

# Reacciones Ácido-Base

## Capítulo 3

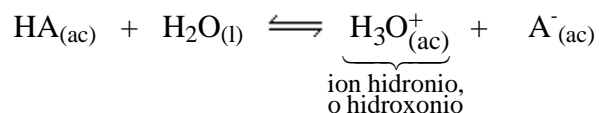
### 3.1. ÁCIDOS Y BASES

Según la teoría de Arrhenius, **ácido** es toda *sustancia capaz de dar iones hidrógeno ( $H^+$ ) como uno de sus productos iónicos de disociación en agua* :



El ion  $H^+$ , denominado protón o hidrogenión, se encuentra hidratado en solución acuosa, pero al no conocer exactamente cuantas moléculas de agua le rodean, se utiliza la expresión  $H^+_{(ac)}$

La teoría de Brönsted-Lowry postula que un **ácido**, HA, es una *sustancia que al disociarse, es capaz de ceder un protón a otra*. En el caso de una disolución acuosa:



Ambas expresiones del equilibrio de disociación indican esencialmente lo mismo, es decir, que como productos de disociación se tendrá iones  $A^-$  hidratados e iones  $H^+$  hidratados, en equilibrio con las moléculas de HA hidratadas sin disociar y el agua líquida.

Según Arrhenius, las **bases** son *sustancias que producen iones hidróxido,  $OH^-$ , al disociarse cuando se disuelven en agua*:



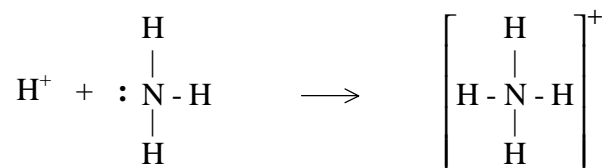
obsérvese que tanto los iones  $B^+$  como  $OH^-$  están hidratados.

La teoría de Brönsted-Lowry postula que una **base**, C, es una *sustancia capaz de recibir un protón de otra*. En el caso de una disolución acuosa:



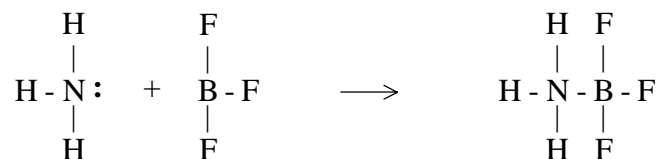
Las sustancias que, como el  $\text{H}_2\text{O}$ , pueden actuar como ácidos o como bases se llaman **anfipróticas** o **anfóteras**.

Para que una sustancia sea aceptora de un protón (es decir, una base de Bronsted-Lowry), esta sustancia debe tener un par de electrones no compartidos para unirse al protón. Por ejemplo, hemos visto que el amoníaco,  $\text{NH}_3$ , actúa como aceptor de un protón. Utilizando estructuras de Lewis, se puede expresar la reacción entre el  $\text{H}^+$  y el  $\text{NH}_3$  de la siguiente manera:



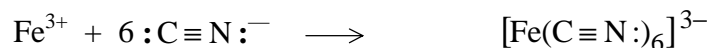
Lewis fue el primero en observar este aspecto de las reacciones ácido-base. Propuso una definición de ácido y de base que enfatiza el par de electrones no compartidos. Un **ácido de Lewis** se define como el aceptor de un par de electrones. Una **base de Lewis** se define como el donante de un par de electrones.

Toda base explicada hasta ahora, ya sea  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , una amina o un anión, es un donador de un par de electrones. Toda sustancia que sea una base de Bronsted-Lowry (un aceptor de protón) es una base de Lewis (un donador de un par de electrones). No obstante, de acuerdo a la teoría de Lewis, una base puede donar un par electrónico a alguna sustancia diferente de un protón. La definición de Lewis, por consiguiente, aumenta el número de especies que se pueden considerar como ácidos. Por ejemplo, considere la reacción entre  $\text{NH}_3$  y  $\text{BF}_3$ . Esta reacción se efectúa porque el  $\text{BF}_3$  tiene un orbital vacante en su capa de valencia y por lo tanto actúa como aceptor del par electrónico que posee el  $\text{NH}_3$ :



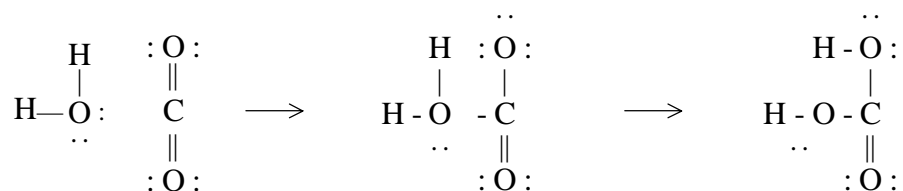
En este capítulo se enfatiza el agua como disolvente y el protón como la especie responsable de las propiedades ácidas de las disoluciones. En tales casos, es la teoría ácido-base de Bronsted-Lowry la de mayor utilidad. En efecto cuando se habla de una sustancia que es un ácido o una base, se suele pensar en las soluciones acuosas y se utiliza estos términos en el sentido de Arrhenius o Bronsted-Lowry. La ventaja de la teoría de Lewis es que permite tratar una variedad más amplia de reacciones, incluso las que no comprenden la transferencia de un protón, como reacciones ácido-base. Para evitar confusiones, una sustancia como el  $\text{BF}_3$  rara vez se denomina ácido, a menos que se aclare que esta sustancia está actuando en el sentido de la definición de Lewis. Así, las sustancias que funcionan comoceptoras de un par de electrones se denominan explícitamente como "ácidos de Lewis".

Los ácidos de Lewis incluyen moléculas, como el  $\text{BF}_3$ , que tienen incompleto su octeto de electrones. Además muchos cationes sencillos pueden funcionar como ácidos de Lewis. Por ejemplo, el ion  $\text{Fe}^{3+}$  interactúa fuertemente con los iones  $\text{CN}^-$  para formar el ion ferricianuro:



El ion  $\text{Fe}^{3+}$  tiene orbitales vacantes, los que aceptan los pares electrónicos donados por los iones  $\text{CN}^-$ . También contribuye a esta interacción el hecho que el ion metálico tenga carga positiva mientras los iones cianuro tienen carga negativa.

Algunos compuestos con enlaces múltiples pueden actuar como ácidos de Lewis. Por ejemplo, la reacción del dióxido de carbono con agua para formar ácido carbónico se puede representar como el ataque de la molécula de agua sobre el  $\text{CO}_2$ , en el cual el agua actúa como el donador y el  $\text{CO}_2$  como el aceptor de un par electrónico, como se muestra a continuación:

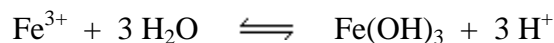


Una reacción ácido-base semejante se efectúa cuando cualquier óxido de un no metal se disuelve en agua para formar una solución ácida.

### Hidrólisis de iones metálicos

El concepto de Lewis también permite explicar por qué las soluciones de muchos iones metálicos presentan propiedades ácidas. Por ejemplo, una solución de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  es muy ácida, mientras que una solución de  $\text{ZnCl}_2$  lo es en menor grado. Para comprender esto, se puede analizar las interacciones entre un ion metálico y las moléculas de agua.

Debido a que los iones metálicos tienen carga positiva, atraen los pares electrónicos no compartidos de las moléculas de agua. A esta interacción, denominada *hidratación*, se debe que las sales se disuelvan en agua. La fuerza de atracción se incrementa con la carga del ion y es más fuerte para los iones más pequeños. Cuando la nube electrónica del O del agua es polarizada hacia el ion metálico, se debilita la unión O—H y por lo tanto las moléculas de agua de hidratación son más ácidas que el resto de las moléculas del solvente, llegando en algunos casos a producirse la precipitación del hidróxido metálico y dejando en solución una alta concentración de iones  $\text{H}^+$ :

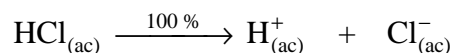


Es así como, para impedir la formación del precipitado color rojo-marrón del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y mantener el Fe(III) en solución se requiere añadir una alta concentración de ácido para desplazar el equilibrio hacia la izquierda, de acuerdo al Principio de Le Chatelier.

### 3.2. FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES. CONSTANTES DE ACIDEZ Y DE BASICIDAD.

Las sustancias que se disocian completamente para dar iones en solución se llaman electrolitos fuertes. Las que lo hacen parcialmente se denominan electrolitos débiles.

A efectos prácticos, los *ácidos fuertes* se consideran totalmente disociados. La disociación del ácido clorhídrico, ácido fuerte, en disolución acuosa se expresa como:



Son ácidos fuertes los hidrácidos de los elementos halógenos: HF, HCl, HBr; también son ácidos fuertes los oxácidos cuya diferencia entre el número de átomos de O e H en la fórmula sea  $\geq 2$ , como por ejemplo:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ , etc.

Los ácidos que se disuelven disociándose sólo parcialmente se denominan *ácidos débiles*. Su equilibrio de disociación se expresa mediante la ecuación:



La constante de este equilibrio se denomina *constante de disociación* del ácido o constante de acidez y se expresa como  $K_a$ :

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

Por comodidad, se indicarán las concentraciones de  $\text{H}^+_{(\text{ac})}$  y  $\text{OH}^-_{(\text{ac})}$  mediante los símbolos  $[\text{H}^+]$  y  $[\text{OH}^-]$ . El hecho de que los iones estén hidratados queda implícito.

El **grado de disociación**,  $\alpha$ , de un ácido es el *tanto por uno de moles disociados*

$$\alpha = \frac{\text{moles de ácido disociados}}{\text{moles totales de ácido}}$$

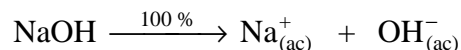
La magnitud de la disociación también se puede expresar en porcentaje:

$$\% \text{ disociación} = \alpha \times 100$$

El valor de la constante de disociación del ácido indica su fortaleza. Cuanto mayor es  $K_a$ , mayor es su fuerza, es decir, su acidez.

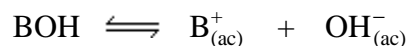
Se puede considerar que la constante de acidez de un ácido fuerte es infinita.

Al igual que los ácidos fuertes, las bases fuertes están completamente disociadas en disolución acuosa. Por ejemplo, el hidróxido de sodio se disocia según la ecuación:



Son bases fuertes los hidróxidos de los elementos alcalinos (Grupo IA) y alcalinotérreos (Grupo IIA).

Las bases débiles están sólo parcialmente disociadas:



La constante de equilibrio se denomina constante de disociación de la base o constante de basicidad y se expresa como  $K_b$ :

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

El grado de disociación,  $\alpha$ , de una base es el tanto por uno de moles disociados:

$$\alpha = \frac{\text{moles de base disociados}}{\text{moles de base totales}}$$

La magnitud de la disociación también es frecuente expresarla en porcentaje:

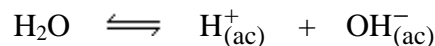
$$\% \text{ disociación} = \alpha \times 100$$

Cuanto mayor es el valor de la constante de disociación de la base, mayor es su fortaleza, es decir, su basicidad.

Se puede considerar que la constante  $K_b$  de una base fuerte es infinita, ya que se considera totalmente disociada.

### 3.3. PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA

El agua forma iones mediante el proceso de autoionización:



La constante de equilibrio es:

$$K' = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Las concentraciones de los iones son muy bajas y, por lo tanto en la mayoría de las disoluciones acuosas, la concentración de agua es prácticamente constante. Se define  $K_w$ , denominado también *producto iónico del agua*:

$$K_w = K' [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

La constante de disociación del agua  $K_w$ , vale  $1,0 \times 10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Sólo varía con la temperatura, aumentando cuando aumenta ésta.

En el agua pura, donde los iones sólo provienen de su autodisociación, las concentraciones de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  deben ser iguales.

Como en cualquier disolución acuosa debe cumplirse la condición de equilibrio :

- Una disolución será neutra cuando  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ .
- Una disolución será ácida cuando  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  y  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ .
- Una disolución será básica cuando  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  y  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ .

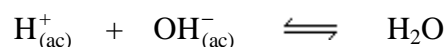
### Neutralización

Al mezclar una disolución ácida con una básica se produce neutralización. La neutralización en medio acuoso es una reacción de transferencia de protones entre un ácido y una base:



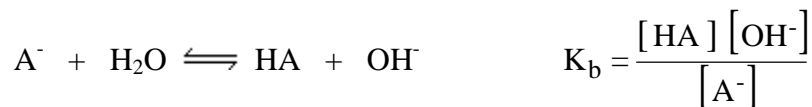
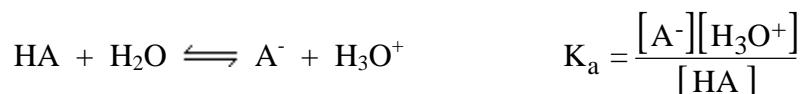
obteniéndose como productos sal (generalmente ionizada) más agua.

La expresión anterior es reducible a:



### Relación entre $K_a$ y $K_b$ para un par ácido/base conjugados

Sea un ácido HA y su base conjugada  $\text{A}^-$ . Sus equilibrios de disociación vienen dados por:



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

$$K_a \times K_b = K_w$$

lo que demuestra que a mayor valor de  $K_a$  de un ácido, menor será el valor de  $K_b$  de su base conjugada. Mientras más fuerte sea un ácido, más débil será su base conjugada, y viceversa.

### 3.4. pH Y pOH

Para indicar la concentración de iones hidrógeno en una disolución se emplea la notación denominada pH, cuya definición es:

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

también se utiliza el operador  $p = -\log$  para manejar, en general, cantidades muy pequeñas. El pOH se define así:

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

Dada la relación de estas concentraciones con el producto iónico del agua, se puede escribir que, a 25°C

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

aplicando logaritmos decimales y cambiando signo

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

$$pH + pOH = 14$$

relación que permite calcular el pOH si se conoce el pH y viceversa.

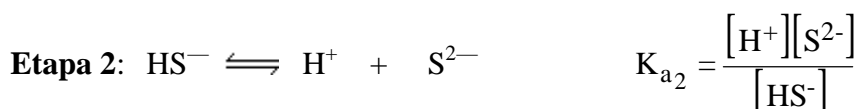
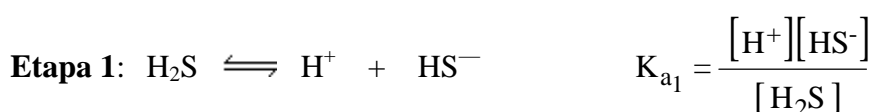
Utilizando el concepto de pH se puede establecer:

- Si una disolución tiene  $pH = 7$  es neutra.
- Si una disolución tiene  $pH < 7$  es ácida.
- Si una disolución tiene  $pH > 7$  es básica.



### 3.5. ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Los ácidos polipróticos, tal como el ácido sulfuroso,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , el ácido sulfhídrico,  $\text{H}_2\text{S}$  y el ácido fosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , se ionizan en etapas. Cada etapa tiene asociada una constante de equilibrio, las cuales se distinguen convenientemente agregando un sub-índice numérico que relaciona la constante con la etapa de disociación. Por ejemplo para el ácido sulfhídrico:



La segunda constante de ionización de un ácido poliprótico es siempre más pequeña que la primera. La tercera, si la hay, es más pequeña que la segunda y así sucesivamente:

$$K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3} > \dots > K_{a_n}.$$

Debe quedar claro que la concentración de iones  $\text{H}^+$  en la solución es un valor único. En una mezcla que contiene varios ácidos, todos los ácidos diferentes contribuyen a la concentración de iones  $\text{H}^+$ , pero este término es común a los diferentes equilibrios involucrados.

Aunque podría parecer muy complejo resolver un problema en el que intervienen diferentes equilibrios, pueden hacerse algunas simplificaciones atendiendo a la diferencia de magnitud de las constantes sucesivas de ionización. Para los ácidos polipróticos, la primera constante de ionización,  $K_{a_1}$ , es con frecuencia, mucho mayor que  $K_{a_2}$ , de manera tal que basta considerar la primera ionización para el cálculo de la concentración de iones  $\text{H}^+$ .

### 3.6. DISOLUCIONES REGULADORAS DEL pH

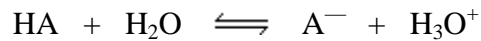
Son disoluciones capaces de mantener el pH constante (dentro de un pequeño margen) aunque se les añadan pequeñas cantidades de un ácido o de una base. También se llaman disoluciones tampón. Las disoluciones reguladoras están formadas por:

- un ácido débil y una sal formada por el anión del ácido y un catión procedente de una base fuerte, o
- por una base débil y una sal formada por el catión de la base y el anión proveniente de un ácido fuerte.

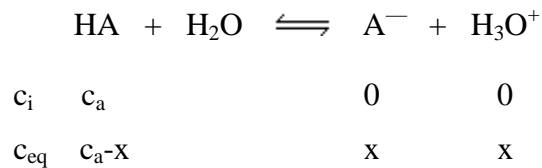
En los dos casos su comportamiento se interpreta por el efecto del ión común.

### Ácido débil + sal de ácido débil y base fuerte.

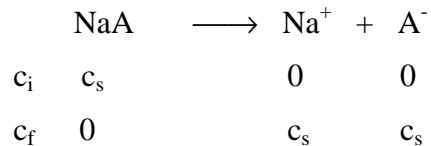
La ecuación de equilibrio que describe al ácido débil es:



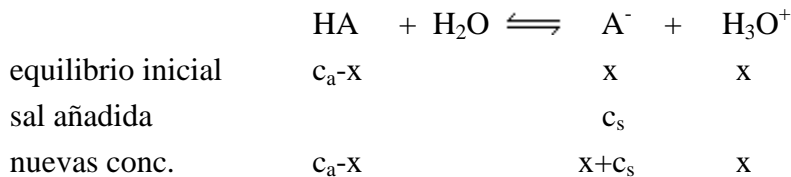
Si se tiene una solución de HA de concentración  $c_a$  moles/L, una parte ( $x$ ) de este ácido se disocia entregando iones  $\text{A}^-$  y iones hidronio a la solución:



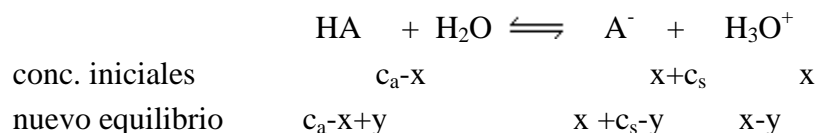
Si a esta disolución añadimos una sal NaA ( $\text{A}^-$  es el anión del ácido débil HA y  $\text{Na}^+$  es el catión proveniente de la base fuerte NaOH). Esta sal es un electrolito fuerte que se disocia completamente según el proceso siguiente:



Al añadir la sal sobre el ácido la concentración de  $\text{A}^-$  aumenta en  $c_s$  moles/L y el equilibrio del ácido HA se rompe:



Como aumenta la concentración de una especie ( $\text{A}^-$ ) que aparece entre los productos, el sistema debe reaccionar de modo de minimizar este efecto. Para recuperar el equilibrio, los iones hidronio reaccionan con una cierta cantidad ( $y$ ) de iones  $\text{A}^-$  para regenerar el ácido débil HA sin disociar. Cuando se vuelve a alcanzar el equilibrio, el balance de masas resulta de la siguiente manera:



$x$  debe tener un valor muy pequeño puesto que HA es un ácido débil; el valor de  $y$  debe ser siempre menor que  $x$  y por lo tanto  $x-y$  será de una magnitud aún más pequeña. En estas condiciones se pueden aproximar las concentraciones de equilibrio del ácido y sal como  $c_a$  y  $c_s$ , respectivamente, con lo cual el pH depende exclusivamente de la concentración del ácido y la sal en la disolución.

### Poder Regulador

Si a la solución anterior se le agrega un ácido, los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  reaccionarán con  $\text{A}^-$  para dar mayor cantidad de HA sin disociar, entonces disminuye la concentración de la sal,  $c_s$ , y aumenta la concentración del ácido HA,  $c_a$ . De este modo se eliminan los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y el pH permanece casi constante. Si a la disolución se añade una base, ésta captará iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la disolución, con lo que se disocia más HA, hasta que se vuelva a alcanzar el equilibrio. Mientras en la disolución queden cantidades significativas de sal y ácido, el pH se mantiene estable dentro de un cierto margen.

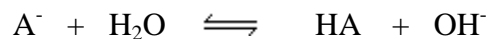
### Base débil + sal de base débil y ácido fuerte

Para una base débil BOH y una sal BCl, (donde el  $\text{Cl}^-$  es un anión proveniente del ácido fuerte HCl) podemos hacer un raciocinio similar, sólo que en este caso lo que se determina es la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la disolución. La concentración de iones  $\text{H}^+$  se obtiene a partir del producto iónico del agua.

## 3.7. HIDRÓLISIS

Algunas sales producen disoluciones ácidas o básicas. Este fenómeno se denomina hidrólisis.

Los aniones que son bases conjugadas de un ácido débil son capaces de capturar un protón del agua, dando soluciones básicas:



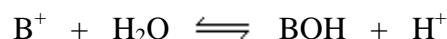
Esta reacción se denomina reacción de hidrólisis, cuya constante de equilibrio se expresa como  $K_h$ . Dado que el ion  $\text{A}^-$  es la base conjugada del ácido HA, la ecuación anterior corresponde al equilibrio de una base, por lo tanto  $K_h = K_b$ . Para un par ácido-base conjugada, se tiene que:

$$K_a \times K_b = K_w$$

reemplazando  $K_b$  por  $K_h$  y despejando se tiene:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Los cationes que sean ácidos conjugados ( $B^+$ ) de bases débiles (BOH), reaccionan con el agua, liberando un protón y produciendo disoluciones ácidas: La reacción de hidrólisis se puede representar, en forma general, por la siguiente ecuación:



De manera similar al caso anterior, la constante de hidrólisis,  $K_h$  es igual a  $K_a$  del ácido conjugado y por lo tanto

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

El grado de hidrólisis se define como el tanto por uno de iones hidrolizados.

$$\alpha = \frac{\text{moles de iones hidrolizados}}{\text{moles totales de sal}}$$

### 3.8. VALORACIONES ÁCIDO-BASE

Permiten determinar la concentración de una disolución haciéndola reaccionar con otra de concentración conocida. Para realizar una **valoración** o **titulación** se toma un volumen medido de la disolución que se desea valorar y se va añadiendo lentamente una disolución de concentración conocida hasta que el número de equivalentes de una y otra sean iguales, momento en el que se alcanza el *punto de equivalencia*. En el punto de equivalencia de una titulación ácido-base se cumple que:



De acuerdo a la ecuación anterior, la neutralización se produce cuando se ha agregado igual número de equivalentes de ácido y de base.

Por definición, la normalidad de una solución corresponde al número de equivalentes-gramo por litro de solución, por lo tanto la normalidad del ácido ( $N_a$ ) estará dada por la siguiente expresión:

$$N_a = \frac{\text{equiv - gramo de ácido}}{V_a \text{ (L)}}$$

y por lo tanto

$$\text{equiv - gramo de ácido} = N_a \times V_a$$

Para la solución básica, podemos derivar una expresión similar:

$$N_b = \frac{\text{equiv - gramo de base}}{V_b \text{ (L)}}$$

$$\text{equiv - gramo de base} = N_b \times V_b$$

Cuando se alcanza el punto de equivalencia se igualan los equivalentes-gramo de ácido y base presentes y por lo tanto se cumple que:

$$N_a \times V_a = N_b \times V_b$$

El punto de equivalencia se detecta mediante la utilización de un indicador adecuado, ya que cerca de este punto se produce un salto brusco del pH de la disolución y el indicador cambia de color. Este punto se denomina punto final de la reacción. El indicador debe escogerse tratando que el punto final se acerque lo más posible al punto de equivalencia.