



Reacciones de Transferencia de Protones

TEMA 6: REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTONES

1 ÁCIDOS Y BASES. PERSPECTIVA HISTÓRICA

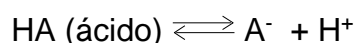
Los ácidos y bases (álcalis) son compuestos conocidos desde muy antiguo, aunque la primera clasificación sistemática se debe al químico irlandés R. Boyle (1627-1691), basándose en características empíricas. Algunas de ellas, quedan resumidas en la siguiente tabla:

ÁCIDOS	BASES
Tiene sabor agrio (vinagre, limón,...)	Tienen sabor cáustico (a lejía)
En disolución acuosa enrojecen la tintura o papel de tornasol	En disolución acuosa azulean la tintura o papel azul de tornasol
Decoloran la fenolftaleína enrojecida por las bases	Enrojecen la disolución alcohólica de fenolftaleína
Producen efervescencia con el carbonato de calcio Reaccionan con algunos metales, desprendiendo H ₂	Producen sensación untuosa al tacto
Neutralizan la acción de las bases	Neutralizan la acción de los ácidos
En disolución acuosa dejan pasar la corriente eléctrica, experimentando descomposición química	En disolución acuosa dejan pasar la corriente eléctrica, experimentando descomposición química

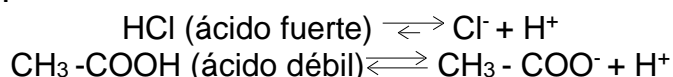
Durante los siglos XVIII y XIX, químicos como Lavoisier, Davy, Gay-Lussac, Liebig, emitieron diversas hipótesis sobre la naturaleza química de ácidos y bases. A mediados del siglo XIX era admitido por la mayoría de los químicos que todos los ácidos contenían hidrógeno.

2 TEORÍA DE ARRHENIUS

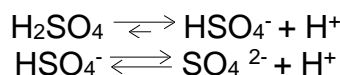
El químico sueco S. A. Arrhenius (1859-1927) basándose en que todas las moléculas de ácidos contienen hidrógeno, y además sólo exhiben sus propiedades en disolución acuosa, propuso la teoría según la cual, ácido, es **toda sustancia que en disolución acuosa origina iones hidrógeno**, H⁺. Expresado de forma general sería:



Algunos ejemplos son:



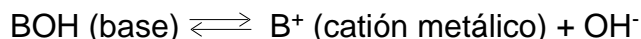
Los ácidos que poseen más de un hidrógeno experimentan, en disolución acuosa, sucesivas disociaciones:



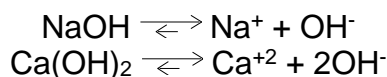


Reacciones de Transferencia de Protones

Al disolver las bases en agua les sucede un proceso similar al de los ácidos, se disocian dando iones metálicos positivos, e iones **hidroxilo**, según la expresión general:

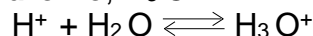


si se trata de una base polihidroxílica, el proceso es similar, por ejemplo:

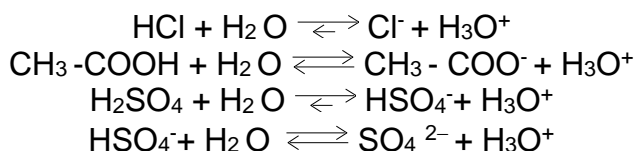


Por tanto, según Arrhenius, base **es toda sustancia que, al disolverla en agua, libera iones hidroxilo**, OH^- .

En disolución acuosa, tanto los cationes hidrógeno como los aniones hidroxilo, se encuentran hidratados, en especial, los primeros, a causa de su pequeño tamaño, formando los cationes **oxonio** o **hidronio**, H_3O^+ :



De esta manera, las anteriores reacciones deberían escribirse como:



Una formulación más exacta debería indicar el carácter hidratado de los iones:



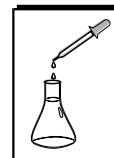
Por razones de comodidad, ignoraremos este simbolismo.

Uno de los mayores logros de la teoría de Arrhenius consiste en poder aplicar, a los equilibrios de disociación de ácidos y bases en disolución acuosa, la Ley de Acción de Masas:

	Ácido, HA	Base, BOH
Disociación	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$	$\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$
Constante de equilibrio	$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$	$K_b = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$

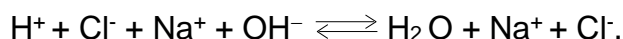
Las constantes K_a y K_b reciben los nombres de **constantes de disociación** del ácido y de la base, respectivamente. Proporcionan información sobre si los equilibrios se encuentran desplazados hacia la derecha, de manera que cuanto mayores sean los valores de ambas constantes, tanto más fuertes serán el ácido y la base correspondientes:

Constante de disociación	Ácido y base
$K > 55,5$	Fuertes
$55,5 > K > 10^{-4}$	Moderados
$10^{-4} > K > 10^{-10}$	Débiles
$10^{-10} > K > 1,8 \cdot 10^{-16}$	Muy débiles
$K < 1,8 \cdot 10^{-16}$	Extraordinariamente débiles

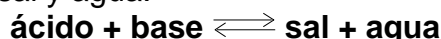


Reacciones de Transferencia de Protones

La **neutralización** según la teoría de Arrhenius, consiste en la combinación de iones hidrógeno e hidroxilo, para formar moléculas de agua:



Los iones sodio y cloruro permanecen en disolución, igual que cuando se disuelve cloruro de sodio en agua, por ello, suele decirse que en la neutralización reaccionan un ácido y una base para dar sal y agua:



La reacción inversa a la neutralización se denomina **hidrólisis**, (descomposición del agua), pero como el equilibrio anterior se encuentra muy desplazado a la derecha, salvo para sales de ácidos o bases débiles, no es un proceso apreciable.

2.1 LIMITACIONES DE LA TEORÍA DE ARRHENIUS

Podemos citar las siguientes:

1. Los cationes hidrógeno, como indicamos, no existen libres en disolución, sino hidratados, aunque la teoría tiene suficiente flexibilidad para poder admitirlo.
2. Muchas sustancias como el amoníaco, óxidos metálicos o carbonatos, que no tienen grupos hidroxilo, poseen carácter básico.
3. Sólo puede aplicarse a disolución acuosas, sin embargo, muchas reacciones de neutralización ocurren en disolventes distintos al agua, o incluso en ausencia de disolventes.

3 TEORÍA DE BRÖNSTED-LOWRY

En 1923, y por separado, el danés N. Brönsted (1879-1947) y el inglés T. M. Lowry (1874-1936), propusieron una definición más general de ácidos y bases, aplicables a cualquier disolvente.

El carácter ácido de una sustancia no se debe a la presencia de iones H^+ en disolución acuosa, sino a su **facilidad para ceder protones**, que si los cede al agua, dan lugar a la formación de iones hidronio, H_3O^+ . Por tanto, **ácido** es toda sustancia capaz de **ceder** protones.

Ahora bien, ningún ácido puede ceder protones si no están presentes otras sustancias capaces de aceptarlos, y que se denominan bases; si lo hace de una molécula de agua, formará iones hidroxilo. Por tanto, **base** es toda sustancia capaz de **aceptar** protones.

En los dos ejemplos siguientes puede observarse el nuevo concepto de ácido y base:

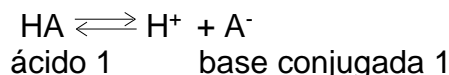
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (el cloruro de hidrógeno en disolución acuosa es un ácido).

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (el amoníaco en disolución acuosa es una base).

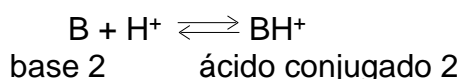


Reacciones de Transferencia de Protones

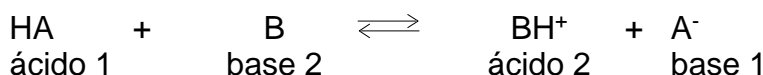
Las reacciones entre ácidos y bases pueden considerarse como **reacciones de transferencia de protones**, o **reacciones protolíticas**. Debido a la reversibilidad de la transferencia de protones, en un ácido HA, la parte restante de la molécula, A⁻, al ser capaz de aceptar un protón, se comporta como una base, a la que se le llama **base conjugada** del ácido:



Cuando una base B, capta un protón, se convierte en su **ácido conjugado**, BH⁺:

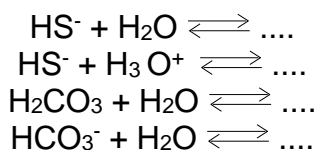


Por tanto, las reacciones ácido-base consisten en realidad en equilibrios del tipo:



que se encuentran desplazados en el sentido de la formación del ácido y la base más débil. Los números 1 y 2, hacen referencia a los **pares conjugados**.

Ejercicio 1.- Completar los siguiente equilibrios:



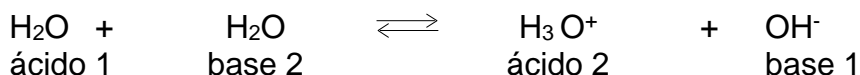
Los ácidos y bases pueden ser sustancias moleculares, catiónicas o aniónicas:

	Moleculares	Catiónicos	Aniónicos
Ácidos	HClO ₄ , HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , H ₂ CO ₃ , H ₂ S, H ₂ O,...	NH ₄ ⁺ , H ₃ O ⁺ , M ⁺ⁿ (catión metálico),...	HSO ₄ ⁻ , HS ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , ...
Bases	NaOH, Ca(OH) ₂ , H ₂ O, NH ₃ , N ₂ H ₄ , RNH ₂ , R ₂ NH,.... (R = alquilo)	(M(aq)OH) ⁿ⁻¹	F ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , OH ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CH ₃ -COO ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ ,...

Algunas sustancias: H₂O, HSO₄⁻, HCO₃⁻, HS⁻,...pueden actuar como ácidos o como bases, dependiendo de las otras sustancias a las que se enfrenten, a estas sustancias se les llaman **anfóteras**.

4 IONIZACIÓN DEL AGUA

El agua bidestilada (muy pura) presenta una pequeña conductividad, reveladora de la presencia de iones. La ionización del agua puede representarse mediante la ecuación:



que recibe los nombres de **autoionización** (Arrhenius) o **autoprotólisis** (Brønsted-Lowry).



Reacciones de Transferencia de Protones

Si aplicamos la ley de acción de masas:

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

como la concentración del agua es casi invariable: $H_2O = 55,5$ moles/l, se puede incluir dentro de la constante de equilibrio: $K_w = K \cdot H_2O^2 = H_3O^+ \cdot OH^- = 1,00 \cdot 10^{-14}$, a $25^\circ C$.

Esta constante, K_w , recibe el nombre de **producto iónico** del agua, y como cualquier constante de equilibrio, varía con la temperatura.

Cuando el agua pura se ioniza, se originan igual número de cationes hidronio y de aniones hidroxilo:

$$H_3O^+ = OH^-, \text{ por lo que, a } 25^\circ C: H_3O^+ = OH^- = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ moles/litro.}$$

- Toda disolución acuosa que cumpla esta condición se dice que es **neutra**.
- Cuando se disuelve un ácido en agua (**disolución ácida**), al aumentar la concentración de iones hidronio, $H_3O^+ > 10^{-7}$ moles/l, tendrá que disminuir la concentración de iones hidróxido, $OH^- < 10^{-7}$ moles/l, ya que el producto de ambas concentraciones tiene que mantenerse igual a K_w . Esto se consigue desplazándose el equilibrio de ionización del agua hacia la izquierda (**efecto del ión común**, siendo el ión común entre el agua y el ácido el H_3O^+).
- El efecto opuesto ocurre al disolver una base en agua (disolución básica), $OH^- > 10^{-7}$ moles/l, con lo que disminuye la de los cationes hidronio, $H_3O^+ < 10^{-7}$ moles/l; en este caso el ión común entre el agua y la base es el OH^- .

Ejercicio 2.- ¿Cuál es la concentración de catión hidronio en una disolución acuosa 0,1 M de HCl, supuesto completamente disociado?

Ejercicio 3.- La autoprotólisis no es un proceso exclusivo del agua. En función de las siguientes K_w , a sus correspondientes temperaturas, indicar el proceso de autoionización y su producto iónico:

amoníaco líquido ($-50^\circ C$): $1,9 \cdot 10^{-33}$

ácido fórmico ($25^\circ C$): 10^{-6}

ácido acético ($25^\circ C$): 10^{-13}

ác. sulfúrico ($25^\circ C$): $8 \cdot 10^{-5}$

ác. nítrico ($25^\circ C$): $2 \cdot 10^{-2}$

4.1 NOTACIONES pH Y pOH

Con el fin de evitar el uso de exponentes negativos en la química, el danés S. P. L. Sørensen (1868-1936), propuso en 1909 una notación especial, el uso del



Reacciones de Transferencia de Protones

logaritmo decimal, cambiado de signo (o sea, el inverso) de la concentración de cationes hidronio de la disolución:

$$\text{pH} = -\log \text{H}_3\text{O}^+ = \log \frac{1}{\text{H}_3\text{O}^+}$$

De esta forma:

Disolución ácida: $\text{H}_3\text{O}^+ > 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} < 7$;
disolución neutra: $\text{H}_3\text{O}^+ = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7$;
disolución básica: $\text{H}_3\text{O}^+ < 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} > 7$.

De forma análoga al pH, se define también el pOH:

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

Tomando logaritmos decimales en la expresión correspondiente al K_w del agua a 25 °C: $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{OH}^- = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$, se

obtiene: $\log \text{H}_3\text{O}^+ + \log \text{OH}^- = -14$, o:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

En la tabla siguiente se indican algunas concentraciones de H_3O^+ , junto con las correspondientes de OH^- , y sus valores de pH y pOH:

$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH	$[\text{OH}^-]$	pOH	
14.00		0.00		
13.00		1.00		
12.00		2.00		
11.00		3.00		
10.50		3.50		
10.00		4.00		
9.00		5.00		
8.00		6.00		
7.00		7.00		NEUTRAL
6.00		8.00		
5.00		9.00		
4.50		9.50		
4.00		10.00		
3.00		11.00		
2.00		12.00		
1.00		13.00		
0.00		14.00		

Diagrama de la tabla: Una flecha azul hacia arriba indica 'More basic' y una flecha roja hacia abajo indica 'More acidic'. Las regiones están etiquetadas como 'BASIC' (pH > 7), 'NEUTRAL' (pH = 7) y 'ACIDIC' (pH < 7).

Ejercicio 4.- ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa 0,05 molar de ácido clorhídrico?

Ejercicio 5.- Hallar el pH de una disolución 1/128 M de hidróxido de bario.

Ejercicio 6.- ¿Cual es la concentración de iones OH^- en una disolución de $\text{pH} = 10,40$?

La notación logarítmica se aplica también a las constantes de equilibrio de disociación de ácidos y bases débiles: $\text{pK}_a = -\log K_a$

$$\text{pK}_b = -\log K_b$$

5 ANÁLISIS COMPARADO DE LAS TEORÍAS DE ARRHENIUS Y BRÖNSTED-LOWRY

- La teoría de Brönsted-Lowry constituye una generalización de la de Arrhenius, siendo ambas muy similares en el concepto de ácido en disoluciones acuosas. Los ácidos clásicos de Arrhenius (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , AcH ,...) también lo son en la



Reacciones de Transferencia de Protones

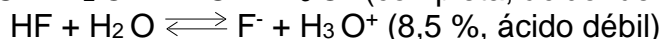
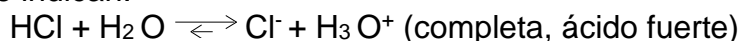
teoría de Brönsted-Lowry, dada su tendencia a ceder protones; sólo que algunos iones (NH_4^+ , HSO_4^- , HS^- , H_2PO_4^- ,...) son también considerados ácidos en la teoría de Brönsted-Lowry.

- Es en el concepto de base, donde ambas teorías difieren, pues hidróxidos típicos (NaOH , KOH ,...) considerados bases fuertes por Arrhenius lo son en la teoría de Brönsted-Lowry, a causa de que disocian iones OH^- , que son los que realmente se comportan como bases, al aceptar protones y convertirse en moléculas. Por otra parte, la teoría de Brönsted-Lowry reconoce como bases a iones como: CO_3^{2-} , HCO_3^- , S^{2-} , HS^- , Cl^- ,...cuyo comportamiento básico la teoría de Arrhenius no podía explicar.
- La gran utilidad de la teoría de Brönsted-Lowry estriba en su aplicabilidad a disoluciones no acuosas, así, por ejemplo, si el disolvente es amoníaco líquido, aquellas sustancias que originen cationes NH_4^+ , serán ácidos y las que den lugar a aniones NH_2^- , serán bases (las sales amónicas son ácidas y las aminas básicas).
- El carácter ácido o básico de una sustancia depende de la tendencia del disolvente a aceptar o ceder protones, de esta forma los disolventes se clasifican en:
 1. **Protogénicos**: presentan gran tendencia a ceder protones (HF), por ello, las propiedades básicas de las sustancias disueltas en ellos se manifiestan con facilidad, no así las propiedades ácidas, que quedan enmascaradas.
 2. **Protófilicos**: son aceptores de protones (éter dietílico), e intensifican las propiedades ácidas de las sustancias disueltas.
Algunas sustancias como el agua, etanol, metanol,.. son **anfipróticos**, o sea, muestran carácter protogénico y protófilico.
 3. **Apróticos**: ni aceptan ni ceden protones (hidrocarburos, como el benceno).

6 FUERZA RELATIVA DE ÁCIDOS Y BASES

Si la tendencia a ceder o aceptar un protón está relacionada con la presencia del disolvente, será necesario introducir una sustancia de referencia, con respecto a la cual podamos definir la **fuerza relativa** del ácido o base.

Al ser el disolvente más universal, elegiremos el **agua**. Por ejemplo, en disoluciones acuosas 0,1 M, las siguientes reacciones tienen lugar en las proporciones que se indican:



Por otra parte, **cuanto más fuerte sea un ácido, más débil será su base conjugada, y viceversa.**

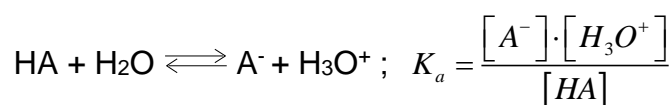
La medida cuantitativa de la fuerza de un ácido o de una base se puede expresar mediante el valor de la constante del equilibrio, obtenido al reaccionar el ácido o base con el agua:



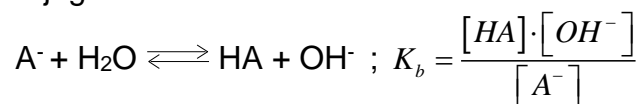
Reacciones de Transferencia de Protones

Ácido, HA	Base, B
$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
$K = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]}$	$K = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B] \cdot [H_2O]}$
En disoluciones diluidas: $K_a = K \cdot [H_2O] = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$	En disoluciones diluidas: $K_b = K \cdot [H_2O] = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$

Las constantes de acidez, K_a , y de basicidad, K_b , de una pareja ácido-base conjugados están relacionados entre sí, por ejemplo, para un ácido que se disocia en agua:



mientras que su base conjugada:



Se puede observar que: $K_a \cdot K_b = K_w$. Por tanto, a un **ácido fuerte** (alto valor de K_a) le corresponde una **base conjugada débil** (K_b pequeña), y viceversa.

El conocimiento de los valores de las constantes, permite ordenar ácidos (o bases), según su fuerza relativa, como se muestra en la tabla siguiente:

Ácido conjugado	Base conjugada	K_a	Ácido conjugado	Base conjugada	K_a
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	grande	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4,45 · 10 ⁻⁷
HBr	Br ⁻	grande	HCrO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻	3,2 · 10 ⁻⁷
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	grande	H ₂ PO ₃ ⁻	HPO ₃ ²⁻	2 · 10 ⁻⁷
HNO ₃	NO ₃ ⁻	grande	H ₂ S	HS ⁻	8,9 · 10 ⁻⁸
H ₂ CrO ₄	HCrO ₄ ⁻	grande	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6,34 · 10 ⁻⁸
H ₃ O ⁺	H ₂ O	55,4	HClO	ClO ⁻	4 · 10 ⁻⁸
HIO ₃	IO ₃ ⁻	1,9 · 10 ⁻¹	HCN	CN ⁻	7,25 · 10 ⁻¹⁰
H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻	5,36 · 10 ⁻²	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	5,82 · 10 ⁻¹⁰
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1,7 · 10 ⁻²	NH ₄ ⁺	NH ₃	5,69 · 10 ⁻¹⁰
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,04 · 10 ⁻²	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	4,69 · 10 ⁻¹⁰
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7,11 · 10 ⁻³	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻	1,2 · 10 ⁻¹⁰
HCOOH	COOH ⁻	2,1 · 10 ⁻⁴	H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	2,4 · 10 ⁻¹¹
H ₂ Se	HSe ⁻	1,7 · 10 ⁻⁴	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	2,38 · 10 ⁻¹²
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	1,76 · 10 ⁻⁵	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	4,79 · 10 ⁻¹³
CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	1,43 · 10 ⁻⁵	HS ⁻	S ²⁻	1,2 · 10 ⁻¹⁵
C ₆ H ₅ NH ⁺	C ₆ H ₅ N	6,31 · 10 ⁻⁶	H ₂ O	OH ⁻	1,82 · 10 ⁻¹⁶
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	5 · 10 ⁻⁶			

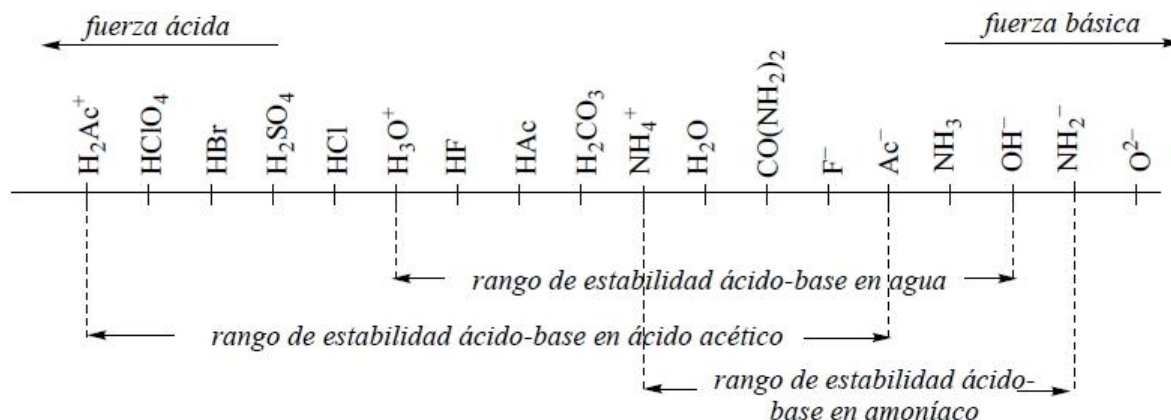
El ácido más fuerte que puede existir en disolución acuosa es el H₃O⁺, pues cualquier otro ácido más fuerte (HClO₄, HCl, HNO₃,...) tendrá su equilibrio de disociación desplazado en su totalidad a la derecha, siendo todos de fuerza



Reacciones de Transferencia de Protones

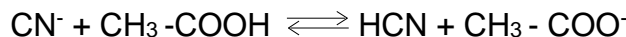
equivalente en disolución acuosa, pues la acidez de sus disoluciones es la que corresponde al H_3O^+ .

Se dice que el agua es un disolvente **nivelador**. Para poder apreciar las diferencias entre sus fuerzas se puede usar un disolvente más ácido que el agua, (ácido acético) o más básico que ésta (amoníaco), llamado disolvente **diferenciador**.



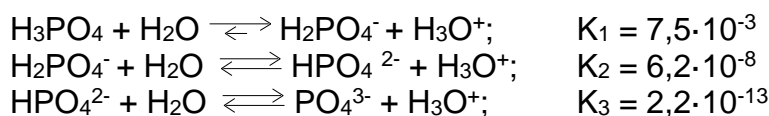
Como la tabla está encabezada por los ácidos que poseen mayor tendencia a ceder protones, y dicha tendencia disminuye hacia abajo, se deduce que cualquiera reaccionará con las bases pertenecientes a pares situados por debajo en la tabla. Por ejemplo, H_2SO_4 , es capaz de reaccionar con los iones HCO_3^- , para formar HSO_4^- y H_2CO_3 .

Ejercicio 7.- Si se mezclan 50 cm^3 de una disolución $0,5 \text{ M}$ de ácido acético con 50 cm^3 de otra disolución $0,5 \text{ M}$ de cianuro de potasio, se produce la reacción:



Calcular el valor de la constante de equilibrio correspondiente a esta reacción, y predecir el sentido en que se verificará. Los valores de las constantes de acidez correspondientes a los ácidos acéticos y cianhídrico son, respectivamente, $1,8 \cdot 10^{-5}$ y $4,9 \cdot 10^{-10}$.

No debe confundirse fuerza de un ácido o base, con el número total de protones que pueden ceder, o aceptar, sus moléculas. Los ácidos que sólo pueden ceder un protón se llaman **monopróticos** (o **monoácidos**), si pueden ceder más de uno, **polipróticos** (o **poliácidos**). Los ácidos polipróticos ceden los protones de forma escalonada, y cada vez con mayor dificultad (cada constante disminuye en un factor aproximado de 10^{-5}). Para el ácido fosfórico:



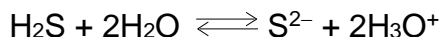
En disolución acuosa de ácido fosfórico, tendremos, además de H_2O y H_3O^+ , las siguientes especies, en proporciones decrecientes: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} .



Reacciones de Transferencia de Protones

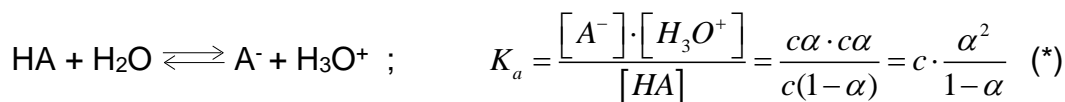
Análogamente a los ácidos, existen bases **monobásicas**, y **polibásicas**:
 $\text{Mg}(\text{OH})_2, \dots$

Ejercicio 8.- La primera constante de acidez del H_2S vale $9,1 \cdot 10^{-8}$, y la segunda, $1,1 \cdot 10^{-14}$. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio del siguiente proceso?



7 GRADO DE DISOCIACIÓN DE UN ÁCIDO O DE UNA BASE DÉBILES

El carácter fuerte o débil de un electrolito viene definido por su grado de disociación, α . Para el caso de un ácido débil, HA:



donde c es la concentración inicial de ácido (ley de dilución de Ostwald).

Un razonamiento análogo para las bases conduce a:

$$K_b = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = c \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad (*)$$

- Si la constante del ácido o de la base (K_a o K_b) es muy pequeña ($<10^{-6}$), entonces α también es pequeño, y por tanto $1-\alpha \approx 1$: $\alpha = \sqrt{\frac{K_{a,b}}{c}}$.

- Si la constante (K_a o K_b) es pequeña (pero $>10^{-6}$), despejando de (*):

$$c \cdot \alpha^2 + K_{a,b} \cdot \alpha - K_{a,b} = 0,$$

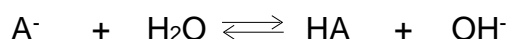
$$\text{de donde: } \alpha = \frac{-K_{a,b} + \sqrt{K_{a,b}^2 + 4c \cdot K_{a,b}}}{2c}; \quad \text{como } K_{a,b}^2 \ll 4c \cdot K_{a,b}: \alpha = \frac{-K_{a,b} + \sqrt{4c \cdot K_{a,b}}}{2c}.$$

Ejercicio 9.- Calcular el pH y el grado de disociación del ácido butanoico en una disolución 0,1 M del mismo ($K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$).

8 HIDRÓLISIS

Las disoluciones acuosas de las sales no tienen generalmente carácter neutro, sino que muchas presentan un comportamiento ácido o básico. La razón es que muchos iones presentes en la disolución, reaccionan con el agua, en un proceso conocido como **hidrólisis**.

☞ De acuerdo con la teoría de Brönsted-Lowry, la hidrólisis no es sino una reacción ácido-base, en la que un anión, actuando como base ($\text{CH}_3 - \text{COO}^-$, CN^- , ...) reacciona con el agua, que actúa como ácido:





Reacciones de Transferencia de Protones

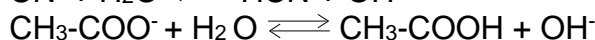
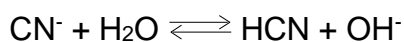
base 1 ácido 2 ácido1 base 2

Si el anión procede de una **sal de ácido débil y base fuerte** (A^- se comporta como base fuerte conjugada del ácido débil HA), la constante de hidrólisis será:

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

donde K_h es la constante de hidrólisis. Al producirse iones OH^- , la disolución tiene carácter básico.

Ejercicio 10.- Los iones cianuro y acetato, en disolución acuosa, se hidrolizan de acuerdo con las reacciones respectivas:



$K_a(HCN) = 4,9 \cdot 10^{-10}$; $K_a(CH_3-COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; calcular las K_h respectivas.

El grado de hidrólisis, α , es la fracción de moles de sal hidrolizados; si suponemos una concentración inicial, c , las concentraciones serán:

$$[HA] \approx [OH^-] = c \cdot \alpha; [A^-] = c \cdot (1 - \alpha) \Rightarrow K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (**)$$

- Si K_h es muy pequeña ($K_h < 10^{-6}$), $1 - \alpha \approx 1$: $\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c}}$
- Si $K_h > 10^{-6}$, despejando de (**): $c \cdot \alpha^2 + K_h \cdot \alpha - K_h = 0$, de donde:

$$\alpha = \frac{-K_h + \sqrt{K_h^2 + 4c \cdot K_h}}{2c}; \text{ como } K_h^2 \ll 4c \cdot K_h : \alpha = \frac{-K_h + \sqrt{4c \cdot K_h}}{2c}$$

Ejercicio 11.- Tenemos una disolución acuosa 0,2 M de acetato de sodio:

- Establecer la ecuación y K_h .
- Calcular el grado de hidrólisis.
- El pH.

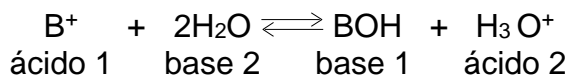
$K_a(CH_3-COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

☞ Si los aniones que forman la sal son **bases conjugadas de ácidos muy fuertes** (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- ,...), y, por tanto, bases más débiles que el agua, no pueden reaccionar con ella. Lo mismo si se trata de **cationes de bases fuertes** (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} ,...), pero ácidos más débiles que el agua, con lo cual no existe hidrólisis. Las disoluciones de NaI, KCl, $NaNO_3$, $KClO_4$,... tienen pH igual a 7, indicativo de que no existe hidrólisis.



Reacciones de Transferencia de Protones

☞ Si la sal proviene ahora de **ácido fuerte y base débil**, el catión (ácido fuerte) se hidroliza según la reacción:



la constante de hidrólisis vendrá dada por: $K_h = \frac{[BOH] \cdot [H_3O^+]}{[B^+]} = K_a = \frac{K_w}{K_b}$;

se produce un aumento en la concentración de H_3O^+ en la disolución, que poseerá carácter ácido.

De forma análoga al tratamiento de sal de ácido débil y base fuerte, el grado de hidrólisis, α , si suponemos una concentración, c , las concentraciones serán:

$$[BOH] \approx [H_3O^+] = c \cdot \alpha; [B^+] = c \cdot (1 - \alpha) \Rightarrow K_h = \frac{[BOH] \cdot [H_3O^+]}{[B^+]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (***)$$

- Si K_h es muy pequeña ($K_h < 10^{-6}$): $1 - \alpha \approx 1$:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot c}}$$

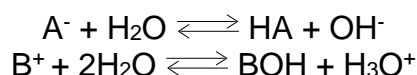
- Si $K_h > 10^{-6}$, análogamente al caso anterior y despejando de (***):

$$c \cdot \alpha^2 + K_h \cdot \alpha - K_h = 0, \text{ de donde:}$$

$$\alpha = \frac{-K_h + \sqrt{K_h^2 + 4c \cdot K_h}}{2c}; \text{ como } K_h^2 \ll 4c \cdot K_h : \alpha = \frac{-K_h + \sqrt{4c \cdot K_h}}{2c}.$$

Ejercicio 12.- Calcular la constante de hidrólisis, el grado de hidrólisis y el pH de una disolución 0,1 M de cloruro de amonio. K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

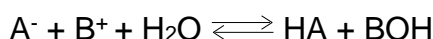
☞ En el caso de sal proveniente de **ácido débil y base débil**, el catión (ácido fuerte) y el anión (base fuerte) se hidrolizan según las reacciones:



La reacción global será:



o más breve:



Y la constante de hidrólisis:

$$K_h = \frac{[HA] \cdot [BOH]}{[A^-] \cdot [B^+]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}.$$



Reacciones de Transferencia de Protones

La disolución puede tener carácter ácido, básico o neutro, según predomine la hidrólisis del catión, del anión o ambas.

Al ser K_a y K_b diferentes, los dos iones se hidrolizan en grado diferente: se demuestra que el pH de una disolución de una **sal de ácido débil y base débil**, sólo depende de su naturaleza, siendo independiente de la concentración:

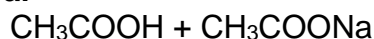
$\text{Si } K_a = K_b \Rightarrow \text{pH} = 7.$	$\text{Si } K_a > K_b \Rightarrow \text{pH} < 7.$	$\text{Si } K_a < K_b \Rightarrow \text{pH} > 7.$
---	---	---

Ejercicio 13.- Escribe el equilibrio producido al disolverse acetato de amonio en agua. ¿Qué pH poseerá la disolución obtenida?
 $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = (1,8 \cdot 10^{-5}); K_b(\text{NH}_3) = (1,8 \cdot 10^{-5}).$

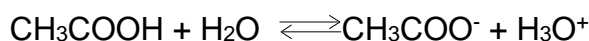
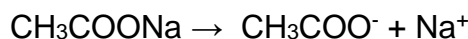
9 DISOLUCIONES TAMPÓN

Las soluciones **tampón**, también llamadas “**buffers**”, soluciones **amortiguadoras** o **reguladoras**, son soluciones **resistentes a la variación del pH** cuando se les añade un ácido o una base. Las hay de dos tipos:

- **Ácido débil + su sal**



En disolución habrá los siguientes equilibrios:

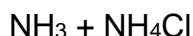


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Cuando se añade un ácido, los iones H^+ se combinarán con los CH_3COO^- del acetato de sodio para generar ácido, evitando que se acidifique la disolución.

Cuando se añade una base, los iones OH^- se combinarán con los H_3O^+ para formar agua, neutralizándose y evitando que la disolución se vuelva básica. El equilibrio de disociación del ácido se desplazará hacia la derecha para reponer los protones y hacer que el pH permanezca constante.

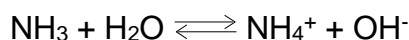
- **Base débil + su sal**



Las disociaciones serán:



Reacciones de Transferencia de Protones



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

También aquí, los ácidos o las bases añadidos serán neutralizados por los OH^- y por los NH_4^+ , respectivamente.

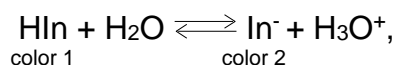
Las disoluciones tampón o reguladoras tienen la propiedad, como hemos visto, de oponerse a las variaciones del pH. Son muy utilizadas en las pruebas de tipo bioquímico para que las reacciones se produzcan en condiciones de pH similar al fisiológico, en los líquidos donde se mantienen tejidos y órganos vivos en espera de un trasplante, en disoluciones inyectables de medicamentos, etcétera.

10 DETERMINACIÓN DEL pH. INDICADORES

En multitud de procesos químicos (industriales, agrícolas, biológicos,...) es importante conocer el pH de las disoluciones, lo que puede hacerse a través de aparatos electroquímicos (**pH-metros**), o bien, a partir de los **indicadores**, menos exactos, pero más económicos.

Los indicadores son colorantes orgánicos complejos que tienen distinto color según el pH de la disolución en la que se encuentren. Se trata de **ácidos o bases débiles cuyas formas ácido y base conjugadas tienen colores diferentes**.

Supongamos un indicador de tipo ácido que representaremos por HIn que tiene el color 1, al disolverlo en agua se disociará de acuerdo con la reacción:



Si añadimos una pequeña cantidad de este indicador a una disolución ácida, la presencia de los cationes hidronio desplazará el anterior equilibrio hacia la izquierda (\leftarrow), apareciendo el **color 1** de su forma ácida.

Si la disolución es básica, los aniones OH^- neutralizarán los cationes hidronio procedentes de la disociación del indicador, desplazándose el equilibrio hacia la derecha (\rightarrow), y el colorante adquirirá la coloración de su forma iónica, **color 2**.

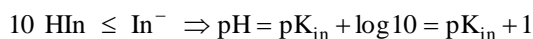
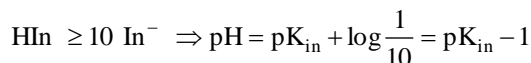
Si aplicamos la L.A.M al anterior equilibrio:

$$K_{in} = \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} \quad \text{de donde se deduce que} \quad \text{pH} = \text{p}K_{in} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

El ojo humano sólo puede distinguir predominio de un color sobre otro, cuando la concentración de una de las formas sea 10 veces mayor que la otra, por tanto:



Reacciones de Transferencia de Protones

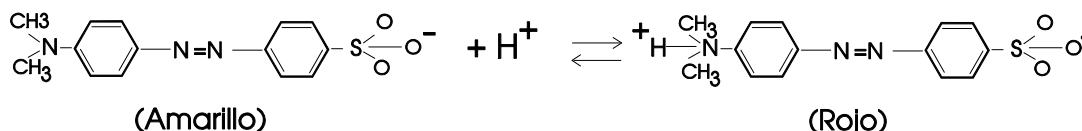


Para valores de pH comprendidos en el intervalo: $\text{pH} = \text{pK}_{\text{in}} \pm 1$, el indicador presentará un color intermedio (**zona de viraje**).

Un buen indicador debe poseer una zona de viraje estrecha, con diferencias de colores acusadas.

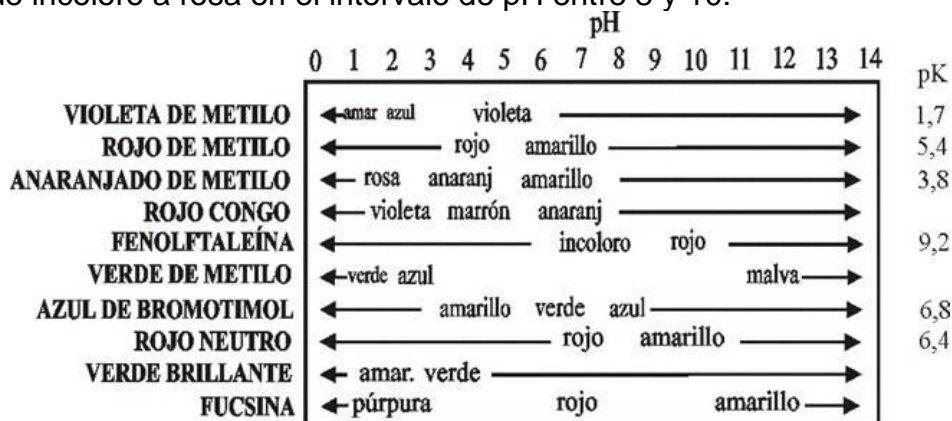
En la actualidad se fabrica el **papel indicador universal**, constituido por papel impregnado de una mezcla de indicadores y que presenta distintas coloraciones a distintos pH.

A continuación se indica la forma básica (izquierda) y ácida (derecha) del indicador anaranjado de metilo:



En el gráfico siguiente se presentan indicadores ácido-base comunes, su elección adecuada es un paso fundamental en los procesos de *valoraciones* (en el apartado 11, incidiremos con más profundidad en los procesos de valoración).

Especialmente indicada es la **fenolftaleína**, y de uso muy corriente, ya que cambia de incoloro a rosa en el intervalo de pH entre 8 y 10:



11 VOLUMETRÍAS DE NEUTRALIZACIÓN (VALORACIONES ÁCIDO-BASE)

La volumetría de neutralización es una técnica analítica, que permite calcular las concentraciones de un ácido o *acidimetría* (o bien de una base o *alcalimetría*) disueltos, a partir del volumen de una disolución básica (o ácida) de concentración conocida (**disolución patrón**), necesaria para su neutralización.



Reacciones de Transferencia de Protones

Para conocer el instante final de la neutralización (**punto de equivalencia**), se recurre a indicadores, cuya zona de viraje abarque el pH que corresponda a dicho punto. En el caso de valoraciones entre ácidos y bases fuertes, al no sufrir hidrólisis los iones aportados por ambos, el punto de equivalencia se produce a $\text{pH} = 7$, donde se cumple que: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

La realización práctica de las volumetrías ácido-base requiere medir con gran precisión los volúmenes de disoluciones. Para ello se utilizan *buretas*, donde se aloja la **disolución patrón**, que vierte sobre un *matraz erlenmeyer*, en el que se encuentra la disolución a medir, de la forma indicada en la figura.



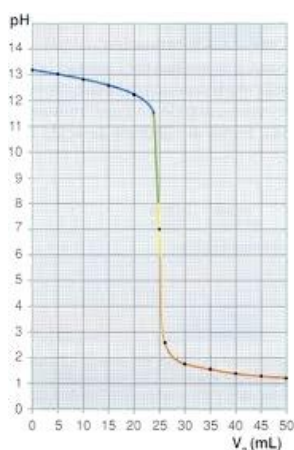
En el punto de equivalencia ha de cumplirse: **N.º de moles de protones = N.º de moles de aniones OH⁻**, que, en el caso de ácidos monopróticos y de bases monobásicas, equivale a decir **N.º de moles de ácido = N.º de moles de base**, o bien: $V_{\text{ácido}} \cdot M_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \cdot M_{\text{base}}$; donde V y M son los volúmenes y molaridades del ácido y de la base, respectivamente. En el caso de que los ácidos tengan más de un protón (H_2SO_4 , H_3PO_4 ,...) o que las bases posean más de un anión OH⁻, igualaremos el n.º de moles de H⁺ al n.º de moles de OH⁻, o trabajaremos con la *Normalidad* (equivalentes/litro) que, en definitiva, es lo mismo: En general, para cualquier ácido y base:

$$V_{\text{ácido}} \cdot N_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \cdot N_{\text{base}}$$

También se puede utilizar la expresión:

$$V_{\text{ácido}} \cdot M_{\text{ácido}} \cdot (n^{\circ}\text{H}^+)_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \cdot M_{\text{base}} \cdot (n^{\circ}\text{OH}^-)_{\text{base}}$$

Variación del pH en una valoración de base fuerte con ácido fuerte



Variación del pH en una valoración de ácido fuerte con base fuerte





Reacciones de Transferencia de Protones

Ejercicio 14.- a) Determina el volumen de ácido clorhídrico de densidad $1,2 \text{ g/cm}^3$ y del 40 % de riqueza que se precisa para preparar medio litro de disolución $0,1 \text{ M}$ del citado ácido.

b) A continuación se toman 150 cm^3 de disolución y se valoran con una disolución $0,2 \text{ M}$ de hidróxido sódico, de la que se emplean 77 cm^3 . Determina la verdadera molaridad del ácido.

Ejercicio 15.- Se han tratado de valorar 20 ml de una disolución de hidróxido de potasio $0,25 \text{ M}$, empleando para ello una disolución de ácido clorhídrico. Se han añadido 35 ml de esta disolución clorhídrica, pero hemos comprobado posteriormente que habíamos añadido 4 ml en exceso. Calcular la normalidad de la disolución de ácido clorhídrico, los gramos que contienen los 35 ml empleados y los moles de HCl que se han añadido en exceso.

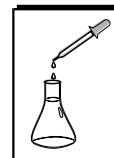
Ejercicio 16.- Determina la molaridad y el pH de una disolución de hidróxido de calcio, sabiendo que, para valorar 50 cm^3 del mismo, se gastaron 60 cm^3 de una disolución de HCl $0,1 \text{ M}$



Reacciones de Transferencia de Protones

PREGUNTAS DE SELECTIVIDAD

- 1.- a) Aplicando la teoría de Brönsted y Lowry, en disolución acuosa, razone si son ácidos o bases las especies HCO_3^- y NH_3 .
b) Indique cuáles son las bases conjugadas de los ácidos H_3O^+ y HNO_2 .
c) Indique cuáles son los ácidos conjugados de las bases Cl^- y HSO_4^- .
- 2.- Complete los siguientes equilibrios ácido-base identificando, de forma razonada, los pares ácido-base conjugados:
- a) $\text{-----} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
b) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{-----}$
c) $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{-----}$
- 3.- Complete las siguientes reacciones e indique las sustancias que actúan como ácido y como base, y sus pares conjugados, según la teoría de Brönsted-Lowry.
- a) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
b) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow$
c) $\text{H}_2\text{O} + (\text{CO}_3)^{2-} \rightarrow$
- 4.- a) Escriba las ecuaciones que justifican el comportamiento como ácido o base en medio acuoso, según la teoría de Brönsted-Lowry, de las especies: HBrO ; CN^- ; OH^- ; NH_4^+ ; HSO_3^- .
b) Indique el ácido o base conjugado de cada una de las especies anteriores.
- 5.- En 500 mL de una disolución acuosa 0,1 M de NaOH.
a) ¿Cuál es la concentración de iones OH^- ?
b) ¿Cuál es la concentración de iones H_3O^+ ?
c) ¿Cuál es el pH?
- 6.- a) Calcule la masa de NaOH sólido del 80% de pureza en peso, necesaria para preparar 250mL de disolución acuosa 0,025 M.
b) Explique el procedimiento para preparar la disolución, indicando el material necesario.
- Masas atómicas: H=1; O=16; Na=23.
- 7.- Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
a) Un ácido débil es aquel ácido cuyas disoluciones son diluidas.
b) En las disoluciones de las bases débiles, éstas se encuentran totalmente disociadas.
c) La disociación de un ácido fuerte en una disolución diluida es prácticamente total.
- 8.- Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
a) A igual molaridad, cuanto más débil es un ácido menor es el pH de sus disoluciones.



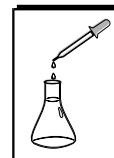
Reacciones de Transferencia de Protones

- b) A un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil.
c) No existen disoluciones diluidas de un ácido fuerte.
- 9.- a) ¿Qué significado tienen los términos fuerte y débil referidos a un ácido o a una base?
b) Si se añade agua a una disolución de $\text{pH} = 4$ ¿qué le ocurre a la concentración de H_3O^+ ?
- 10.- Se prepara en el laboratorio un litro de disolución 0,5 M de ácido clorhídrico a partir de uno comercial contenido en un frasco en cuya etiqueta se lee:
Pureza = 35% en peso; Densidad = 1,15 g/mL; Masa molecular = 36,5.
a) Calcule el volumen necesario de ácido concentrado para preparar la disolución.
b) Describa el proceso que ha seguido y el material de laboratorio empleado.
- 11.- Razone qué ocurrirá con el pH cuando:
a) Se añade agua a una disolución de un ácido fuerte.
b) Se añade agua a una disolución de una base fuerte.
- 12.- Se preparan 250 mL de disolución 1,5 M de ácido nítrico a partir de un ácido nítrico comercial del 67% en peso y densidad 1,40 g/mL.
a) Calcule la molaridad del ácido concentrado y el volumen del mismo necesario para preparar los 250 mL de disolución de ácido nítrico 1,5 M.
b) Describa el procedimiento a seguir y el material de laboratorio a utilizar para preparar la disolución anterior.
- Masas atómicas: H=1; N=14; O=16.
- 13.- a) ¿Cuál es el pH de 50 mL de una disolución 0,1 M de NaOH?
b) ¿Cuál será el pH de la disolución que resulta al añadir agua a la anterior hasta que el volumen resultante sea diez veces mayor?
c) ¿Cuál es el pH de 100 mL de una disolución 0,01 M de HCl?
- 14.- a) Calcule los gramos de NaOH que se necesitan para preparar 250 mL de una disolución acuosa de $\text{pH} = 13$.
b) Describa el material necesario y el procedimiento a seguir para preparar la disolución de NaOH.
- Masas atómicas: H=1; O=16; Na=23.
- 15.- A 15 gramos de ácido acético (CH_3COOH) se añade la cantidad suficiente de agua para obtener 500 mL de disolución. Calcule:
a) El pH de la disolución que resulta.
b) El grado de disociación del ácido acético.
- Datos: K_a del ácido acético = $1,8 \cdot 10^{-5}$.
Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16.
- 16.- a) Calcule los gramos de ácidos acético CH_3COOH que se deben disolver en agua para obtener 500 mL de una disolución que tenga un $\text{pH} = 2,72$.



Reacciones de Transferencia de Protones

- b) Describa el material y el procedimiento a seguir para preparar la disolución anterior.
- Datos = $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; Masas atómicas: H=1; C=12; O=16.
- 17.- La constante K_b del NH_3 es $1,8 \cdot 10^{-5}$ a 25°C . Calcule.
- la concentración de las especies iónicas en una disolución 0,2 M de amoníaco.
 - El pH de la disolución y el grado de disociación del amoníaco.
- 18.- a) ¿Cuál es el pH de 50 mL de una disolución de HCl 0,5 M?
b) Si añadimos agua a los 50 mL de la disolución anterior hasta alcanzar un volumen de 500 mL, ¿cuál será el nuevo pH?
c) Describa el procedimiento a seguir y el material necesario para preparar la disolución más diluida.
- 19.- El pH de una disolución 0,05 M de un ácido monoprótico es 3. Calcule:
- El grado de disociación del ácido en esta disolución.
 - El valor de la constante K_a del ácido.
- 20.- a) Escriba el equilibrio de hidrólisis del ion amonio (NH_4^+), identificando en el mismo las especies que actúan como ácido o como base de Brønsted.
b) Razone cómo variará la concentración del ion amonio al añadir una disolución de NaOH.
c) Razone cómo variará la concentración del ion amonio al añadir una disolución de HCl.
- 21.- Algunas sales al disolverse en agua originan disoluciones ácidas; otras, disoluciones básicas y otras, disoluciones neutras.
- Justifique este comportamiento.
 - Escriba las ecuaciones químicas correspondientes a la disolución en agua de las sales: KNO_3 ; CH_3COONa ; NH_4Cl .
- 22.- Se preparan disoluciones acuosas de las siguientes sales: CaCl_2 , NH_4Cl y Na_2CO_3 .
- Indique razonadamente el carácter ácido, básico o neutro de las mismas.
 - A 25°C , la constante del equilibrio:
$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$
es $1,8 \cdot 10^{-5}$. Se añaden 7 gramos de amoníaco a la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución.
- Calcule el pH de la disolución.
 - Calcule el grado de disociación del amoníaco.
- Masas atómicas: H = 1; N = 14.
- 23.- Calcule:
- El pH de una disolución de HCl 0,02 M y el de otra disolución de NaOH 0,025 M.



Reacciones de Transferencia de Protones

- b) El pH de la disolución que resulta al mezclar 120 mL de la primera disolución con 100 mL de la segunda disolución (se considera que los volúmenes son aditivos).

24.- La concentración de HCl de un jugo gástrico es 0,15 M.

- a) ¿Cuántos gramos de HCl hay en 100 mL de ese jugo?:
b) ¿Qué masa de hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, será necesario para neutralizar el ácido anterior?

Masas atómicas: H = 1; O = 16; Al = 27; Cl = 35,5.

25.- La fenolftaleína es un indicador ácido-base que cambia de incoloro a rosa en el intervalo de pH 8 (incoloro) a pH 9,5 (rosa).

- a) ¿Qué color presentará este indicador en una disolución acuosa de cloruro de amónico, NH_4Cl ?
b) ¿Qué color presentará este indicador en una disolución de NaOH 10^{-3} M?

Razone las respuestas.

26.- a) Calcule el volumen de una disolución de NaOH 0,1 M que se requiere para neutralizar 27,5 mL de una disolución 0,25 M de HCl.

- b) Indique el procedimiento experimental a seguir y el material necesario para realizar la valoración anterior.

27.- Se necesita conocer la concentración molar de una disolución de HCl. Si se dispone de una disolución de NaOH de concentración 0,02 M:

- a) Explique el procedimiento a seguir para determinar la concentración de la disolución ácida.
b) Si se gastan 22,5 mL de disolución de la base para neutralizar 25 mL de la disolución ácida, ¿cuál es la concentración del ácido?

28.- De un frasco que contiene el producto comercial “agua fuerte” (HCl del 25% en peso y densidad 1,09 g/mL), se toman con una pipeta 20 mL y se vierten en un matraz aforado de 200 mL, enrasando con agua hasta ese volumen. Calcule:

- a) El pH de la disolución diluida.
b) ¿Qué volumen de una disolución de NaOH 0,5 M será necesario para neutralizar 20 mL de la disolución diluida?

Masas atómicas: H=1; Cl=35,5.

29.- Se disuelven 5 g de NaOH en agua suficiente para preparar 300 mL de disolución. Calcule:

- a) la molaridad de la disolución y el valor del pH.
b) La molaridad de una disolución de HBr , de la que 30 mL de la misma son neutralizados con 25 mL de la disolución de la base.

Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23.



Reacciones de Transferencia de Protones

ACTIVIDADES DE AMPLIACIÓN

A1: ¿Qué son, cómo se preparan y qué particularidad poseen las disoluciones reguladoras de pH?. Escribe dos ejemplos, uno para pH ácido y otro para pH básico.

A2: Sobre 100 cm³ de una disolución 0,025 M de hidróxido de sodio, se añaden 40 cm³ de una disolución 0,115 M de ácido clorhídrico. Calcula el pOH de la disolución resultante.

A3: La concentración de protones de una disolución 0,1 M de un ácido débil AH es 0,0035 molar. a) Escribe la ecuación química del proceso ácido base que se establece entre esa especie química y el agua b) Determina el valor de la constante de acidez para la especie AH c) Determina la concentración necesaria de ese ácido para obtener una disolución de pH igual a 2.

A4: Utilizando la teoría protónica (Brönsted-Lowry), indica y justifica cuales de las siguientes sustancias son ácidos o bases. SO₄²⁻ ; HCO₃¹⁻ ; Cl¹⁻ ; H₃O⁺

A5: Dados los pares:



Elige el ácido más fuerte y la base más fuerte. Justifica tu elección.

A6: Calcula el pH de una disolución 0,5 molar de cianuro de potasio (K_a del ácido cianhídrico es 4,9 · 10⁻¹⁰).

A7: Al disolver una sal en agua, ¿podemos obtener un pH básico?. En caso posible, razona la respuesta y pon un ejemplo.

A8: Calcula la [H₃O⁺] y el pH de una disolución 0,01 M de ácido nitroso. Dato: K_a=4,5 · 10⁻⁵

A9: Calcula el pH y el grado de disociación del ácido acético en una disolución que es simultáneamente 0,1 M en ácido acético y 0,05 M en ácido clorhídrico. (La constante ácida para el ácido acético es K_a=1,8 · 10⁻⁵)

A10: Indicar cómo será el pH de las disoluciones de los siguientes compuestos: a) cloruro de sodio b) acetato de sodio c) acetato de amonio d) cloruro de amonio (K_{NH3}=K_{CH3COOH})



Reacciones de Transferencia de Protones

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DEL TEMA 6

- 1- $S^{2-} + H_3O^+ ; H_2S + H_2O ; HCO_3^{1-} + H_3O^+ ; CO_3^{2-} + H_3O^+$
- 2- 0,1 M
- 3- $NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_2^{1-} + NH_4^{1+} ; HCOOH + HCOOH \rightleftharpoons HCOO^{1-} + HCOOH_2^{1+} ; H_3C-COOH + H_3C-COOH \rightleftharpoons H_3C-COO^{1-} + H_3C-COOH_2^{1+} ; H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^{1-} + H_3SO_4^{1+} ; HNO_3 + HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^{1-} + H_2NO_3^{1+}$
- 4- 1,3
- 5- 12,2
- 6- $2,51 \cdot 10^{-4}$ M
- 7- $K=36734,7$, equilibrio desplazado de izquierda a derecha
- 8- 10^{-21} (mol/l)²
- 9- pH=2,91 ; $\alpha=0,012$
- 10- $K_h(CN^-)=2,04 \cdot 10^{-5} ; K_h(CH_3COO^-)= 5,56 \cdot 10^{-10}$
- 11- a) $K_h(CH_3COO^-)= 5,56 \cdot 10^{-10}$ b) $\alpha=5,3 \cdot 10^{-5}$ c) pH=9,02
- 12- $K_h(NH_4^+)= 5,56 \cdot 10^{-10} ; \alpha=7,5 \cdot 10^{-5} ; pH=5,13$
- 13- pH=7
- 14- a) 3,8 ml b) 0,102 M
- 15- 0,16 N ; 0,2044 g ; $6,4 \cdot 10^{-4}$ mol
- 16- 0,06 M ; pH=13,08

PREGUNTAS DE SELECTIVIDAD

- S1- b) H_2O ; NO_2^{1-} c) HCl ; H_2SO_4
- S2- a) HCO_3^{1-} b) NH_3 c) HF
- S3- a) $NH_3 + H_3O^+$ b) $NH_3 + H_2O$ c) $OH^- + HCO_3^-$
- S4- $HBrO/BrO^{1-} ; CN^{1-}/HCN ; OH^-/H_2O ; NH_4^+/NH_3 ; HSO_3^{1-}/H_2SO_3 ; HSO_3^{1-}/SO_3^{2-}$
- S5- a) 0,1 M b) 10^{-13} M c) 13
- S6- a) 0,3125 g
- S7- a) F b) F c) V
- S8- a) F b) V c) F
- S9- Se diluye y disminuye la concentración de hidrogenoiones. Se hará menor que 10^{-4} y su pH se hará mayor que 4.
- S10- 0,045 l
- S11- a) pH \uparrow b) pH \downarrow
- S12- 14,89 M ; 0,025 l
- S13- a) 13 b) 12 c) 2
- S14- 1 g
- S15- a) 2,5 b) $5,98 \cdot 10^{-3}$
- S16- 6,12 g
- S17- a) $[NH_4^+] = [OH^-] = 1,89 \cdot 10^{-3}$ M b) pH= 11,3 ; $\alpha = 9,44 \cdot 10^{-3}$
- S18- a) 0,3 b) 1,3
- S19- a) 0,02 b) $2,04 \cdot 10^{-5}$



Reacciones de Transferencia de Protones

- S20- a) NH_4^+ (ac1) + H_2O (b2) \rightleftharpoons NH_3 (b1) + H_3O^+ (ac2) b) $[\text{NH}_4^+] \downarrow$
c) $[\text{NH}_4^+] \uparrow$
- S22- (1) CaCl_2 (neutro) ; NH_4Cl (ácido) ; Na_2CO_3 (básico) (2) a) $\text{pH}=11,58$ b)
 $\alpha=4,67 \cdot 10^{-3}$
- S23- a) 1,7 ; 12,4 b) 10,66
- S24- a) 0,548 g b) 0,39 g
- S25- a) incoloro b) rosa
- S26- 0,0688 l
- S27- 0,018 N
- S28- a) 0,13 b) 30 ml
- S29- a) 0,417 M ; $\text{pH}=13,62$ b) 0,3474 M

ACTIVIDADES DE AMPLIACIÓN

A1: Disoluciones que mantienen casi constante el pH aún cuando se añadan pequeñas cantidades de cualquier ácido o base. Se preparan haciendo una disolución acuosa de un ácido débil y su base conjugada (para pH ácido), o bien de una base débil y su ácido conjugado (para pH básico). Ácido acético/acetato. Amoníaco/cloruro de amonio.

A2: $\text{pOH} = 12,2$

A3: a) $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^{1-} + \text{H}_3\text{O}^+$ b) $1,27 \cdot 10^{-4}$ c) 0,79 M

A4: SO_4^{2-} (base); HCO_3^{1-} (ácido o base); Cl^{1-} (base muy débil); H_3O^+ (ácido)

A5: HF (ácido más fuerte) ; CN^{1-} (base más fuerte)

A6: 11,5

A7: Sí, si la sal procede de un ácido débil y una base fuerte. $\text{CH}_3\text{-COONa}$

A8: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,7 \cdot 10^{-4}$; $\text{pH}=3,2$

A9: $\text{pH}= 1,3$; $\alpha= 3,6 \cdot 10^{-4}$

A10: a) 7 b) >7 c) 7 d) <7

HIDRÓLISIS DE SALES

SALES PROCEDENTES DE ÁCIDO FUERTE Y BASE FUERTE

Por ejemplo: NaCl

El cloruro de sodio se disocia totalmente en sus iones: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

Las reacciones de hidrólisis de estos iones serían:

$Na^+ + H_2O \rightarrow$ *no se produce la hidrólisis*
(porque daría una base fuerte)

$Cl^- + H_2O \rightarrow$ *no se produce la hidrólisis*
(porque daría un ácido fuerte)

***La disolución en agua de sales que tienen su origen en ácido fuerte y base fuerte no hidrolizan el agua y la disolución resultante es neutra, con un pH=7.**

Otros ejemplos:



SALES PROCEDENTES DE ÁCIDO DÉBIL Y BASE FUERTE

Por ejemplo: CH_3COONa

El acetato de sodio se disocia totalmente en sus iones: $CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$

Las reacciones de hidrólisis de estos iones serían:

$Na^+ + H_2O \rightarrow$ *no se produce la hidrólisis*
(porque daría una base fuerte)

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

El anión acetato, que es la base conjugada débil de un ácido débil (ácido acético), sí reaccionará con el agua haciendo que $[OH^-] > [H_3O^+]$

***La disolución en agua de sales que tienen su origen en ácido débil y base fuerte produce una disolución básica, con un pH>7.**

Otros ejemplos:



SALES PROCEDENTES DE ÁCIDO FUERTE Y BASE DÉBIL

Por ejemplo: NH_4Cl

El cloruro de amonio se disocia totalmente en sus iones: $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

Las reacciones de hidrólisis de estos iones serían:

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$Cl^- + H_2O \rightarrow$ *no se produce la hidrólisis*
(porque daría un ácido fuerte)

El catión amonio, que es el ácido conjugado débil de un base débil (amoníaco), sí reaccionará con el agua haciendo que $[H_3O^+] > [OH^-]$

***La disolución en agua de sales que tienen su origen en ácido fuerte y base débil produce una disolución ácida, con un pH<7.**

Otros ejemplos:



SALES PROCEDENTES DE ÁCIDO DÉBIL Y BASE DÉBIL

Por ejemplo: CH_3COONH_4

El acetato de amonio se disocia totalmente en sus iones: $CH_3COONH_4 \rightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$

Las reacciones de hidrólisis de estos iones serían:

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

Al producirse iones hidronio y también iones hidroxilo, el pH final depende de las constantes de acidez y basicidad de los iones.

La disolución en agua de sales que tienen su origen en ácido débil y base débil produce una disolución que puede ser ácida, neutra o básica:

***Si $K_a > K_b$, $[H_3O^+] > [OH^-]$, pH<7 (dis. ácida)**

***Si $K_a = K_b$, $[H_3O^+] = [OH^-]$, pH=7 (dis. neutra)**

***Si $K_b > K_a$, $[OH^-] > [H_3O^+]$, pH>7 (dis. básica)**

Otros ejemplos:



NEUTRALIZACIÓN EN UNA REACCIÓN ÁCIDO-BASE

$$n^\circ \text{ moles } H^+ = n^\circ \text{ moles } OH^-$$

$$V_a \cdot M_a \cdot (n^\circ H)_a = V_b \cdot M_b \cdot (n^\circ OH)_b$$

$$V_a \cdot \frac{(n^\circ \text{ mol})_a}{V_a} \cdot (n^\circ H)_a = V_b \cdot \frac{(n^\circ \text{ mol})_b}{V_b} \cdot (n^\circ OH)_b$$

$$(n^\circ \text{ mol})_a \cdot (n^\circ H)_a = (n^\circ \text{ mol})_b \cdot (n^\circ OH)_b$$

$$n^\circ \text{ moles } H^+ = n^\circ \text{ moles } OH^-$$

$$V_a \cdot N_a = V_b \cdot N_b$$

$$V_a \cdot \frac{(n^\circ \text{ eq})_a}{V_a} = V_b \cdot \frac{(n^\circ \text{ eq})_b}{V_b}$$

$$(n^\circ \text{ eq})_a = (n^\circ \text{ eq})_b$$

$$\frac{m_a}{(p.\text{eq})_a} = \frac{m_b}{(p.\text{eq})_b}$$

$$\frac{m_a}{(p.\text{molar})_a} = \frac{m_b}{(p.\text{molar})_b} \cdot \frac{(n^\circ OH)_b}{(n^\circ H)_a}$$

$$(n^\circ H)_a \cdot \frac{m_a}{(p.\text{molar})_a} = (n^\circ OH)_b \cdot \frac{m_b}{(p.\text{molar})_b}$$

$$(n^\circ H)_a \cdot (n^\circ \text{ mol})_a = (n^\circ OH)_b \cdot (n^\circ \text{ mol})_b$$

$$n^\circ \text{ moles } H^+ = n^\circ \text{ moles } OH^-$$

V_a : volumen del ácido; M_a : Molaridad del ácido; $(n^\circ H)_a$: número de hidrógenos en una molécula de ácido; $(n^\circ \text{ mol})_a$: número de moles de ácido en la disolución; $n^\circ \text{ moles } H^+$: número de moles de H^+ que produce el ácido; N_a : concentración normal o normalidad del ácido; $(n^\circ \text{ eq})_a$: número de equivalentes de ácido; m_a : masa de ácido; $(p.\text{eq})_a$: peso equivalente del ácido; $(p.\text{molar})_a$: peso de un mol de ácido.