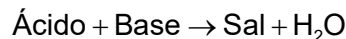


Ácidos y bases (I) Teorías. Escala pH

IES La Magdalena.
Avilés. Asturias

Desde muy antiguo se sabía de la existencia de dos grupos de compuestos químicos, los ácidos y las bases (o álcalis), que presentaban propiedades aparentemente antagónicas:

- Los ácidos dan coloración roja con el tornasol (indicador), tienen sabor agrio y producen efervescencia al actuar sobre los carbonatos.
- Las bases dan coloración azul con el tornasol, tienen sabor amargo y neutralizan los ácidos al reaccionar con ellos:



Según **Lavoisier** lo que daba a los ácidos sus especiales características era la **presencia de oxígeno**⁽¹⁾ en su composición. Lavoisier solo conocía lo que hoy llamamos oxoácidos (HNO₃, H₂SO₄...) y desconocía la composición de los ácidos hidrácidos (HCl, HF...).

Humpry **Davy** demostró en 1810 que la teoría de Lavoisier era errónea al demostrar que los ácidos hidrácidos carecen de oxígeno.

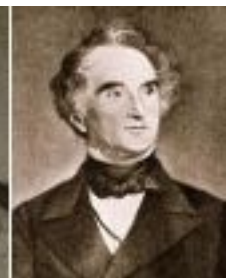
Para Davy el verdadero "principio acidificante" era **el hidrógeno**.



Antoine **Lavoisier**
(1743-1794)



Humpry **Davy**
(1778-1829)

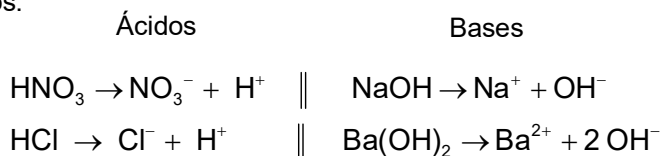


Justus von **Liebig**
(1803-1873)

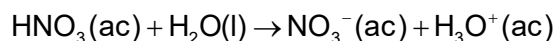
Liebig definió (1838) los ácidos como **sustancias que contienen hidrógeno reemplazable por metales**.

Arrhenius definió (en 1884) los ácidos como **aquellas sustancias que, en disolución acuosa, se ionizan para dar iones H⁺**⁽²⁾ y bases como **aquellas sustancias que, en disolución acuosa, se ionizan para dar iones OH⁻**⁽³⁾

Ejemplos:



Realmente el ión H⁺ no existe como tal en disolución, ya que debido a su reactividad se incorpora a una molécula de agua formando el ión H₃O⁺⁽⁴⁾



Podríamos, por tanto, redefinir de forma más actual **ácido** (según Arrhenius), como **una sustancia que en disolución acuosa da iones H₃O⁺**

La teoría de Arrhenius tiene el inconveniente de que solo es aplicable a reacciones en disolución acuosa⁽⁵⁾.



Svante **Arrhenius**
(1859-1927)

⁽¹⁾ La palabra oxígeno etimológicamente significa "engendrador de ácidos"

⁽²⁾ Lo más común es nombrar a la especie H⁺ como **protón**, aunque dicho término no es reconocido actualmente por la IUPAC, que nombra al H⁺ como **hidrón**.

⁽³⁾ Anión hidróxido

⁽⁴⁾ Cation **oxonio**. El término *hidronio* no está admitido por la IUPAC.

Hoy sabemos que el catión H₃O⁺ puede seguir hidratándose para dar la especie H₃O⁺(H₂O)₆ y otras más complicadas (ver: <http://bit.ly/1fli4Px>), por eso en algunos textos se opta por la notación H⁺(ac)

⁽⁵⁾ Según Arrhenius ¿es el HCl un ácido en esta reacción? $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{l}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{NH}_4^+(\text{ac})$

En 1932 **Brönsted** y **Lowry** propusieron (de forma independiente), una teoría más amplia que la de Arrhenius, que era aplicable también a reacciones en disoluciones no acuosas.

La teoría de Brönsted-Lowry, por su generalidad, es usada ampliamente, aunque en la actualidad existen otras teorías que amplían aún más el concepto de ácido y base.

Según la teoría de Brönsted y Lowry:

Ácido es toda sustancia capaz de ceder H^+

Base es toda sustancia capaz de aceptar H^+



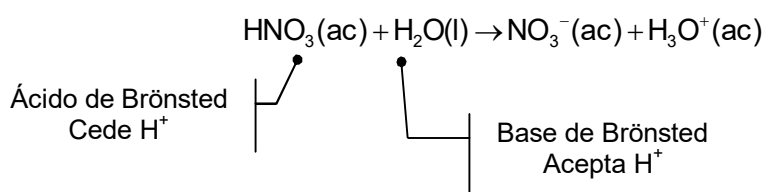
Johannes **Brönsted**
(1879-1947)



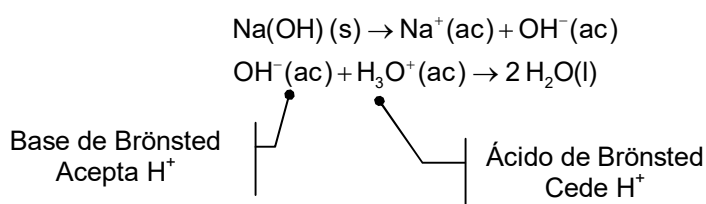
Thomas Martin **Lowry**
(1874-1936)

La definición de Brönsted-Lowry lleva a la conclusión de que las reacciones ácido-base son en realidad **reacciones de transferencia de H^+** , lo que implica una especie que done y otra que acepte.

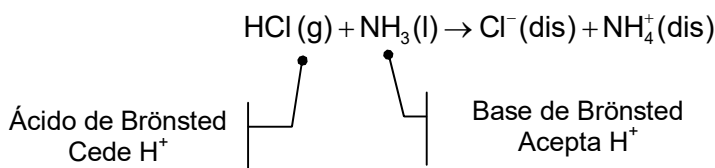
Ejemplos:



En el caso de los hidróxidos **lo que es una base de Brönsted es el ión hidróxido (OH^-)** que se forma cuando el compuesto se disuelve en agua, ya que puede aceptar un protón:



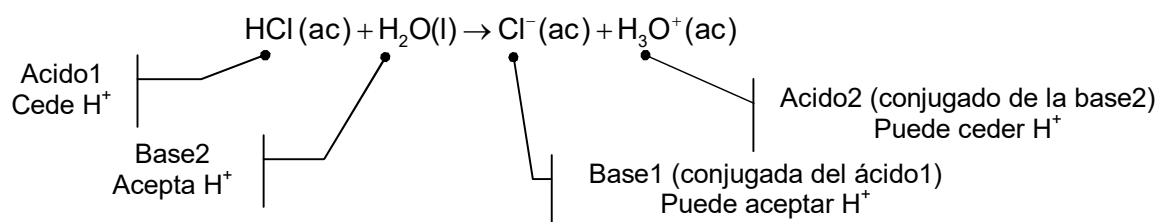
Una reacción en disolución no acuosa:



Según la teoría de Brönsted cuando un ácido cede un H^+ se transforma en una especie que puede aceptar H^+ . Esto, es, en una base de Brönsted. De forma análoga cuando una base capta un H^+ se transforma en una especie capaz de ceder H^+ . Esto es, en un ácido.

Se denomina **base conjugada** de un ácido de Brönsted a **la especie que resulta tras ceder un H^+**

Se denomina **ácido conjugado** de una base de Brönsted a **la especie que resulta tras captar un H^+**



Medida de la acidez. Escala pH

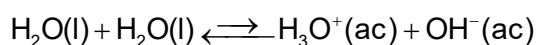
Sørensen propuso (en 1909) **la escala pH** ⁽⁶⁾ para medir la acidez de las disoluciones acuosas:

Se define el pH como el logaritmo negativo de la concentración molar de iones H_3O^+ :

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

Con el fin de fijar una referencia consideremos el agua pura como sustancia neutra.

El agua es capaz de actuar como ácido o como base ⁽⁷⁾. En consecuencia, se establece un equilibrio conocido como **equilibrio de autoionización** según el cual algunas moléculas de agua (muy pocas) están ionizadas:



Escribiendo la constante correspondiente a este equilibrio (K_w) tenemos:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad K_w \text{ recibe el nombre de } \textbf{constante de autoionización del agua o producto iónico del agua}.$$

Para el agua pura, y a 25 °C, el valor de K_w es 10^{-14} . Como las concentraciones de H_3O^+ y OH^- son iguales:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2; [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por tanto **el pH del agua pura valdrá:**

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log [10^{-7}] = 7$$

Cualquier sustancia ácida dará lugar a una concentración de iones H_3O^+ superior a 10^{-7} (10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} ...) y, en consecuencia, **tendrá un pH inferior a 7.**

Cualquier sustancia básica dará lugar a una concentración de iones H_3O^+ inferior a 10^{-7} (10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} ...) y, en consecuencia, **tendrá un pH superior a 7.**

De forma análoga a como se ha definido el pH **podemos definir el pOH como el logaritmo negativo de la concentración molar de iones OH^- :**

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

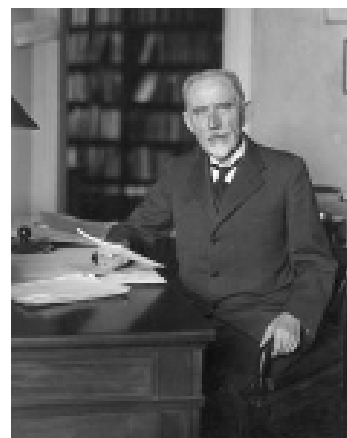
Es posible establecer una relación entre pH y pOH a partir de K_w :

$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$\log [H_3O^+] + \log [OH^-] = -14$$

$$-\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = 14$$

$$pH + pOH = 14$$



S. P. Lauritz **Sørensen**
(1868 - 1939)

⁽⁶⁾ pH es una abreviatura de "potencial de hidrógeno" ya que la forma de medirlo es mediante un aparato (pHmetro) que mide la diferencia de potencial entre dos electrodos: un electrodo de referencia y otro de vidrio, sensible a los iones H_3O^+ .

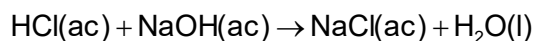
⁽⁷⁾ Las sustancias que pueden actuar como ácidos o como bases indistintamente reciben el nombre de **"anfipróticas"** o **"anfóteras"**.

Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

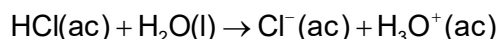
La neutralización exacta de 25,0 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, necesita 34,0 mL de disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl, de pH=1,3. Calcule el pH de la disolución inicial de NaOH

Solución:

La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización es:



El HCl es un ácido fuerte que podemos considerar totalmente disociado:



Por tanto la concentración de iones H_3O^+ coincidirá con la concentración del ácido inicial.

Considerando el pH podemos calcular la concentración de iones H_3O^+ que será igual a la concentración del ácido:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,3} = 0,050; \quad [\text{HCl}] = 0,050$$

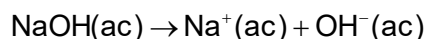
Podemos calcular ahora los moles de HCl que reaccionan:

$$34 \frac{\text{mL ácido}}{\text{ácido}} \frac{0,050 \text{ moles HCl}}{1000 \text{ mL ácido}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles HCl}$$

Considerando la estequiometría de la reacción de neutralización podemos ver que reaccionarán los mismos moles de NaOH (reacciona 1 mol de NaOH con 1 mol de HCl). Como esos moles de NaOH están en un volumen de 25 mL la concentración del NaOH será:

$$\frac{1,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles NaOH}}{25 \text{ mL disolución}} \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0,068 \frac{\text{moles NaOH}}{\text{L disolución}}$$

El NaOH es una base fuerte que podemos considerar totalmente disociada:



$$\text{Por tanto: } [\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 0,068$$

$$\text{A partir de aquí: } \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0,068) = 1,2$$

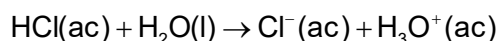
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,2 = 12,8$$

Ejemplo 2 (Oviedo. 2011-2012)

Se prepara una disolución acuosa por mezcla de 30 mL de disolución acuosa de HCl, que contiene un 1,5 % en masa de HCl y una densidad de $1,1 \text{ g cm}^{-3}$, con 50 mL de una disolución acuosa de HNO_3 con pH=1,5 y con 100 mL de agua. Calcule el pH de la disolución resultante. Suponga que los volúmenes son aditivos. Datos. Masas atómicas: Cl=35,5 u; H= 1 u.

Solución:

El HCl es un ácido fuerte que podemos considerar totalmente disociado:



Por tanto la concentración de iones H_3O^+ coincidirá con la concentración del ácido inicial:

$$\frac{1,5 \text{ g HCl}}{100 \text{ g ácido}} \frac{1,1 \text{ g ácido}}{1,0 \text{ mL ácido}} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \frac{1000 \text{ mL ácido}}{1 \text{ L ácido}} = 0,452 \frac{\text{mol HCl}}{\text{L ácido}} = 0,452 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = 0,045$$

La concentración de H_3O^+ en la disolución de ácido nítrico valdrá:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1.5} = 0,032; \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HNO}_3} = 0,032$$

Con los datos de concentración de ión oxonio y los volúmenes empleados de cada ácido, podemos calcular la concentración total de de ión oxonio:

- Moles de H_3O^+ procedentes del HCl:

$$30 \text{ mL disolución} \frac{0,452 \text{ moles } \text{H}_3\text{O}^+}{1000 \text{ mL disolución}} = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ moles } \text{H}_3\text{O}^+$$

- Moles de H_3O^+ procedentes del HNO_3 :

$$50 \text{ mL disolución} \frac{0,032 \text{ moles } \text{H}_3\text{O}^+}{1000 \text{ mL disolución}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles } \text{H}_3\text{O}^+$$

- Moles totales de H_3O^+ : $1,36 \cdot 10^{-2} + 1,6 \cdot 10^{-3} = 1,52 \cdot 10^{-2}$ moles
- Volumen de disolución (suponiendo volúmenes aditivos): $30 \text{ mL} + 50 \text{ mL} + 100 \text{ mL} = 180 \text{ mL}$
- Concentración molar de ión oxonio:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,52 \cdot 10^{-2} \text{ moles}}{180 \text{ mL disolución}} \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 8,42 \cdot 10^{-2}$$

Por tanto el pH de la disolución final será:

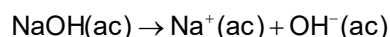
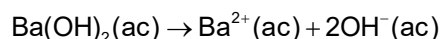
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(8,42 \cdot 10^{-2}) = 1,07$$

Ejemplo 3 (Oviedo. 2010-2011)

Calcule el pH y el pOH de una disolución acuosa obtenida por mezcla de 10,0 mL de una disolución acuosa de hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 0,015 M y 40,0 mL de disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, $7,5 \cdot 10^{-3}$ M. Suponga que los volúmenes son aditivos.

Solución:

Tanto el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ como el NaOH son bases fuertes que se están totalmente disociadas:



Al disolver ambas se añaden iones OH^- a la disolución:

- OH^- procedente del $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$[\text{OH}^-]_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 2 \times 0,015 = 0,030$$

$$10 \text{ mL disolución} \frac{0,030 \text{ moles } \text{OH}^-}{1000 \text{ mL disolución}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ moles } \text{OH}^-$$

- OH^- procedente del NaOH:

$$[\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

$$40 \text{ mL disolución} \frac{7,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles } \text{OH}^-}{1000 \text{ mL disolución}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ moles } \text{OH}^-$$

- Moles totales de OH^- : $3 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-4}$ moles
- Concentración de OH^- (los moles calculados están en un volumen de 50 mL):

$$[\text{OH}^-] = \frac{6 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{50 \text{ mL}} \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,012 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- pOH y pH:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0,012) = 1,9$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,9 = 12,1$$