Química 2.º Bach

Rodrigo Alcaraz de la Osa



### Teorias ácido-dase

#### Teoría de Arrhenius

Propuesta por el sueco Svante Arrhenius en 1884, constituye la primera definición moderna de ácidos y bases en términos moleculares:

*Ácido* Sustancia que se disocia en agua formando cationes hidrógeno (H<sup>+</sup>). *Base* Sustancia que se disocia en agua formando aniones hidróxido (OH<sup>-</sup>).

### Teoría de Brønsted-Lowry

Propuesta en 1923 independientemente por el danés Johannes Nicolaus Brønsted y el inglés Martin Lowry, se basa en la idea de pares de ácido-base conjugados. Cuando un ácido, HA, reacciona con una base, B, el ácido forma su base conjugada, A<sup>-</sup>, y la base forma su ácido conjugado, HB<sup>+</sup>, mediante el intercambio de un protón (catión H<sup>+</sup>):

$$HA + B \implies A^- + HB^+$$
ácido base base conjugada ácido conjuga

Ácido Sustancia capaz de ceder protones (H<sup>+</sup>) a una base:  $HA + H_2O \implies A^- + H_3O^+$ .

Base Sustancia capaz de aceptar protones (H<sup>+</sup>) de un ácido:  $B + H_2O \implies HB^+ + OH^-$ .

Esta teoría se considera una GENERALIZACIÓN de la teoría de ARRHENIUS.

# Fuerza relativa de los ácidos y bases

En función de cuan ionizado/a o disociado/a se encuentre un ácido o una base, distinguimos entre ácidos/bases fuertes y débiles, términos que describen la facilidad para conducir la electricidad (gracias a la mayor o menor presencia de iones en la disolución).

#### Grado de ionización

También llamado GRADO DE DISOCIACIÓN, α, se define como el cociente entre la cantidad de ácido/base ionizado/a y la cantidad de ácido/base inicial:

$$\alpha = \frac{\text{cantidad de ácido/base ionizado/a}}{\text{cantidad de ácido/base inicial}}$$

Suele expresarse en tanto por ciento (%).

Ácidos y bases fuertes Totalmente ionizados/as ( $\alpha \approx 1$ ). Conducen bien la electricidad.

- Ácidos: HClO<sub>4</sub>, HI(ac), HBr(ac), HCl(ac), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1<sup>a</sup> ionización) y HNO<sub>3</sub>.
- Bases: Hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Ácidos y bases débiles Parcialmente ionizados/as:  $\alpha < 1$ . Conducen mal la electricidad.

- Ácidos: HF(ac), H<sub>2</sub>S(ac), H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>2</sub> y ácidos orgánicos, como el CH<sub>3</sub>COOH.
- Bases: NH<sub>3</sub> (o NH<sub>4</sub>OH) y bases orgánicas nitrogenadas, como aminas.

## Constante de disociación

Es una medida de la FUERZA de un ÁCIDO/BASE en disolución:

	ÁCIDO	BASE
EQUILIBRIO	$HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$	$B + H_2O \Longrightarrow HB^+ + OH^-$
CONSTANTE	$K_{\rm a} = \frac{[{\rm A}^{-}][{\rm H}_{\rm 3}{\rm O}^{+}]}{[{\rm HA}]}$	$K_{\rm b} = \frac{[{\rm HB}^+][{\rm OH}^-]}{[{\rm B}]}$
COLOGARITMO	$pK_a = -\log K_a$	$pK_b = -\log K_b$

## Equilibrio iónico del agua

El **agua** es una sustancia **anfiprótica** (puede tanto donar como aceptar un protón  $H^+$ ), lo que le permite actuar tanto como ácido o como base (**anfoterismo**). El **equilibrio iónico del agua** hace referencia a la reacción química en la que dos moléculas de agua reaccionan para producir un ion **oxonio** ( $H_3O^+$ ) y un ion **hidróxido** ( $OH^-$ ):

$$H_2O + H_2O \Longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

La constante de equilibrio, denominada **producto iónico del agua**, y denotada por  $K_{\rm w}$ , puede aproximarse por el producto:

$$K_{\rm w} = [{\rm H_3O^+}][{\rm OH^-}]$$
  
A 25 °C:  $[{\rm H_3O^+}] = [{\rm OH^-}] = 10^{-7} \,\mathrm{M} \Longrightarrow K_{\rm w} = 10^{-14}$ 

## Relación entre $K_a$ y $K_b$

Dado un ácido, HA, y su base conjugada, A<sup>-</sup>, podemos multiplicar  $K_a$  y  $K_b$ :

$$K_{\rm a} \cdot K_{\rm b} = \frac{[{\rm A}^-][{\rm H}_3{\rm O}^+]}{[{\rm HA}]} \cdot \frac{[{\rm HA}][{\rm OH}^-]}{[{\rm A}^-]} = [{\rm H}_3{\rm O}^+][{\rm OH}^-] = K_{\rm w},$$

por lo que (suponiendo T = 25 °C):

$$K_{a} \cdot K_{b} = K_{w} = 10^{-14}$$
  
 $pK_{a} + pK_{b} = pK_{w} = 14$ 

# Concepto de ph

Se define el pH como el cologaritmo de la concentración de iones oxonio,  $H_3O^+$ :

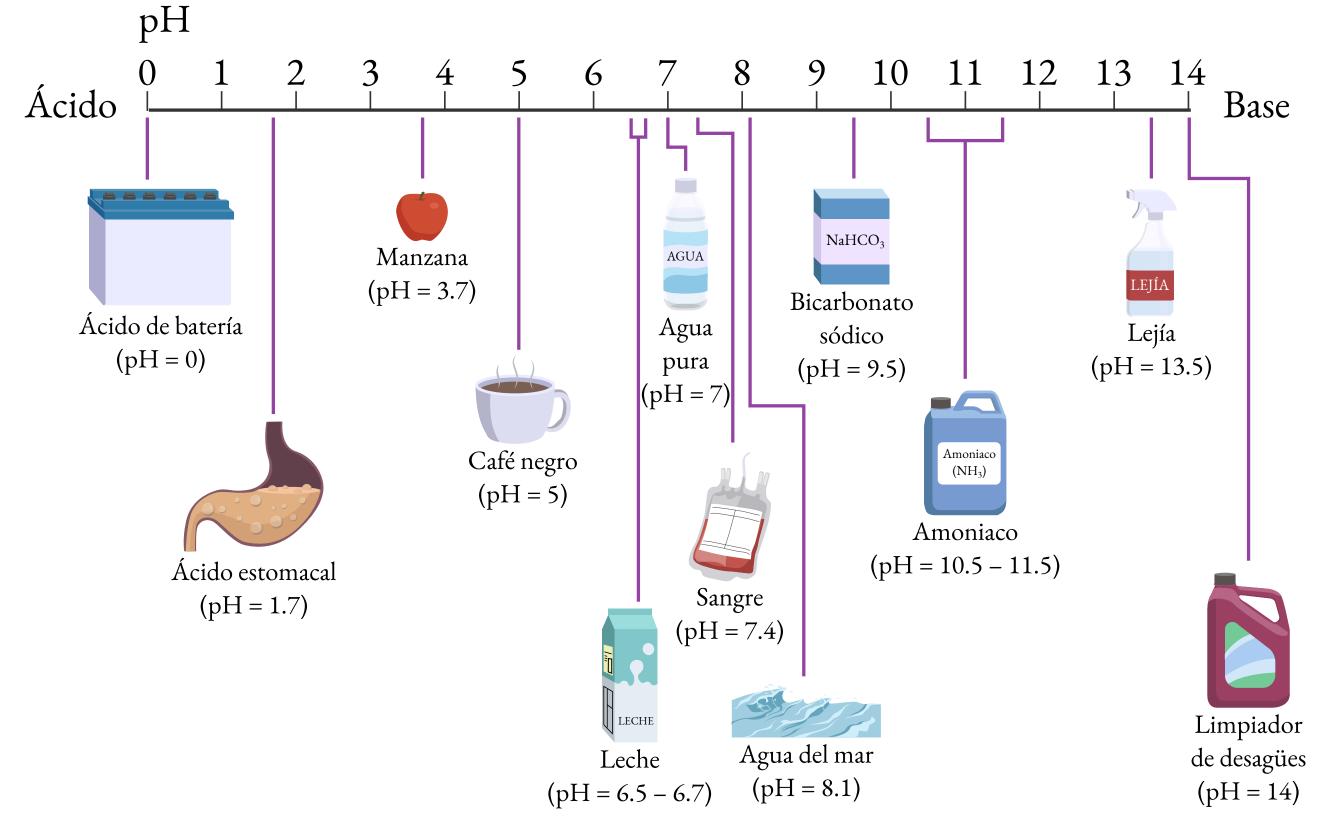
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Análogamente se define el pOH en función de la concentración de iones hidróxido, OH-:

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

A partir de la expresión del **producto iónico del agua**,  $K_{\rm w}$ , tomando **logaritmos**:

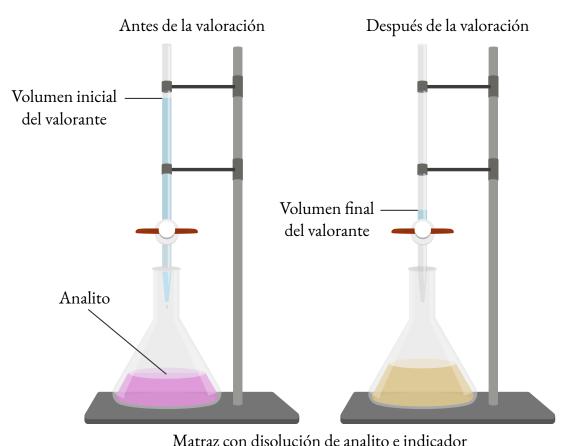
$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$
  
 $log[H_3O^+] + log[OH^-] = log K_w$   
 $-pH - pOH = -14$   
 $pH + pOH = 14$ 

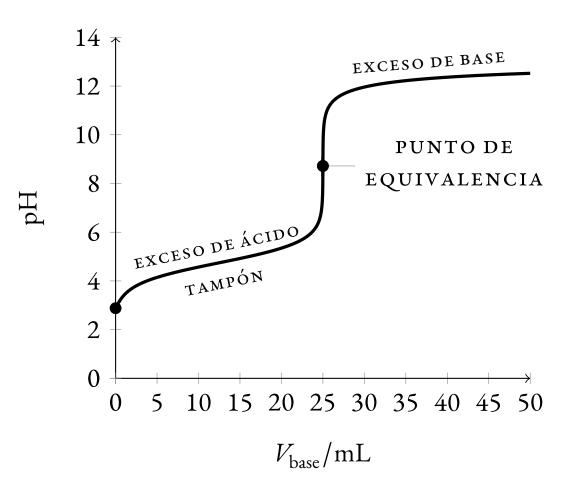


Traducida y adaptada de https://www.coursehero.com/sg/cell-biology/ph-and-the-ph-scale/.

## Volumetrias de neutralización ácido-base

Una valoración/titulación ácido-base es un método de análisis químico cuantitativo para determinar la concentración de un ácido o base (*analito*), neutralizándolo exactamente con una disolución estándar de base o ácido de concentración conocida (valorante).





Traducida y adaptada de https:
//www.coursehero.com/sg/general-chemistry/
quantitative-analysis-of-acids-and-bases/.

Curva de valoración/titulación de 25 mL de ácido acético 0.1 м con hidróxido de sodio 0.1 м.

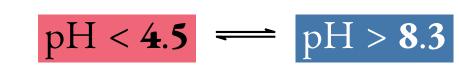
NEUTRALIZACIÓN: ÁCIDO + BASE  → SAL + AGUA				
ANALITO	FUERTE	ÁCIDO DÉBIL	BASE DÉBIL	
pH (equivalencia)	7	> 7	< 7	
INDICADOR (vira en medio)	NEUTRO	BÁSICO	ÁCIDO	

## Indicadores ácido-base

Un **indicador** de pH es un compuesto químico *halocrómico* (cambia de color —*vira*— ante cambios de pH) que se añade en pequeñas cantidades a una disolución para poder determinar visualmente su pH (acidez o basicidad). El cambio de color se denomina **viraje**.

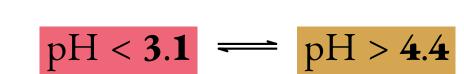
#### **Tornasol**

Mezcla soluble en agua de diferentes colorantes extraídos de LÍQUENES. Absorbido en papel de filtro constituye uno de los indicadores de pH más antiguos utilizados (~ 1300).



## Naranja de metilo (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S)

Colorante azoderivado que vira de rojo a naranja-amarillo en MEDIO ÁCIDO:



## Fenolftaleína (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)

Indicador de pH incoloro en medio ácido que vira a rosa en MEDIO BÁSICO:

$$pH < 8.3 \implies 8.3 < pH < 10$$

#### Indicador universal

MEZCLA DE INDICADORES (azul de timol, rojo de metilo, azul de bromotimol y fenolftaleína) que presenta cambios suaves de color en una amplia gama de valores de pH.

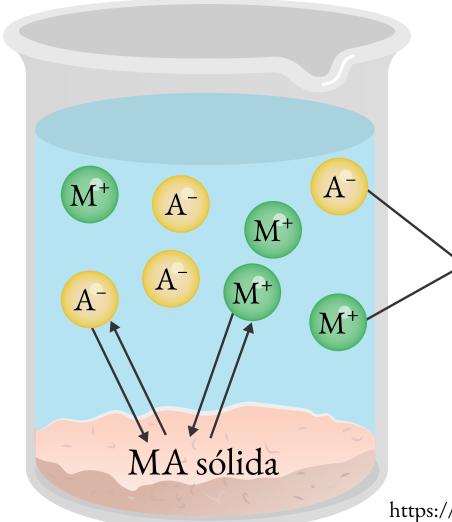
rango de pH	< 3	3-6	7	8-11	> 11
MEDIO	ácido fuerte	ácido débil	neutro	base débil	base fuerte
COLOR	rojo	naranja/amarillo	verde	azul	violeta

Química 2.º Bach

Rodrigo Alcaraz de la Osa



### l'oroisis de sales



Cuando una sal se disuelve en agua, se disocia en sus **iones**. Si estos iones son capaces de reaccionar con las moléculas de agua y formar ácidos o bases conjugados, decimos que se produce una reacción de **hidrólisis**.

Traducida y adaptada de https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/solutions-are-in-equilibrium/

En lo que sigue, suponemos siempre CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS:

### Sales de ácido fuerte y base fuerte

Cuando los iones en los que se disocia una sal provienen de ácidos/bases fuertes, no reaccionan con agua (hidrolizan), pues tienden a estar completamente ionizados:

$$KNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} K^+(ac) + NO_3^-(ac)$$
  
 $K^+ + 2H_2O \xrightarrow{W} KOH + H_3O^+ NO_3^- + H_2O \xrightarrow{W} HNO_3 + OH^-$ 

La disolución resultante es neutra (pH = 7).

#### Sales de ácido débil y base fuerte

En este caso el ion proveniente del ácido débil sí se hidroliza:

$$CH_{3}COONa(s) \xrightarrow{H_{2}O} Na^{+}(ac) + CH_{3}COO^{-}(ac)$$

$$Na^{+} + 2H_{2}O \xrightarrow{\#} NaOH + H_{3}O^{+} CH_{3}COO^{-} + H_{2}O \xrightarrow{K_{b}} CH_{3}COOH + OH^{-}$$

La disolución resultante es Básica (pH > 7).

### Sales de ácido fuerte y base débil

En este caso el ion proveniente de la base débil sí se hidroliza:

$$NH_4^+Cl(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$$

$$NH_4^+ + H_2O \xrightarrow{K_a} NH_3 + H_3O^+ Cl^- + H_2O \xrightarrow{\#} HCl + OH^-$$

La disolución resultante es ácida (pH < 7).

### Sales de ácido débil y base débil

En este caso ambos iones se hidrolizan:

$$NH_4CN(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + CN^-(ac)$$
 $NH_4^+ + H_2O \xrightarrow{K_a} NH_3 + H_3O^+ CN^- + H_2O \xrightarrow{K_b} HCN + OH^ K_a > K_b \Rightarrow La disolución resultante es Ácida (pH < 7).$ 
 $K_a = K_b \Rightarrow La disolución resultante es Neutra (pH = 7).$ 

 $K_b > K_a \Rightarrow \text{Ladisolución resultante es Básica (pH > 7)}.$ 

## Disoluciones reguladoras

También llamadas **disoluciones amortiguadoras** o **tampón**, son disoluciones acuosas que consisten en una mezcla de un ácido o base débil y su conjugado correspondiente. Mantienen el pH de una disolución prácticamente invariable frente a pequeñas adiciones de ácido o base a la misma gracias a la neutralización del exceso de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> o OH<sup>-</sup>.

### Tampón ácido débil + sal de su base conjugada

$$HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$$

Suponiendo que las concentraciones en el equilibrio son aproximadamente iguales a las concentraciones iniciales, a partir de la expresión de la constante de acidez  $K_a$ :

$$K_{\rm a} = \frac{[{\rm A}^-][{\rm H}_3{\rm O}^+]}{[{\rm HA}]},$$

podemos despejar la concentración de iones oxonio, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>:

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

Tomando logaritmos y cambiando de signo:

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

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

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conjugada]}{[ácido]}$$

expresión que se conoce como ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH.

### Tampón base débil + sal de su ácido conjugado

$$B + H_2O \Longrightarrow HB^+ + OH^-$$

Asumiendo de nuevo que las concentraciones en el equilibrio son aproximadamente iguales a las concentraciones iniciales, a partir de la expresión de la constante de basicidad  $K_{\rm b}$ :

$$K_{\rm b} = \frac{[{\rm HB}^+][{\rm OH}^-]}{[{\rm B}]},$$

podemos despejar la concentración de iones hidróxido, OH-:

$$[OH^{-}] = K_{b} \cdot \frac{[B]}{[HB^{+}]}$$

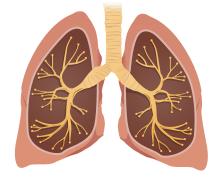
Tomando logaritmos y cambiando de signo llegamos a otra forma de la ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH:

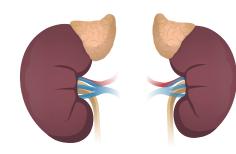
$$pOH = pK_b + log \frac{[\text{ácido conjugado}]}{[\text{base}]}$$

### Importancia biológica del pH

Tampón  $H_2CO_3/HCO_3^-$  Regula el pH de la SANGRE  $\rightarrow$  pH = 7.40 ± 0.05:

$$CO_2 + H_2O \Longrightarrow H_2CO_3 \Longrightarrow HCO_3^- + H^+$$





Tampón  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  Regula el pH en el INTERIOR de las CÉLULAS  $\rightarrow$  pH  $\approx 6.86$ :

$$H_2PO_4^- \Longrightarrow HPO_4^{2-} + H^+$$

# Acidos y bases relevantes

### A nivel industrial

Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) El compuesto químico más producido del mundo, obtenido a base de hidratar  $SO_3$  concentrado previamente del  $SO_2$ . Su principal uso es para crear ácido fosfórico que a su vez se emplea en FERTILIZANTES.

$$H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow HSO_4^- + H_3O^+$$
 (ácido fuerte)  
 $HSO_4^- + H_2O \Longrightarrow SO_4^{2-} + H_3O^+$  (ácido débil)

*Ácido nítrico (HNO3)* Empleado en la producción de abonos, explosivos y colorantes:

$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + H_3O^+$$
 (ácido fuerte)

#### A nivel de consumo

Ácido acético ( $CH_3COOH$ ) Presente en el vinagre, aunque principalmente usado en la fabricación de FIBRAS TEXTILES.

$$CH_3COOH + H_2O \Longrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$
 (ácido DÉBIL)

Amoniaco (NH3) Empleado principalmente en la producción de FERTILIZANTES.

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 (base Débil)

Hidróxido de sodio (NaOH) Empleado sobre todo en la fabricación de papel, tejidos y agentes de limpieza.

NaOH 
$$\longrightarrow$$
 Na<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> (base fuerte)

#### Problemas medioambientales

Lluvia ácida Causada por la emisión de óxidos de Azufre y nitrógeno, que, en contacto con el agua, forman ácido sulfúrico y ácido nítrico, entre otros:

Óxidos de azufre (SOx)	Óxidos de nitrógeno (NOx)
$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$ $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$	$3 \text{ NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ HNO}_3 + \text{NO}$

Se considera lluvia ácida si pH < 5.5. Sus principales EFECTOS son:

- Acidificación de aguas (ríos/lagos) y suelos.
- Deterioro del patrimonio histórico (ataca rocas calizas, a base de CaCO<sub>3</sub>).

Algunas soluciones serían:

- Sustituir combustibles fósiles por energías renovables.
- Uso de catalizadores en vehículos.
- Adición de un compuesto alcalino en ríos y/o lagos para neutralizar su acidez.
- Tratamiento de monumentos con recubrimientos adecuados, como el  $Ba(OH)_2$ , que reaccionan con el ácido sulfúrico formando  $BaSO_4$ , evitando la erosión.

Esmog Proveniente de la contracción de SMOKE y FOG, se refiere a una contaminación atmosférica debida sobre todo a ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NOx), AZUFRE (SOx), OZONO (O3), humo y otras partículas. Se considera un problema derivado de la industrialización moderna, aunque es más común en ciudades con climas cálidos, secos y mucho tráfico.

#### EFECTOS:

• La presencia de ozono y óxidos de nitrógeno y azufre causa problemas respiratorios, especialmente en ancianos y niños/as.

Algunas de las SOLUCIONES propuestas son:

- Reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno y de compuestos orgánicos volátiles.
- Reducir la contaminación.