

Ácido-base: teoría y fórmulas útiles(II)

JFGH

Multiverse of Madness

Resumen

Resumen con L^AT_EX en español de algunas fórmulas y deducciones del tema de ácido-base(II).

1. Cologaritos

Se define el cologarito como

$$\text{colog}_b(x) = -\log_b(x) = pX$$

donde en el último signo igual hemos puesto la notación usada en la Química. Valores comunes del cologarito en Química:

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

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

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

$$pK_w = -\log K_w = 14$$

2. Ácidos y bases: ecuación Henderson-Hasselbalch

2.1. Ácidos

Un ácido es una sustancia que cede protones (Brønsted-Lowry) o que acepta electrones/carga negativa (Lewis, Usanovich). Para la reacción



en el equilibrio, con $x = c\alpha$, α es el grado de disociación (o ionización) del ácido, se tiene que

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

de donde tomando logaritmos se llega a la ecuación denominada de Henderson-Hasselbalch

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

$$-\log K_a = pK_a = -\log [H^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

y por ende

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

que es la expresión usual de la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch

Para un sistema ácido-base, se tiene la relación entre el pH, pK_a y la concentración de ácido/base conjugados como sigue:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

Esta ecuación es muy útil, porque me permite calcular directamente el pH conocidas las concentraciones de ácido HA y base A^- , conjugada. Si $[HA] = c - x = c(1 - \alpha)$, y $[A^-] = c\alpha$, sustituyendo nos queda

Ecuación Henderson-Hasselbalch con α y c

$$pH = pK_a + \log \frac{x}{c - x} = pK_a + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Esta relación vale para cualquiera α . Si $\alpha \ll 1$ ($\alpha \approx 0$), entonces el grado de ionización se puede calcular a partir del pH y el pK_a (ácido débil) de la forma

$$\alpha_w = 10^{pH - pK_a}$$

Si el ácido no es débil, sin embargo, también podemos calcular el grado de ionización del ácido a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbalch simplemente despejando

$$\alpha = \frac{10^{pH - pK_a}}{1 + 10^{pH - pK_a}} = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}}$$

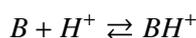
Se considera a un ácido débil si el grado de ionización es menor de un 5 % (algunos autores prefieren el criterio del 1 % para decir que la disociación es débil). Expresando K_a en términos de c , α , x se llega a la ley de dilución de Ostwald

$$K_a = \frac{x^2}{c - x} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

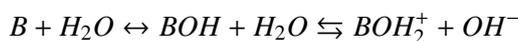
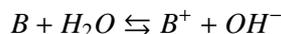
donde $[H^+] = c\alpha$.

2.2. Bases

Una base es una sustancia que acepta protones (Brønsted-Lowry), cede hidróxidos OH^- , o que cede electrones/carga negativa (Lewis, Usanovich) o bien acepta cargas positivas (Lewis, Usanovich). Para la reacción



o equivalentemente



En el equilibrio, con $x = c\alpha$, α es el grado de disociación (o ionización) de la base, se tiene que

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

de donde tomando logaritmos se llega a la ecuación denominada de Henderson-Hasselbalch (para bases ahora)

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

$$-\log K_b = pK_b = -\log [OH^-] - \log \frac{[BH^+]}{[B]} = pOH - \log \frac{[B^+]}{[BOH]}$$

y por ende

$$pOH = pK_b + \log \frac{[B^+]}{[BOH]}$$

que es la expresión usual de la ecuación de Henderson-Hasselbalch para bases.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch para bases

Para un sistema ácido-base, se tiene la relación entre el pOH, pK_b y la concentración de ácido/base conjugados como sigue:

$$pH = pK_b + \log \frac{[B^+]}{[BOH]} = pK_a + \log \frac{C_a}{C_b}$$

Esta ecuación es muy útil, porque me permite calcular directamente el pH conocidas las concentraciones de base BOH y ácido B^+ , conjugado. Si $[BOH] = c - x = c(1 - \alpha)$, y $[B^+] = c\alpha$, sustituyendo nos queda

Ecuación Henderson-Hasselbalch con α y c

$$pOH = pK_b + \log \frac{x}{c - x} = pK_b + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Esta relación vale para cualquiera α . Si $\alpha \ll 1$ ($\alpha \simeq 0$), entonces el grado de ionización se puede calcular a partir del pOH y el pK_a (ácido débil) de la forma

$$\alpha_w = 10^{pOH - pK_b}$$

Si la base no es débil, sin embargo, también podemos calcular el grado de ionización de la base a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbalch simplemente despejando

$$\alpha = \frac{10^{pOH - pK_b}}{1 + 10^{pOH - pK_b}} = \frac{1}{1 + 10^{pK_b - pOH}}$$

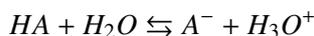
Se considera a una base débil si el grado de ionización es menor de un 5 % (algunos autores prefieren el criterio del 1 % para decir que la disociación es débil). Expresando K_a en términos de c , α , x se llega a la ley de dilución de Ostwald

$$K_b = \frac{x^2}{c - x} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

donde $[OH^-] = c\alpha$.

3. Ácidos totalmente disociados: pH/pOH

Para un ácido monoprótico muy fuerte, totalmente disociado, se tiene que



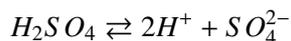
y

$$[A^-] = [H_3O^+] = c_a$$

Por tanto, para un ácido totalmente disociado en disolución acuosa el pH es

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

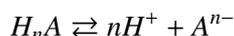
donde c_a es la concentración de ácido. Para ácidos muy fuertes polipróticos, caso de existir, como el H_2SO_4 , el equilibrio es



Y entonces

$$pH = -\log 2 [H^+] = -\log 2c_a$$

Entonces, si tenemos un ácido fuerte poliprótico general H_nA , el equilibrio dará



y por el mismo razonamiento anterior

$$pH = -\log nc_a$$

En síntesis, para un ácido poliprótico fuerte totalmente disociado, el pH resulta ser igual a

pH de ácido totalmente disociado poliprótico

$$pH = -\log nc_a$$

4. Bases totalmente disociadas: pOH/pH

Para una base monohidroxida muy fuerte, totalmente disociada, se tiene que



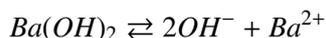
y

$$[BH^+] = [OH^-] = c_b$$

Por tanto, para una base totalmente disociada en disolución acuosa el pOH es

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

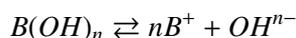
donde c_b es la concentración de base. Para bases muy fuertes polihidroxidas (polibases), caso de existir, como el $Ba(OH)_2$, el equilibrio es



Y entonces

$$pOH = -\log 2 [OH^-] = -\log 2c_b$$

Entonces, si tenemos una base fuerte general $B(OH)_n$, el equilibrio dará



y por el mismo razonamiento anterior

$$pOH = -\log nc_b$$

En síntesis, para una base muy fuerte totalmente disociada, el pOH resulta ser igual a

pOH de base totalmente disociado poliprótico

$$pOH = -\log nc_b$$

5. Ácido débil: pH/pOH

Para ácidos débiles, del planetamiento general que da lugar mediante el equilibrio:



$$c \tag{2}$$

$$-x \qquad \qquad \qquad x \quad x \tag{3}$$

$$c - x \qquad \qquad \qquad x \quad x \tag{4}$$

a la ley de dilución de Ostwald

$$K_a = \frac{x^2}{c - x} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

se obtiene un pH fácilmente como

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log(c\alpha)$$

$$c\alpha = \sqrt{c_b K_a}$$

por lo que la concentración de hidróxidos que da el pOH (y luego el pH) será igual a

pOH de base débil

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log \sqrt{c_b K_b} = -\log(c\alpha) \leftrightarrow pH = \frac{pK_b - \log C_b}{2} = \frac{pK_b + pC_b}{2}$$

Como $pH + pOH = pk_w = 14$, y $pK_a + pK_b = pk_w = 14$, i.e., $pK_b = 14 - pK_a$, se puede reescribir el pH de la anterior en la forma

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{pK_b + pC_b}{2} = 7 - \frac{pK_a - pC_b}{2} = 7 + \frac{pC_b - pK_a}{2}$$

Nota: Si la aproximación $\alpha \ll 1$ no vale, entonces hay que resolver la ecuación cuadrática para hallar α y luego $c\alpha$, que da la concentración de protones. El resultado es que la ecuación

$$c\alpha^2 + k_b\alpha - k_b = c\alpha^2 - k_b(1 - \alpha) = 0 \leftrightarrow \alpha^2 + \frac{K_b}{c}\alpha - \frac{K_b}{c} = 0$$

tiene como solución positiva

$$\alpha = \frac{-(K_b/c) + \sqrt{(K_b/c)^2 + 4(1)(K_b/c)}}{2} = -\frac{K_b}{2c} + \sqrt{\left(\frac{K_b}{2c}\right)^2 + \frac{K_b}{c}}$$

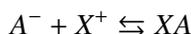
y por tanto

$$[OH^-] = c\alpha = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_b}{2}\right)^2 + K_b c}$$

Si $-K_b(1 - \alpha) \approx -K_b$, se tiene que cumplir que $(K_b/2)^2 \ll K_b c$, lo cual se cumple para $K_b \ll 4c$, esto es, $K_b/4 \ll c \ll 1$.

7. Ácidos muy débiles (no entra en exámenes/EBAU)

El caso general del pH para ácidos muy débiles, en el sentido de que $[H^+] \cong [H_3O^+] \approx 10^{-7} \cong [OH^-]$, los equilibrios acuosos



con $K_w = [H_3O^+][OH^-]$, $C_b = [X^+]$, $[X^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$, y $C_a + C_b = [A^-] + [HA]$. Entonces, como $[H^+] = [A^-] + [OH^-] - C_b$, luego

$$C_a + C_b = C_a + [A^-] - [H^+] + [OH^-] = [A^-] + [HA]$$

de donde

$$[HA] = C_a - [H^+] + [OH^-]$$

$$[A^-] = C_b - [OH^-] + [H^+]$$

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

y así

$$[H^+] = \frac{K_a [HA]}{[A^-]} = K_a \frac{C_a + C_b - [A^-]}{[H^+] + C_b - [OH^-]} = K_a \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{C_b + [H^+] - [OH^-]}$$

Por lo tanto, la concentración de protones que da el pH es ahora una fórmula complicada

pH de ácidos muy débiles

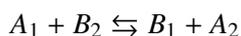
La expresión

$$pH = -\log [H^+] = pK_a + p\left(\frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{C_b + [H^+] - [OH^-]}\right)$$

es la fórmula más general para sistemas ácido-base muy débiles.

8. Dos sistemas ácido-base: ecuación Henderson-Hasselbalch y buffers

En las reacciones de neutralización, se tienen en general dos sistemas ácido-base, o incluso en una simple reacción ácido-base, hay dos pares ácido-base conjugados (según la teoría de Brønsted-Lowry). Entonces, escribimos



La ecuación de Henderson-Hasselbalch es la ecuación que permite calcular el pH de una disolución reguladora o *buffer* (tampón). De los análisis de las secciones anteriores, se deduce para un par ácido base conjugados

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

Aplicando esta ecuación dos veces a dos sistemas ácido-base, se tiene que

$$pH_1 = pK_{a1} + \log \frac{C_{b1}}{C_{a1}}$$

$$pH_2 = pK_{a2} + \log \frac{C_{b2}}{C_{a2}}$$

En el punto de equivalencia, $pH_1 = pH_2 = pH$, luego sumando las dos ecuaciones se tiene que

$$2pH = pK_{a1} + pK_{a2} + \log \frac{C_{b1}C_{b2}}{C_{a1}C_{a2}}$$

luego el pH del buffer o disolución reguladora resulta ser

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} + \frac{1}{2} \log \frac{C_{b1}C_{b2}}{C_{a1}C_{a2}}$$

9. Hidrólisis

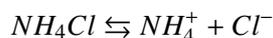
Es un proceso químico que tiene lugar con sales de ácidos/bases (débiles):

Hidrólisis

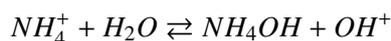
Se llama hidrólisis al proceso mediante el cual uno o varios de los iones (o sales) de una sal de base/ácido débiles se recombinan con el H_2O para producir el ácido/base de partida. Los iones de los ácidos muy fuertes o bases muy fuertes NO sufren hidrólisis.

9.1. Ácido fuerte y base débil

La lógica e intuición nos dice que la solución salina resultante será ácida. Veámoslo con un ejemplo: la sal del cloruro de amonio, que proviene de un ácido fuerte (el HCl) y una base débil (el NH_3). En el equilibrio



se produce la recombinación de amonios para dar amoníaco (hidrólisis). No se produce la hidrólisis del cloruro en HCl porque no es un proceso que pueda tener lugar con esa sustancia en condiciones usuales. Entonces,



o equivalentemente



Teniendo en cuenta nuestra deducción previa en secciones anteriores, de que para un ácido débil

$$[H^+] = c\alpha = \sqrt{C_a K_a} = \sqrt{\frac{C_s K_W}{K_b}}$$

la constante de hidrólisis será

$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_4OH][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_W}{K_b}$$

y el pH será

$$pH = -\log [H^+] = -\log \sqrt{\frac{C_s K_W}{K_b}}$$

es decir

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_W - \frac{1}{2} \log \frac{C_s}{K_b} = 7 - \frac{1}{2} \log C_s + \frac{1}{2} \log K_b$$

o bien

pH de hidrólisis de sal de ácido fuerte y base débil

$$pH = 7 - \frac{pK_b}{2} + \frac{pC_s}{2} \quad \text{generalmente ácido} \quad pH < 7$$

$$pOH = 14 - pH = 7 + \frac{pK_b}{2} - \frac{pC_s}{2}$$

Grado de hidrólisis

Se define el grado de hidrólisis h como el grado de disociación de la reacción de equilibrio para

$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{C_s h^2}{1-h}$$

donde h no es más que el grado de disociación del proceso de hidrólisis de la sal.

9.2. Ácido débil y base fuerte

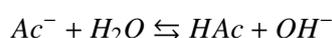
En este caso el ejemplo es el acetato de sodio CH_3COONa . La intuición nos dice que el pH de esta sal y del proceso de hidrólisis será básico. El equilibrio de la sal



resulta en la hidrólisis del ión acetato para dar ácido acético (ácido etanoico CH_3COOH). El catión sodio no sufre hidrólisis. Entonces, de forma análoga al apartado anterior,

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{[HAc][OH^-][H^+]}{[Ac^-][H^+]} = \frac{K_W}{K_a}$$

La hidrólisis del acetato da el equilibrio débil



y la concentración de hidróxido

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{\frac{C_s K_W}{K_a}}$$

Calculamos el pOH con esta última ecuación

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log \sqrt{\frac{C_s K_w}{K_a}} = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log \frac{C_s}{K_a}$$

de donde

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} \log C_s + \frac{1}{2} \log K_a = 7 + \frac{pC_s}{2} - \frac{pK_a}{2}$$

es decir

pH de hidrólisis de ácido débil y base fuerte

$$pH = 14 - pOH = 7 + \frac{pK_a}{2} - \frac{pC_s}{2} \quad \text{generalmente básica } pH > 7$$

Grado de hidrólisis

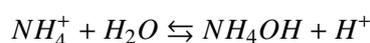
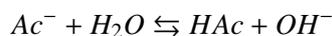
Se define el grado de hidrólisis h como el grado de disociación de la reacción de equilibrio para

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{C_s h^2}{1-h}$$

donde h no es más que el grado de disociación del proceso de hidrólisis de la sal.

10. Ácido y base débiles

En este caso, el carácter ácido o básico de la hidrólisis de la sal dependerá de la fuerza relativa de los ácidos/bases débiles conjugados a los pares correspondiente. Ejemplo: hidrólisis del acetato de amonio. En equilibrio



y en general el equilibrio de sal de ácido y base débil se escribe



$$c(1-h) \quad c(1-h) \quad ch \quad ch$$

Para la hidrólisis de ambas sales tendremos ahora la constante

$$K_h = \frac{[HAc][NH_4OH]}{[Ac^-][NH_4^+]} = \frac{[HAc][NH_4OH][H^+][OH^-]}{[Ac^-][NH_4^+][H^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

Para el grado de hidrólisis h tendremos en este caso una expresión diferente a las de los dos casos anteriores.

Grado de hidrólisis de sal de ácido y base débiles

$$K_h = \frac{[HAc][NH_4OH]}{[Ac^-][NH_4^+]} = \frac{C^2 h^2}{C^2(1-h)^2} = \frac{h^2}{(1-h)^2} = \left(\frac{h}{1-h} \right)^2$$

Para hidrólisis débil, se tendrá que

$$1-h \approx 1$$

luego

$$K_h = h^2$$

o bien

$$h = \sqrt{K_h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

que no depende de la concentración de la sal. La concentración de protones será ahora

$$[H^+] = K_a h = \sqrt{\frac{K_a K_W}{K_b}}$$

porque se tiene del equilibrio general

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

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{ch}{c(1-h)} = K_a \frac{h}{1-h} = K_a h$$

donde el último paso supone que $1 - h \approx 1$, y por tanto el pH será

$$pH = -\log [H^+] = -\log \sqrt{\frac{K_a K_W}{K_b}} = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log K_W + \frac{1}{2} \log K_b = 7 + \frac{pK_a - pK_b}{2}$$

es decir, brevemente

pH de hidrólisis de sal de ácido y base débiles

$$pH = 7 + \frac{pK_a - pK_b}{2} \quad (h \ll 1) \text{ o bien } pH = -\log \left(K_a \frac{h}{1-h} \right) = pK_a - \log \frac{h}{1-h} = pK_a + p \left(\frac{h}{1-h} \right) \quad \forall h$$

Si $K_a = K_b$, la disolución salina hidrolizada será neutra. Si $K_a > K_b$, la disolución será ácida. Si $K_a < K_b$ ($K_b > K_a$), la disolución será básica.

Casos de hidrólisis (Síntesis)

- La hidrólisis de una sal de ácido fuerte y base débil produce una disolución de tipo ácido, $pH < 7$.
- La hidrólisis de una sal de ácido débil y base fuerte produce una disolución de tipo básico, $pH > 7$.
- La hidrólisis de una sa de ácido y base débiles produce una disolución cuyo carácter ácido o básico depende de las constantes K_a, K_b asociadas a las dos hidrólisis que se producen. Si $K_a = K_b$, el $pH = 7$ y la disolución es neutra. Si $K_a > K_b$, la disolución será ácida. Si $K_a < K_b$ ($K_b > K_a$), la disolución será básica.

11. Resumen

$$\text{Ec. Henderson-Hasselbalch(ácidos): } pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} = pK_a + \log [A^-][HA] \quad (9)$$

$$\text{Ec. Henderson-Hasselbalch(bases): } pOH = pK_b + \log \frac{C_a}{C_b} = pK_b + \log \frac{[B^+]}{[BOH]} \quad (10)$$

$$\text{Ley de dilución de Ostwald(ácidos): } K_a = \frac{x^2}{c-x} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (11)$$

$$\text{Ley de dilución de Ostwald(bases): } K_b = \frac{x^2}{c-x} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (12)$$

$$\text{Grado de disociación para ácidos débiles: } \alpha_w = 10^{pH-pK_a} \quad (13)$$

$$\text{Grado de disociación para bases débiles: } \alpha_w = 10^{pOH-pK_b} \quad (14)$$

$$\text{Grado de disociación para ácido general: } \alpha = \frac{1}{1 + 10^{pK_a-pH}} = (1 + 10^{pK_a-pH})^{-1} \quad (15)$$

$$\text{Grado de disociación para base general: } \alpha = \frac{1}{1 + 10^{pK_b-pOH}} = (1 + 10^{pK_b-pOH})^{-1} \quad (16)$$

$$\text{pH de buffer(pH en el punto de equivalencia) : } pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} + \frac{1}{2} \log \frac{C_{b1}C_{b2}}{C_{a1}C_{a2}} \quad (17)$$

$$\text{Hidrólisis de sal de ácido fuerte-base débil: } K_h = \frac{C_s h^2}{1-h} \quad pH = 7 - \frac{pK_b}{2} + \frac{pC_s}{2} \quad (18)$$

$$\text{Hidrólisis de sal de ácido débil-base fuerte: } K_h = \frac{C_s h^2}{1-h} \quad pH = 7 + \frac{pK_a}{2} - \frac{pC_s}{2} \quad (19)$$

$$\text{Hidrólisis de sal de ácido y base débiles: } K_h = \left(\frac{h}{1-h} \right)^2 \quad pH = 7 + \frac{pK_a - pK_b}{2} \quad (h \ll 1) \quad (20)$$

Doctor Who?

ϱΔΞΘΣΨΧΚΙΟ

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\heartsuit\heartsuit\rangle + |\spadesuit\spadesuit\rangle) \quad \oint_{\partial\Sigma} \Theta = \int_{\Sigma} d\Theta$$

