

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base



Grabado de Heinrich Khunrath, "Amphitheatrum Sapientiae Aeternae..." Hannover, 1609

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

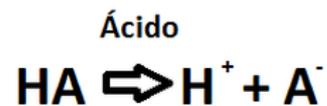
## Concepto de ácidos y bases: evolución histórica

---

### 1. TEORÍA DE ARRHENIUS (1884)



“Los **ácidos** son aquellas sustancias que en disolución acuosa liberan iones hidrogeniones ( $H^+$ ) y las **bases** aquellas sustancias que en disolución acuosa liberan iones hidroxilo ( $OH^-$ )”



Muchos iones tenían comportamiento básico pero no contenían  $OH^-$



Base



Sólo consideraba las reacciones ácido-base en medio acuoso



Consideraba el protón como  $H^+$ , cuando en realidad es  $H_3O^+$

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

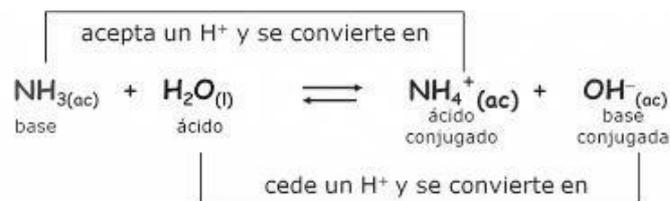
## Concepto de ácidos y bases: evolución histórica

### 2. TEORÍA DE BRÖNSTED-LOWRY (1923)



“Ácido ( $HA$ ) es cualquier sustancia capaz de *ceder un protón* a otra sustancia denominada base ( $B$ ), capaz de *aceptarlo*”

#### (a) PARES ÁCIDO-BASE CONJUGADOS



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

#### (b) CONSTANTE DE ACIDEZ

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Concepto de ácidos y bases: evolución histórica

### 2. TEORÍA DE BRÖNSTED-LOWRY (1923)



ÁCIDOS



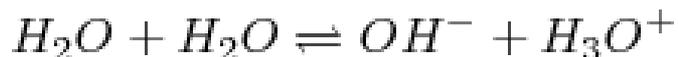
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

BASES



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

### CONSTANTE DE AUTOPROTÓLISIS DEL AGUA



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

PARA TODO PAR ÁCIDO-BASE CONJUGADO EN SOLUCIÓN ACUOSA SE CUMPLE:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Concepto de ácidos y bases: evolución histórica

### 2. TEORÍA DE BRÖNSTED-LOWRY (1923)



Ácido	Nombre	Base Conjugada	Nombre
HClO <sub>4</sub>	ácido perclórico	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ion perclorato
HI	ácido yodhídrico	I <sup>-</sup>	ion yoduro
HBr	ácido bromhídrico	Br <sup>-</sup>	ion bromuro
HCl	ácido clorhídrico	Cl <sup>-</sup>	ion cloruro
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ácido sulfúrico	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ion bisulfato
HNO <sub>3</sub>	ácido nítrico	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ion nitrato
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	ion hidronio	H <sub>2</sub> O	agua
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ion bisulfato	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ion sulfato
HF	ácido fluorhídrico	F <sup>-</sup>	ion fluoruro
HNO <sub>2</sub>	ácido nitroso	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ion nitrito
HCOOH	ácido fórmico	HCOO <sup>-</sup>	ion formiato
CH <sub>3</sub> COOH	ácido acético	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	ion acetato
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ion amonio	NH <sub>3</sub>	amoníaco
HCN	ácido cianhídrico	CN <sup>-</sup>	ion cianuro
H <sub>2</sub> O	agua	OH <sup>-</sup>	ion hidroxilo
NH <sub>3</sub>	ámoníaco	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ion amiduro

Aumento de la fuerza ácida

Ácidos fuertes

Ácidos débiles

Aumento de la fuerza básica



Si una especie no tiene tendencia a transformarse en la otra especie de su par, no tendrá K y será un electrolito fuerte



Cuánto más fuerte sea un ácido, más débil será su base conjugada

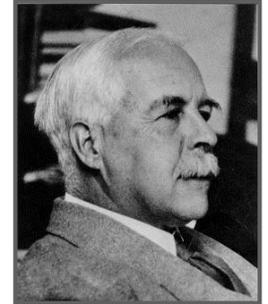


Si el ácido tiene mucha tendencia a ceder sus H<sup>+</sup> para dar la base, ésta tendrá poca tendencia a captarlos para dar el ácido

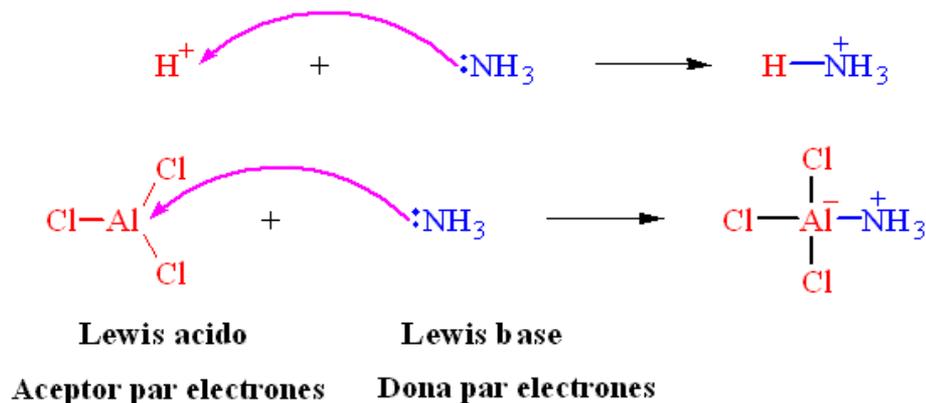
# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Concepto de ácidos y bases: evolución histórica

### 3. TEORÍA DE LEWIS (1923)



“Ácido de Lewis es cualquier sustancia capaz de *aceptar un par de electrones* mientras que *Base de Lewis* es cualquier sustancia capaz de *ceder un par de electrones*”



Surgió de la necesidad de explicar las reacciones ácido-base en las que no intervienen  $\text{H}^+$



Es más limitada que la de Brønsted-Lowry, pero permite explicar los casos que ésta no explicaba

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Ácidos y Bases: concepto de pH, pOH y pK

---

ACIDEZ DE UNA DISOLUCIÓN  $\longrightarrow$  pH

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

“El **pH** es el valor absoluto del exponente de la concentración de iones  $[H_3O^+]$  expresada en forma de potencia decimal”

pOH  $\longrightarrow$

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

$$pK = -\log K$$

$\longleftarrow$  pK

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Ácidos y Bases: concepto de pH, pOH y pK

**ACIDEZ DE UNA DISOLUCIÓN**  $\longrightarrow$  **pH**

*“La descripción del grado de acidez en términos de **pH** tiene la ventaja de evitar operaciones con potencias decimales y exponentes negativos”*



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



# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Ácidos y Bases: concepto de pH, pOH y pK

“En general las constantes  $K_a$  y  $K_b$  presentan los mismos órdenes de magnitud, por lo que también se emplea en estos casos  $pK_a$  y  $pK_b$ ”

Al aumentar K



Disminuye pK



Aumenta la Acidez

↑ ACIDEZ

Ácido	pKa
Ac. Fórmico	3.75
Ac. Acético	4.76
Ac. Fosfórico	1 <sup>a</sup> 2.14
	2 <sup>a</sup> 7.20
	3 <sup>a</sup> 12.40
Amoniaco	9.25
Metilamina	10.60

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

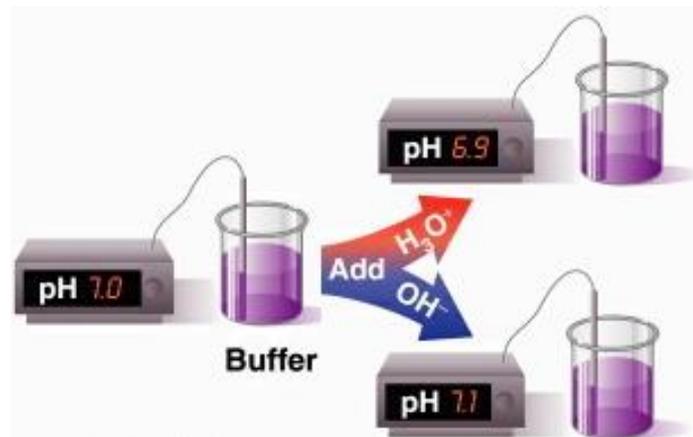
## Disoluciones Tampón

“Disoluciones que tienen la capacidad de mantener el pH prácticamente constante a pesar de la adición de pequeñas cantidades de ácido o base”

TAMPÓN

→ PAR ÁCIDO-BASE CONJUGADO →

Ácido débil + base conjugada  
Base débil + ácido conjugado



IMPORTANTE

→

DEBEN COEXISTIR LAS DOS ESPECIES

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Disoluciones Tampón

“La capacidad tamponante de una disolución amortiguadora se da en un determinado intervalo relacionado con el *cociente de concentraciones de sus especies ácida y básica*”

### ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBACH

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

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

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

*Ecuación de Henderson-Hasselbalch:*  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Disoluciones Tampón

---

INTERVALO DE CAPACIDAD TAMPONANTE →

$$pK_a - 1 \leq pH \leq pK_a + 1$$

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

CAPACIDAD TAMPONANTE MÁXIMA →

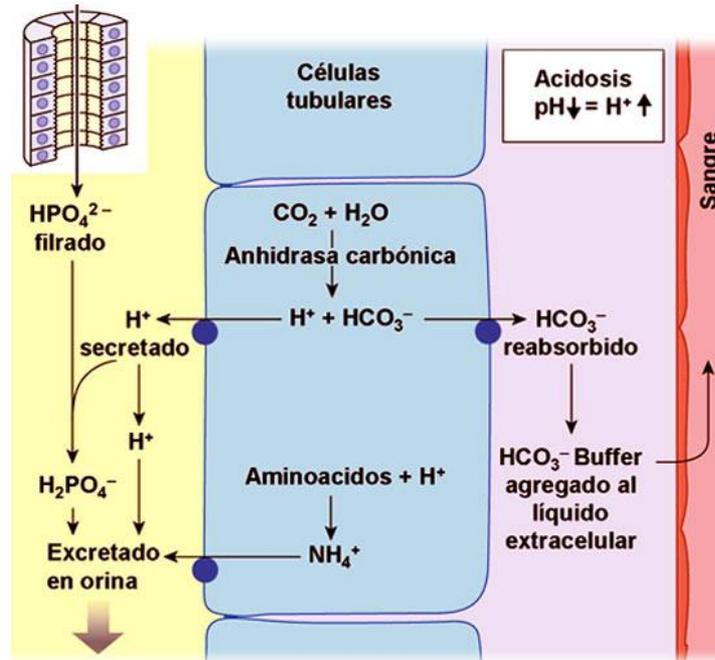
$$pH = pK_a$$

ECUACIÓN APROXIMADA: SÓLO APLICABLE EN EL LABORATORIO

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Disoluciones Tampón

### TAMPONES BIOLÓGICOS (pH= 7,4)



TAMPÓN  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

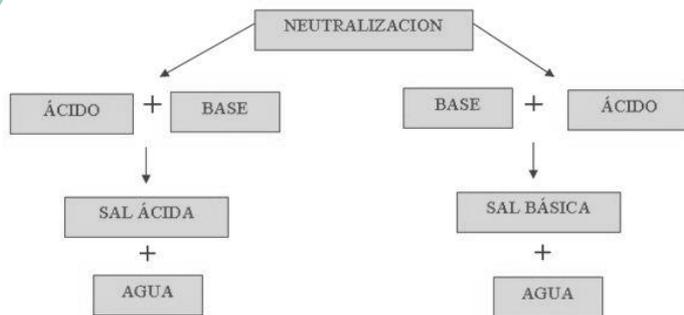
TAMPÓN  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$

TAMPÓN PROTEICO

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Reacciones de Neutralización

La reacción entre **un ácido y una base** (que no sea su base conjugada) se conoce como **NEUTRALIZACIÓN**



**NO ES UNA NEUTRALIZACIÓN, ES UN TAMPÓN** ←  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$

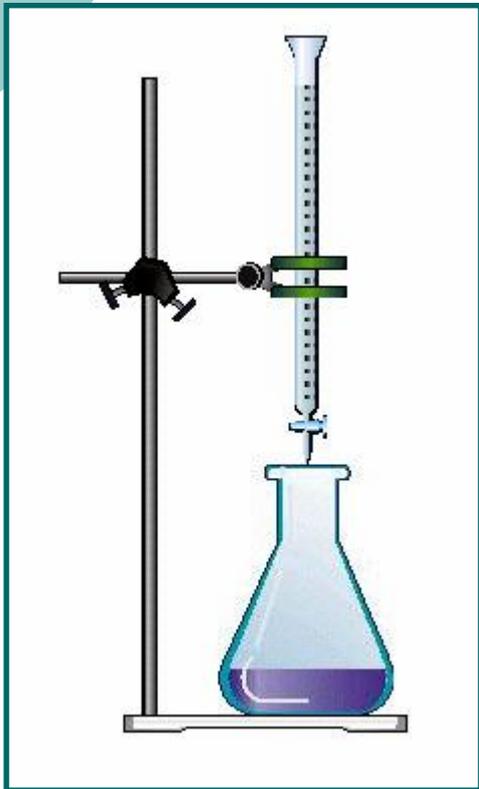
**Ácido y Base NO CONJUGADOS: NEUTRALIZACIÓN**

**Ácido y Base CONJUGADOS: TAMPÓN**

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Titulaciones ó Valoraciones

“Procedimiento analítico que consiste en *determinar la concentración* de una disolución añadiendo a la misma cantidades progresivamente crecientes de otra disolución de concentración perfectamente conocida”



**Titulante = Bureta**

**Analito = Erlenmeyer**

$$(n^{\circ} \text{ eq})_{\text{ÁCIDO}} = (n^{\circ} \text{ eq})_{\text{BASE}}$$



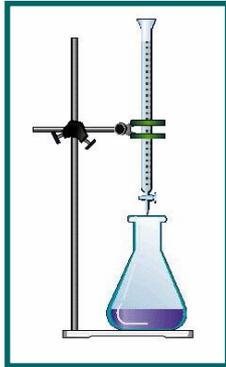
**PUNTO EQUIVALENCIA**

**PUNTO FINAL**

“Punto de la titulación en el que se aprecia *variación de una propiedad física* en el medio de reacción fácilmente reconocible (color, aparición de precipitado...)”

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Titulaciones ó Valoraciones



“La diferencia entre el Punto de Equivalencia y el Punto Final de la titulación se denomina **ERROR DE TITULACIÓN**”

INDICADOR	COLOR ÁCIDO	COLOR BÁSICO	INTERVALO DE pH DE CAMBIO DE COLOR
Azul de timol	Rojo	Amarillo	1,2 - 2,8
Naranja de metilo	Rojo	Amarillo	3,2 - 4,4
Azul de bromofenol	Amarillo	Violeta	3,0 - 4,6
Rojo congo	Azul	Rojo	3,0 - 5,0
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4,2 - 6,3
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	6,0 - 7,6
Tornasol	Rojo	Azul	6,0 - 8,0
Azul de timol	Amarillo	Azul	8,0 - 9,6
Fenolftaleína	Incoloro	Rosa	8,2 - 9,8
Amarillo de alizarina	Amarillo	Violeta	10,0 - 12,1

**DETECTAR EL PUNTO FINAL**



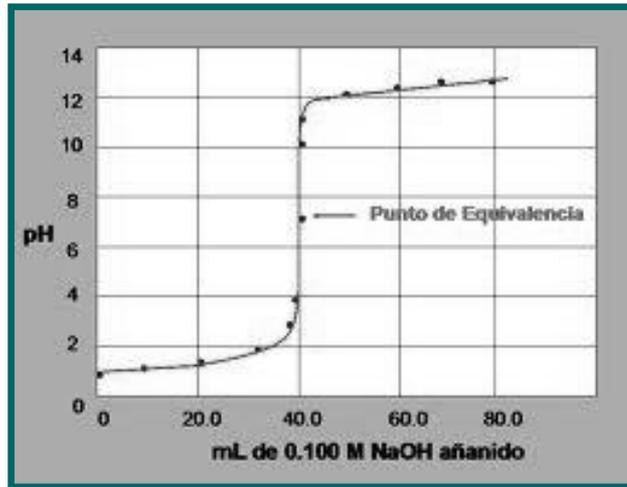
**INDICADOR**



“Sustancia que experimenta una variación física apreciable en las inmediaciones del punto de equivalencia de una titulación”

# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base

## Curvas de Valoración

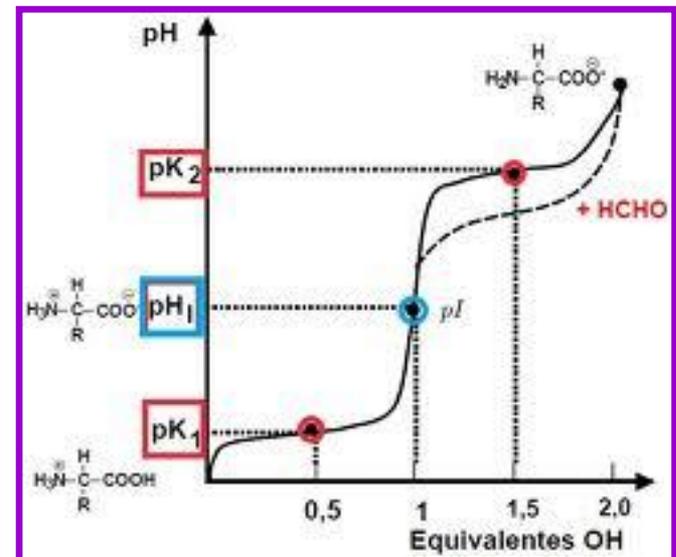


**CURVA AMINOÁCIDOS**

**ZONA B:** Exceso titulante; poca  $\Delta pH$

**ZONA C:** ANALITO  $\approx$  TITULANTE; mucha  $\Delta pH$

**ZONA A:** Exceso analito; poca  $\Delta pH$



# TEMA 7. Equilibrio Ácido-Base



Grabado de Heinrich Khunrath, "Amphitheatrum Sapientiae Aeternae..." Hannover, 1609