complejos orgánicos y organometálicos de coordinación del xenón como el pentafluoroxenato de tetrametilamonio

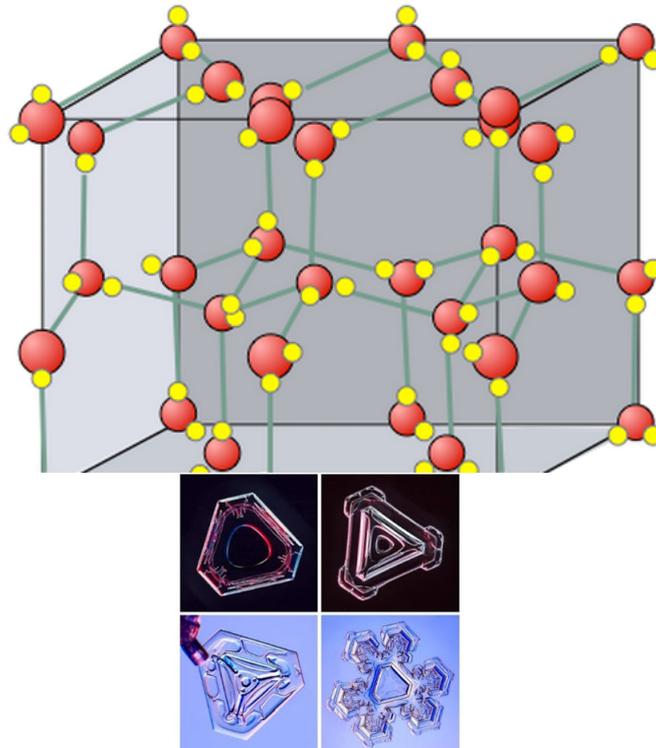


El xenón se usa en industria (iluminación, láseres, explosivos,...), medicina (espectroscopía, resonancia magnética nuclear, anestesia,...),

física de partículas (al ser gas denso, se usa en detectores de materia oscura y partículas WIMP o WISP,...), se pretende usarlo para los motores de propulsión iónica (por su baja energía de ionización y su capacidad de ser líquido a temperatura ambiente a alta presión) y en los últimos tiempos también se usa para ampliar el rendimiento deportivo (por “doping” o dopaje). Inhalar una mezcla de xenón y oxígeno activa la producción del factor de transcripción *HIF-1- $\alpha$* , lo que conduce a una producción aumentada de eritropoyetina. Esta hormona se sabe que aumenta la producción de células de tipo glóbulos rojos y así se aumenta el rendimiento de los atletas (de forma ilegal y artificial).

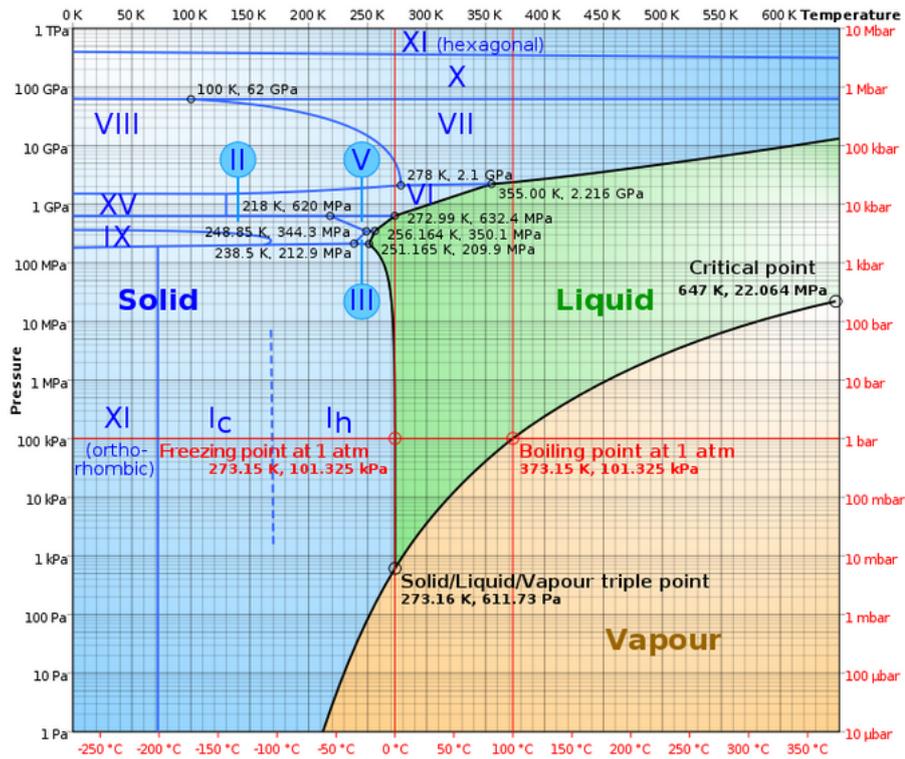
## 2.16. El agua, el hielo y sus propiedades exóticas

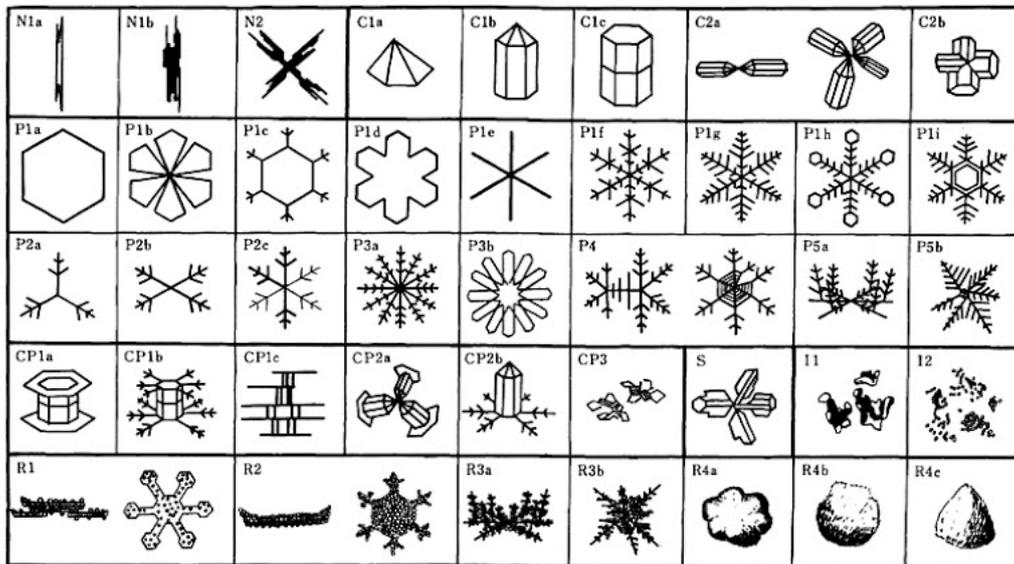
El agua es una sustancia esencial para la vida como la conocemos en la Tierra, pero químicamente posee numerosas peculiaridades y propiedades sorprendentes (y anomalías curiosas). Por ejemplo, el agua tiene 16 formas de hielo y geometrías de cristal. La más común en la Tierra es el cristal hexagonal o hielo I:



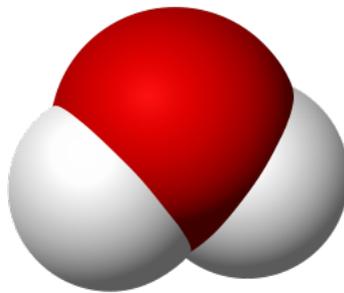


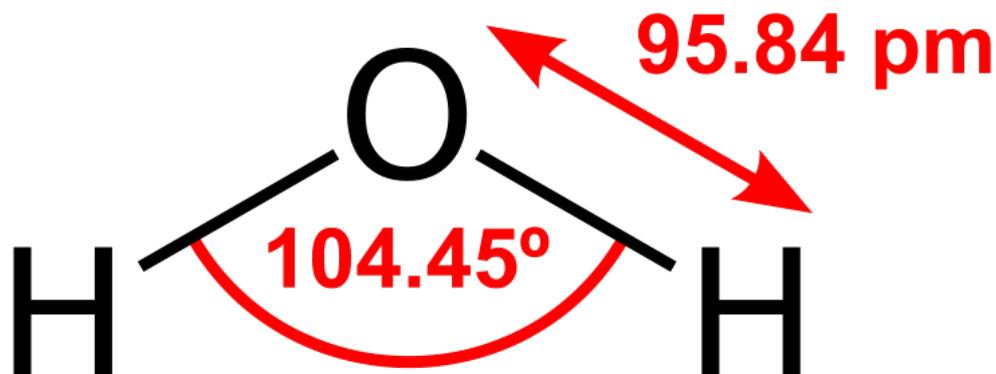
Las diferentes fases de hielo quedan resumidas en las siguientes tablas



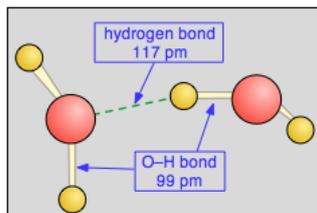


Este último cuadro se debe a Nakaya. El agua líquida es incluso más complicada que estudiar la propia estructura del hielo (agua sólida). El agua es una disposición de átomos de hidrógeno y oxígeno del siguiente tipo (geometría molecular  $AX_2E_2$ ):



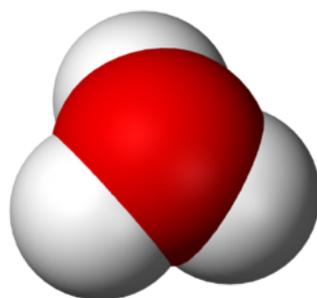


Como sabemos, los hidrógenos están fuertemente enlazados con el oxígeno mediante enlaces por puente de hidrógeno:

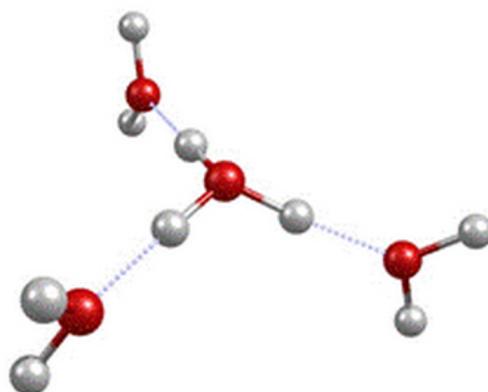


De media 555 millones de moléculas de agua son necesarias para que una se separe en hidróxido  $OH^-$  y un protón (hidrón es el nuevo nombre del  $H^+$ , ión hidrógeno) o en hidroxonio  $H_3O^+$  (también llamado hidronio, oxidanio, oxonio por abuso de lenguaje-el oxonio en realidad es un átomo de oxígeno rodeado de tres ligandos, o trihidrurooxígeno(1+)/aquahidrógeno(1+)). El agua pura en condiciones estándar tiene pH igual a 7. Pero por definición, pH igual a 7 significa que hay  $10^{-7}$  moles de hidrón. Como hay 55.5 moles de agua en cada litro (al menos en condiciones estándar de presión y temperatura concretas, porque la densidad del agua es variable en función de éstas). Cuando el agua tiene densidad de 1kg/L (esto es cierto a temperaturas suficientemente bajas como cero grados centígrados, 273K) este cálculo es correcto. Cuando el agua se calienta, el pH del agua disminuye, porque hay más hidrones  $H^+$  sueltos alrededor. En particular, a  $100^\circ C = 373K$ , el pH del agua cae hasta 6.14. Es decir, a 25 grados centígrados, hay  $10^{-7}$  moles de hidrones  $H^+$  por cada litro de agua, mientras que a 100 grados centígrados tenemos  $10^{-6.14} = 7.24 \cdot 10^{-7}$ . La densidad del agua cambia con la temperatura, de forma que a  $25^\circ C$  la densidad del agua vale 0.997047 kilogramos por litro, mientras que a  $100^\circ C$ , antes de vaporizarse,

es 0.958366kg/L. Un mol de agua son 18.02 gramos, por lo que hay 55.49 moles de agua por cada kilogramo de agua. Entonces, a 25° hay 55.33 moles de agua por litro, pero a 100 grados celsius hay de hecho 53.18 por el efecto de la densidad. Por lo tanto, a 25 grados celsius, hay  $10^{-7}$  moles de hidrones por litro de agua, que son  $55 \cdot 10^7$  moléculas por cada hidrón. Esto son 553 millones de moléculas de agua por hidrón. Pero a 100 grados celsius la cuenta cambia también, y como hay  $7.24 \cdot 10^{-7}$  moles de hidrones por litro de agua, eso proporciona 73.4 millones de moléculas de agua por cada hidrón. Para acabar de “exorcizar” esta obsesión con las moléculas de agua, calculemos también a cero grados celsius. A cero grados celsius, el pH es de hecho no 7 sino 7.47, así que hay  $10^{-7.47} = 3.39 \cdot 10^{-8}$  moles de hidrones  $H^+$  por cada litro de agua. En esas condiciones, como la densidad vale 0.999842 kilogramos por litro, hay 55.49 moles de agua por litro. Estos moles son  $55.49 / (3.39 \cdot 10^{-8})$  moléculas de agua por cada hidrón. Y eso da 1640 millones de moléculas de agua por hidrón. Por tanto, el número de moléculas de agua por cada hidrón varía mucho con la temperatura. En síntesis, por cada 555 millones de moléculas de agua en condiciones estándar, hay un solo hidrón. Los ácidos tienen muchos más. Por ejemplo, puede probarse que el zumo de limón tiene un hidrón por cada 8800 moléculas. Cuando un protón se introduce en agua, en solitario, él atrae o se solvata en una molécula de agua formando lo que antes se llamaba hidronio, y ahora llamamos oxonio/oxidanio  $H_3O^+$  o  $(OH_3)^+$ . El hidronio tiene el siguiente aspecto:

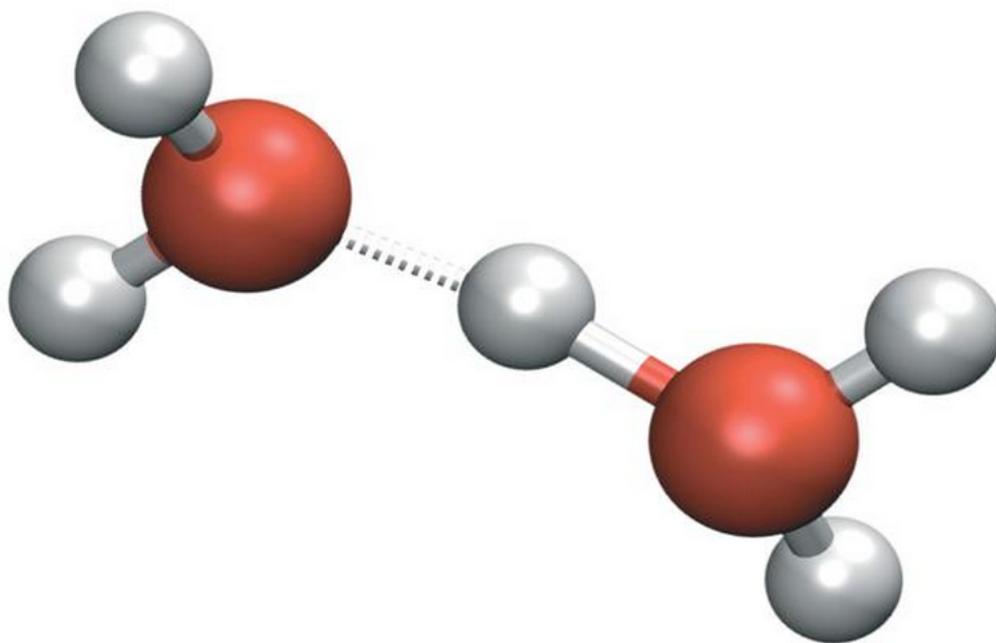


El oxidanio está positivamente cargado, así que puede atraer electrones de otras moléculas de agua y producir agregados moleculares (“clústers”) de agua. Algo diferente ocurre si observamos oxidanio en una molécula de agua rodeada por 3 moléculas de agua en forma simétrica:



A esto se le llama catión Eigen, que tiene fórmula  $(H_5O_4)^+$ , que podemos entender como  $H_3O^+ + 3H_2O$ . El nombre de catión Eigen se debe al químico (y premio Nobel) Manfred Eigen.

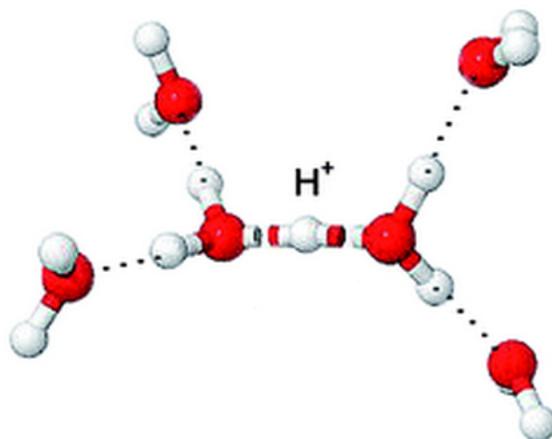
El oxígeno puede también formar un catión Zundel de fórmula  $(H_5O_2)^+$ , que es  $H_3O^+ + H_2O$ :



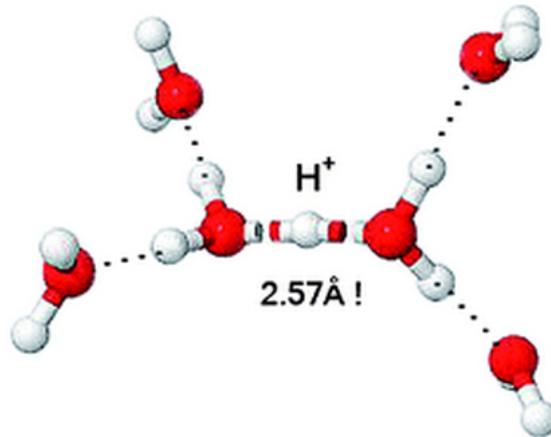
El nombre se debe a Georg Zundel, un experto alemán en enlaces de hidrógeno. El hidrón del medio del catión Zundel parece más fuertemente

unido o ligado al agua a la derecha que a la izquierda, pero debería ser completamente simétrico, al menos desde la teoría del catión que Zundel propuso.

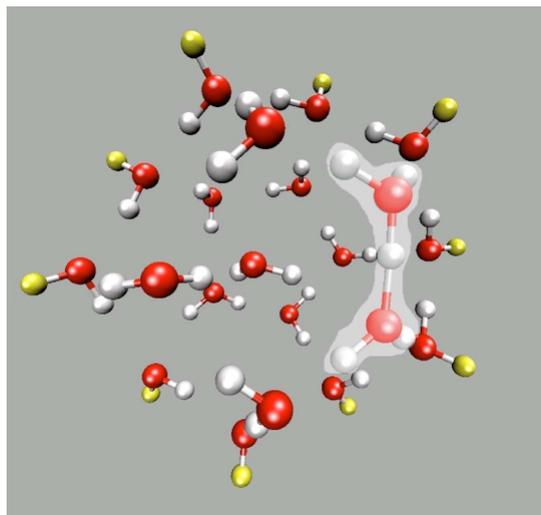
Sin embargo, los cationes Eigen y Zundel están positivamente cargados, así que siguen atrayendo a más moléculas de agua, cada vez más grandes. Hoy día, los químicos están estudiando estos cationes y agregados del agua mediante simulaciones computacionales. En 2010, Evgenii Stoyanov, Irina Stoyanova y Christopher Reed usaron la espectroscopía infrarroja para probar que un protón solitario se une frecuentemente a 6 moléculas de agua, formando un catión aún más grande que el de Eigen o Zundel,  $H^+(H_2O)_6$ , o  $(H_{13}O_6)^+$ , es decir  $H^+ + 6H_2O$ . La imagen de este nuevo catión es como sigue



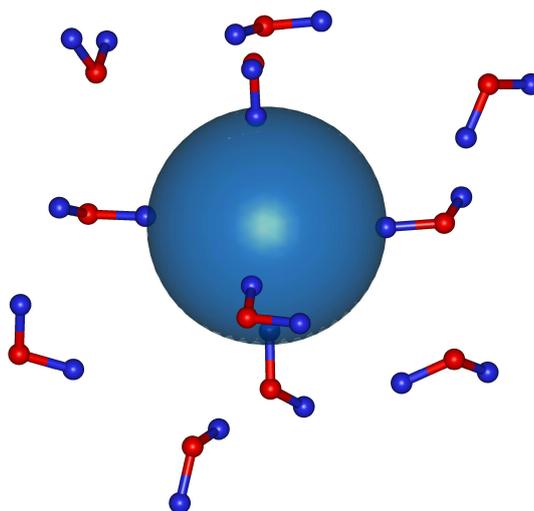
Y estas formas pueden comprenderse también como un agregado del hidrógeno al catión Zundel. Incluso, es posible encontrar estructuras de agua más grandes



De hecho, la mecánica cuántica dice que no podemos ver la posición del protón precisamente, sino solamente su nube de probabilidad. Sin embargo, Stoyanov y su grupo probaron que la distancia media entre átomos de oxígenos en su agregado molecular era de 2.57 angstroms. Este resultado es, como hemos dicho anteriormente, algo reciente y rodeado de cierta controversia. Hay alguna evidencia, de que 20 es una suerte de número mágico para agregados moleculares de agua. De alguna forma, un protón o hidrón “es más feliz” rodeado de 20 moléculas de agua, formando  $H^+(H_2O)_{20}$ . Una posibilidad es que el protón sea rodeado por una prisión de 20 moléculas de agua en un forma tipo dodecaedro. Sin embargo, los científicos en 2005 llegaron a una forma totalmente diferente, como la siguiente



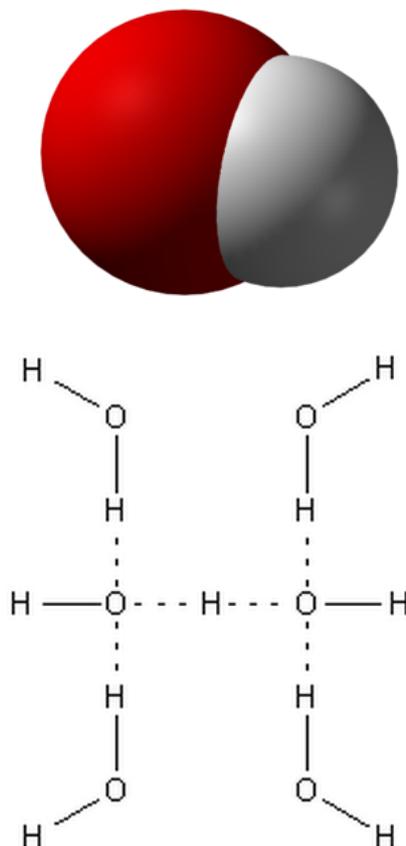
Pero no parece ser simétrico: hay un catión Zundel a la derecha y 20 moléculas de agua algo “caóticas”. Las simulaciones computacionales serán las que finalmente decidirán la forma última que tienen en realidad los agregados moleculares de agua e hidrones. Conocemos las leyes a escala atómica y molecular solamente desde hace unos 80 años, y realizar una simulación de estas leyes en las computadoras actuales no es del todo sencillo (tal vez lo sea más con los ordenadores cuánticos futuros si algún día construimos uno). Otro trabajo reciente sobre este maravilloso tema de la geometría de los iones de agua con hidrones es de Kieron Taylor, que simuló agua para su tesis doctoral, y escribió la siguiente frase: “(...)Es una sustancia más complicada de simular en escalas de tiempo útiles. Incluyendo el intercambio del protón o incluso multipolos flexibles requiere un inmenso poder computacional(...)”.



Sería muy interesante si la complejidad computacional del agua fuera más alta, en un sentido preciso, que la de otros líquidos. Es rara en otras formas: toma mucha energía calentar agua, se expande cuando se congela, sus moléculas tienen un elevado momento dipolar y otras cuantas anomalías y propiedades especiales (debida también a los 2 pares de electrones solitarios no enlazantes).

En agua pesada, el hidrón puede ser otra cosa además de un solo protón. Podría ser un deuterón (protón y neutrón ligados), o hasta un tritón (un protón y dos neutrones). Por esta razón, los químicos llaman al hidrón simplemente protón, a pesar de que lo pedante y estrictamente correcto es llamarlo hidrón o ión hidrógeno, que cubre realmente todas las

posibilidades. También podemos centrarnos en el anión hidróxido  $\text{OH}^-$ , que también atrae otras moléculas de agua, y forma agregados como iones bihidróxido en forma de cadena como la siguiente

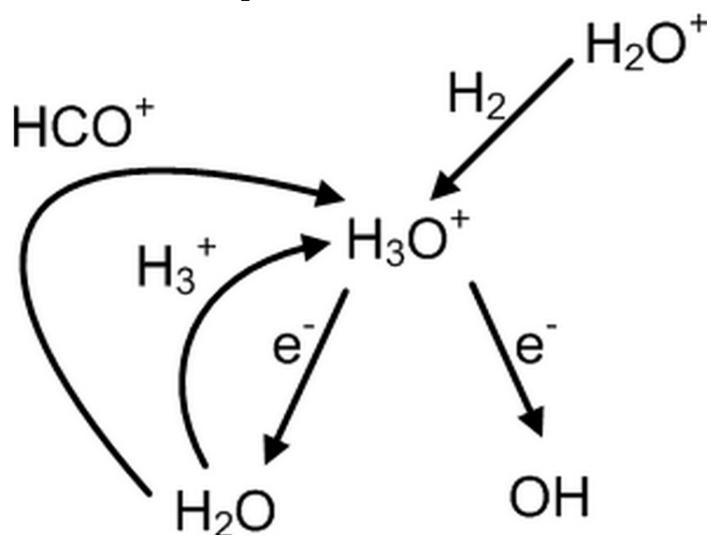


La fórmula química de este último es  $\text{H}-\text{O}-\text{H}-\text{O}-\text{H}$ , o bien  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ . Todo esto es realmente muy bonito, pero aún no comprendemos totalmente la dinámica mecanocuántica del agua(!). Para más información, podemos leer los siguientes artículos científicos:

(1) Evgenii S. Stoyanov, Irina V. Stoyanova, Christopher A. Reed, The unique nature of  $\text{H}^+$  in water, *Chemical Science* 2 (2011), 462–472.

(2) Srinivasan S. Iyengar, Matt K. Petersen, Tyler J. F. Day, Christian J. Burnham, Virginia E. Teige and Gregory A. Voth, The properties of ion-water clusters. I. The protonated 21-water cluster, *J. Chem. Phys.* 123 (2005), 084309.

Finalmente, habría que mencionar que el ión oxidanio no sólo se encuentra en el agua, o en las capas altas de la atmósfera. Se ha encontrado también en el espacio exterior, en particular hay observaciones de oxidanio en regiones de Sagitario B2, Orion OMC-1, Orion BN-IRc2, Orion KL y el cometa Hale-Bopp. El oxidanio, pues, se ha encontrado en el medio interestelar, en las nubes moleculares, o en las colas de origen plasmático de los cometas. La comprensión de los mecanismos de formación del oxidanio en el medio interestelar y más generalmente en el espacio exterior, es un tema importante en la Astroquímica. La siguiente tabla y dibujo muestra los mecanismos de producción del oxidanio en el medio interestelar



Reaction	Type	Relative rate ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) at 10 K	Relative rate ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) at 50 K
$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}$	Formation	$2.97 \times 10^{-22}$	$2.97 \times 10^{-22}$
$\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_3\text{O}^+$	Formation	$4.52 \times 10^{-23}$	$4.52 \times 10^{-23}$
$\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2$	Formation	$3.75 \times 10^{-23}$	$3.75 \times 10^{-23}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{H}$	Destruction	$2.27 \times 10^{-22}$	$1.02 \times 10^{-22}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	Destruction	$9.52 \times 10^{-23}$	$4.26 \times 10^{-23}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	Destruction	$5.31 \times 10^{-23}$	$2.37 \times 10^{-23}$

## 2.17. Logaritmos y potencias: propiedades esenciales

Los logaritmos y las potencias son propiedades importantes en el tema de equilibrio y en ácido-base (también en REDOX pueden ser útiles). Esta sección presenta un resumen de las propiedades más importantes de los logaritmos y potencias:

- **Potencias.**

$$x^n x^m = x^{n+m}$$

$$x^0 = 1$$

$$x^{-n} = \frac{1}{x^n}$$

$$x^{1/n} = \sqrt[n]{x}$$

$$(x^m)^n = x^{mn}$$

- **Logaritmos.**

$$\log_b(x) = \frac{\log_a(x)}{\log_a(b)}$$

$$\log_b(xy) = \log_b(x) + \log_b(y)$$

$$\log_b(x^n) = n \log_b(x)$$

$$\log_b\left(\frac{x}{y}\right) = \log_b(x) - \log_b(y)$$

$$\log_{10} x = \log x$$

$$\log_e x = \ln x = L(x)$$

$$\log_b b = 1$$

$$\log_b 1 = 0$$

$$\log_b 0^+ = -\infty$$

$$y = \log_b(x) \longleftrightarrow b^y = x$$

$$\text{Dom}(f(x) = \log_b(x)) = (0, \infty) \quad b \neq 0$$

$$\text{Dom}(f(x) = x^n) = \mathbb{R}$$

## 2.18. Ejercicios resueltos

Ejercicio 1. Calcular la concentración de iones hidronio u oxonio que se producen al disolver 0.4 g de HCl en agua, hasta un volumen final de 100mL. Solución:  $x=0.11M$

Ejercicio 2. Calcular la concentración de ión hipoclorito e ión hidronio de una disolución de ácido hipocloroso 0.05M. Usar  $k_a(HClO) = 1.1 \cdot 10^{-8}$ . Solución:  $x = 2.34 \cdot 10^{-5}$

Ejercicio 3. La concentración de oxonio en un zumo de limón es  $3.5 \cdot 10^{-4}$ . Suponiendo que el ácido del zumo de limón se comporta como un ácido monoprótico (HA) con constante  $k_a = 7.4 \cdot 10^{-4}$ , calcula la concentración de ácido HA sin disociar en la disolución. Solución:  $1.65 \cdot 10^{-4}$ .

Ejercicio 4. Calcula la concentración de iones  $H_3O^+$  e iones  $OH^-$  en una disolución 0.1M de ácido nítrico.

Ejercicio 5. Escribir los equilibrios de ionización en agua para el ácido fluorhídrico y de su base conjugada, el anión fluoruro. Determina las expresiones de  $k_a$  para el ácido y de  $k_b$  para la base conjugada.

Ejercicio 6. Hallar el pH de una disolución 0.1M de NaOH. Si a 50mL de esta disolución se le agrega agua hasta que su volumen es 10 veces mayor, calcula el pH final en estas nuevas condiciones. Solución: pH(inicial)=13, pH(final)=12.

Ejercicio 7. En una disolución, la concentración de iones hidronio es  $4.0 \cdot 10^{-5} mol/L$ . Calcula: a) pH. b) pOH. c) Concentración de iones hidróxido. Solución: a) 4.4. b) 9.6. c)  $2.5 \cdot 10^{-10}$ .

Ejercicio 8. Calcular el valor del pH de una disolución 0.3M de ácido hipocloroso. Dato:  $k_a = 3.7 \cdot 10^{-8}$ . Solución: 3.98.

Ejercicio 9. Calcular el pH de una disolución 0.02M de ácido fluorhídrico. Dato:  $k_a = 7.1 \cdot 10^{-4}$ . Solución: 2.47

Ejercicio 10. Calcular el grado de disociación y el pH de una disolución de ácido acético 0.05M. Dato:  $k_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$ . Solución:  $\alpha = 0.019$ , pH=3.02

Ejercicio 11. Predecir el tipo de pH de una disolución acuosa de cianuro

de potasio. Dato:  $k_a = 4.9 \cdot 10^{-10}$ .

Ejercicio 12. Escribe la reacción de neutralización de las siguientes disoluciones, calculando el pH de la disolución final resultante: a) 125mL de HC 0.2M, con 300mL de NaOH 0.1M. b) 125mL de HCl 0.3M, con 200 mL de NaOH 0.15M. Solución: a) pH=12.07, b) pH=1.64

Ejercicio 13. El ácido sulfúrico reacciona con KOH para dar sulfato de potasio y agua. A) Escribir la reacción de neutralización, indicando la valencia o protones cedidos/absorbidos por cada reactivo. B) Escribir, en términos de moles, la ecuación que caracteriza el punto de equivalencia de la neutralización. Solución: A) 2 y 1. B)  $2xN(H_2SO_4)=N(KOH)$ .

Ejercicio 14. Calcular la riqueza de sosa comercial (NaOH impura) si 30 g de la misma necesitan 50 mL de  $H_2SO_4$  3M para su neutralización total. Solución: 40 %.

Ejercicio 15. Calcula la concentración molar de una disolución de  $Ba(OH)_2$  sabiendo que 15 mL de la misma se neutralizan hasta el punto de equivalencia con 35 mL de HCl 0.2M.

### 3. ¿Qué hay que saberse?

- Teorías fundamentales de los ácidos y bases: teoría de los electrolitos de Arrhenius, teoría de Brønsted-Lowry.
- Definiciones de ácido y base según Arrhenius y según Brønsted-Lowry. Interpretación de las reacciones ácido-base como reacciones de transferencia de protones.
- Definición de grado de ionización de un ácido. Cálculos de grados de ionizaciones de ácidos y bases. Ley de dilución de Ostwald para ácidos y bases monopróticos.
- Definición y concepto de producto iónico del agua. Constante de autoionización del agua a 298K y 1 atm. Noción de pH y pOH.
- Hidrólisis: definición y determinación cualitativa de la hidrólisis de disoluciones salinas.
- Concepto de disolución reguladora.
- Valoraciones, volumetrías e indicadores: definiciones y aplicaciones sencillas.
- Teoría de Lewis de ácidos y bases (nociones elementales sin entrar en detalles).
- Reacciones de neutralización: idea y cálculos estequiométricos.
- Concepto de sustancia anfótera. Lista de ácidos y bases fuertes.
- Relación de  $k_a$ ,  $k_b$  con  $k_w$ .

## 4. Formulario

- Grado de disociación de un ácido o base

$$P.I.(\%) = \frac{\text{Conc.ácido en equilibrio}}{\text{Conc.Inicial de ácido}} \cdot 100$$

$$G.I. = \alpha = \frac{\text{Conc.ácido ionizado en equilibrio}}{\text{Conc.Inicial de ácido}}$$

$$G.D. = \alpha = \frac{\text{Conc.ácido disociado en equilibrio}}{\text{Conc.Inicial de ácido}}$$

- Constantes  $k_a$  y  $k_b$

$$k_c(\text{ácido}) \equiv k_a = \frac{[A^-(aq)][H_3O^+(aq)]}{[HA]}$$

$$k_c(\text{base}) \equiv k_b = \frac{[BH^+(aq)][OH^-(aq)]}{[B]}$$

- Producto iónico del agua

$$k_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

- Ley de dilución de Ostwald:

$$k_a = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

- Relación  $k_a, k_b, k_w$ :

$$k_a k_b = k_w = 10^{-14}$$

- Relación pH y pOH:

$$pH + pOH = 14 = pk_w$$

- Volumetrías y valoraciones:

$$n_a \cdot n(p^+)_{cedidos} = n_b \cdot n(p^+)_{captados}$$

$$V_a M_a \cdot n(H^+)_{cedidos} = V_b M_b \cdot n(H^+)_{captados}$$

- Disoluciones reguladoras:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]}$$

$$pH = 14 - pK_b + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Sal}]}$$

- Autoionización del agua (reacción):

