

Ácidos y bases (II)

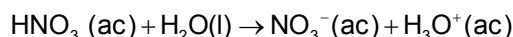
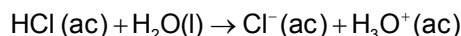
Fuerza de los ácidos y las bases.

Ka y Kb.

IES La Magdalena.
Avilés. Asturias

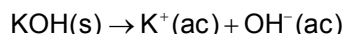
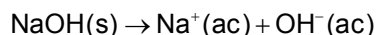
Los ácidos y las bases son sustancias que al disolverse en agua dan iones (son **electrolitos**), pero no todos se disocian en idéntica extensión:

- Se denominan **ácidos fuertes** aquellos que se considera que **están completamente ionizados**, lo que quiere decir que podemos considerar que en disolución solo existen los iones (parte derecha de la ecuación):



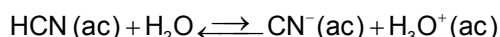
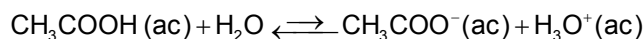
Muchos de los ácidos inorgánicos son ácidos fuertes.

- Serán **bases fuertes**⁽¹⁾ aquellas que se considera que **están completamente ionizadas**:



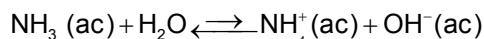
Los hidróxidos de los metales alcalinos son un ejemplo de bases fuertes.

- Se denominan **ácidos débiles** aquellos que **no están completamente ionizados**, estableciéndose un equilibrio entre la parte disociada (iones) y la parte molecular no disociada:



La mayoría de los ácidos orgánicos son débiles.

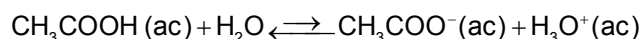
- Análogamente serán **bases débiles** aquellas que **no están completamente ionizadas**:



El amoníaco es una base débil.

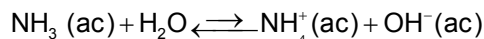
Considerando lo dicho **podríamos escribir la constante para los equilibrios ácido-base**:

- Constante de un ácido débil (Ka):



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

- Constante de una base débil (Kb):



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

Las constante de un ácido (Ka) o de una base (Kb) pueden darnos idea de su fortaleza, ya que cuanto más ionizados estén, más fuertes serán. En consecuencia **un ácido o una base será tanto más fuerte cuanto más elevada sea su constante**.

La constante del equilibrio ácido- base no se define para el caso de ácido fuertes, ya que en este caso al no existir (prácticamente) la especie molecular (sin disociar) el valor de Ka o Kb es prácticamente infinita.

⁽¹⁾ Estrictamente hablando la base es el ión OH⁻

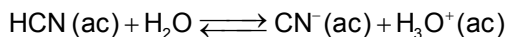
Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

Calcule el pH de una disolución acuosa que contiene un 35% en masa de ácido cianhídrico, HCN, si su densidad es de 0,91 g cm⁻³.

DATOS: K_a (HCN)= 6,2 · 10⁻¹⁰. Masas atómicas: C: 12 u; H: 1 u; N: 14 u

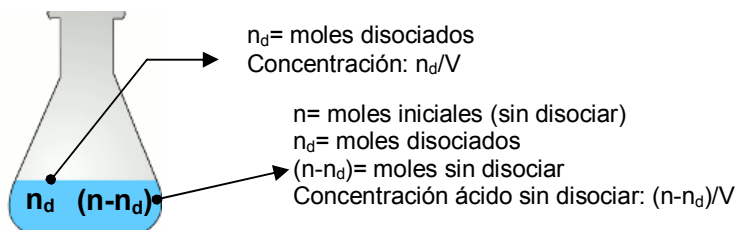
Solución:

El ácido cianhídrico es un ácido débil (nos dan su constante) que en disolución acuosa estará en la forma:



Por tanto parte del ácido quedará en forma molecular (HCN) y parte estará disociado en sus iones. Para calcular el pH necesitamos saber la concentración molar de iones H₃O⁺.

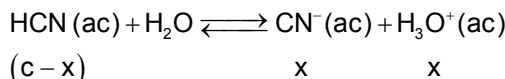
Si llamamos n a los moles de HCN iniciales y c a la concentración inicial del ácido que tenemos, y suponemos que se disocian n_d moles, al final tendremos (n-n_d) moles sin disociar. Esto es:



$$\frac{n - n_d}{V} = \frac{n}{V} - \frac{n_d}{V} = c - x$$

Donde: $x = \frac{n_d}{V}$

Aplicando lo anterior las concentraciones de ácido sin disociar (HCN) y las de los correspondientes iones serán:



Calculamos la concentración molar (c) del ácido:

$$\frac{35 \text{ g HCN}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCN}}{27 \text{ g HCN}} \cdot \frac{0,91 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 11,8 \frac{\text{mol HCN}}{\text{L disolución}} = 11,8 \text{ M}$$

(K_a) para el equilibrio indicado será:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{x^2}{(c - x)}$$

Resolviendo la correspondiente ecuación obtendremos x (concentración molar de H₃O⁺).

Para ácidos débiles y no muy diluidos (la extensión en la que se disocia un ácido depende de su concentración, ya que la presencia de sustancias disueltas hace que la disociación sea menor) **se puede considerar que x es despreciable frente a c**⁽²⁾, pudiendo efectuar la siguiente aproximación:

$$K_a = \frac{x^2}{(c - x)} \approx \frac{x^2}{c}; \quad x = \sqrt{K_a \cdot c}$$

Para el caso que nos ocupa:

$$x = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{6,2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 11,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 8,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por tanto: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (8,6 \cdot 10^{-5}) = 4,1$

⁽²⁾ Como criterio si $\frac{K_a}{c} \cdot 100$ es igual o menor que 5% la aproximación tomada es aceptable (ya que las K_a de los ácidos se conocen con un error de ± 5%). (Química. R. Chang. Ed. MacGraw-Hill. 2002)

Ejemplo 2 (Oviedo. 2012-2013)

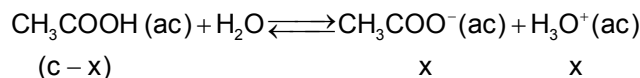
Calcule la molaridad inicial de una disolución acuosa de ácido acético, CH₃COOH, cuyo pH es 2,5.

Calcule el volumen de disolución acuosa de NaOH 1,5 M que se necesita para neutralizar, exactamente, 250 mL de la disolución acuosa de ácido acético del apartado anterior.

DATOS: K_a (CH₃COOH) = 1,8 · 10⁻⁵

Solución:

El ácido acético es un ácido débil que estará parcialmente disociado:



Como pH = 2,5: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,5} = 3,16 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Para obtener la concentración inicial del ácido (c) usamos la expresión de Ka:

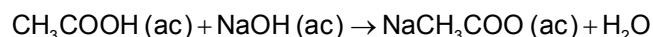
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{(c - x)}$$

Por tanto:

$$c = \frac{x^2}{K_a} + x = \frac{(3,16 \cdot 10^{-3})^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} + 3,16 \cdot 10^{-3} = 0,56 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,56 \text{ M}$$

A idéntico resultado se llega considerando que x es despreciable frente a c (x es del orden de cien veces inferior a Ka). Entonces: $c = \frac{x^2}{K_a}$

Para neutralizar el ácido con NaOH:



$$250 \text{ mL ácido} \cdot \frac{0,56 \text{ moles CH}_3\text{COOH}}{1000 \text{ mL ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1,5 \text{ mol NaOH}} = 93,3 \text{ mL disolución (base)}$$

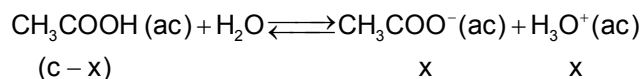
Ejemplo 3 (Oviedo. 2009-2010)

Un vinagre contiene un 5,7% en masa de ácido acético, CH₃COOH. ¿Qué masa, en gramos, de este vinagre debe diluirse en agua para obtener 0,75 L de una disolución con pH=4,0?

DATOS: K_a (CH₃COOH) = 1,8 · 10⁻⁵. Masas atómicas: C: 12 u; H: 1 u; O: 16 u

Solución:

El ácido acético es un ácido débil que estará parcialmente disociado:



Como pH = 4,0: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Para obtener la concentración inicial del ácido (c) usamos la expresión de Ka:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{(c - x)}$$

Como x es solo diez veces inferior a Ka es arriesgado aproximar en este caso. Por tanto:

$$c = \frac{x^2}{K_a} + x = \frac{(10^{-4})^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} + 10^{-4} = 6,56 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para preparar 750 mL de disolución necesitaremos tener:

$$750 \text{ mL disolución} \cdot \frac{6,56 \cdot 10^{-4} \text{ moles CH}_3\text{COOH}}{1000 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{60 \text{ g CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}} = 2,95 \cdot 10^{-2} \text{ g CH}_3\text{COOH}$$

Como disponemos de ácido acético (disolución) del 5,6 % en masa, tendremos que tomar:

$$2,95 \cdot 10^{-2} \text{ g } \cancel{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{100 \text{ g disolución}}{5,7 \text{ g } \cancel{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 0,52 \text{ g disolución (ácido del 5,7\%)}$$

Ejemplo 4 (Oviedo. 2009-2010)

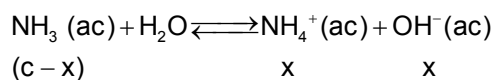
Una disolución acuosa de NH_3 tiene un $\text{pH}=10,6$

- Calcule la concentración inicial de NH_3 , en moles/L.
- Calcule el volumen, en litros, de una disolución acuosa de NH_3 0,1 M necesario para preparar, por dilución, 500 mL de la disolución del apartado anterior.

DATOS: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Solución:

a) El amoníaco es una base débil que estará parcialmente disociada:



Como $\text{pH} = 10,6$: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10,6} = 2,5 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}; [\text{OH}^-] = x = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-11}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La concentración inicial podemos obtenerla a partir de la expresión de K_b :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{(c-x)}$$

$$c = \frac{x^2}{K_b} + x = \frac{(4,0 \cdot 10^{-4})^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} + 4,0 \cdot 10^{-4} = 9,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

b) 500 mL de disolución de esa concentración contendrán:

$$500 \text{ mL disolución} \frac{9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3}{1000 \text{ mL disolución}} = 4,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3$$

así que si tenemos una disolución 0,1 M de NH_3 tendremos que coger un volumen de:

$$4,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3 \frac{1 \text{ L disolución}}{0,1 \text{ mol NH}_3} = 4,65 \cdot 10^{-2} \text{ L disolución}$$

Debido a los valores numéricos de las constantes de los ácidos y bases resulta muy cómodo manejar los **pKa o pKb** que se definen de forma análoga al pH:

$$\text{pKa} = -\log(\text{Ka})$$

$$\text{pKb} = -\log(\text{Kb})$$

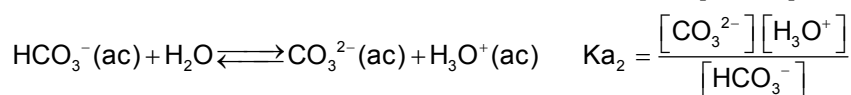
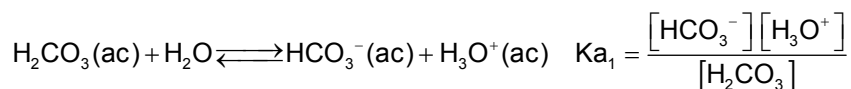
Para el ácido cianhídrico: $\text{Ka} = 6,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$; $\text{pKa} = 9,21$

Para el ácido amoníaco: $\text{Kb} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$; $\text{pKb} = 4,74$

Ácidos dipróticos y polipróticos

Los ácidos que tienen más de un hidrógeno ácido se ionizan por etapas, siendo la primera ionización la más importante.

Por ejemplo el ácido carbónico sufre dos ionizaciones sucesivas. Para cada una de ellas podríamos escribir la constante correspondiente:



Para este caso los valores de las correspondientes constantes para los equilibrios planteados son:

$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_{a2} = 4,5 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Hidrólisis de las sales

Las sales, que en disolución deberían ser sustancias neutras, pueden dar valores de pH por encima o por debajo de siete, debido a que en algunas ocasiones los iones resultantes de la disociación de la sal pueden reaccionar con el agua (**reacción de hidrólisis**). Esto tiene lugar cuando el anión o el catión resultantes de la disociación de la sal son más fuertes como ácido o como base que el agua (sustancia anfótera).

- **Sales procedentes de un ácido fuerte (HCl, HNO₃...) y una base fuerte** (hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos).

Ejemplos:

Cloruros de metales alcalinos y alcalino-térreos: NaCl, KCl, BaCl₂ ...

Nitratos de metales alcalinos y alcalino-térreos: NaNO₃, KNO₃ ...

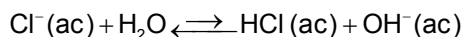
Sulfatos de metales alcalinos y alcalino-térreos: Na₂SO₄, K₂SO₄ ...

Estos compuestos están ionizados en disolución acuosa:



El Na⁺ no presenta propiedades ácidas o básicas (según la teoría de Brönsted).

El Cl⁻, aunque es (según Brönsted) una base, procede de un ácido fuerte (HCl) que cede con facilidad los H⁺, luego su base conjugada (Cl⁻) mostrará muy poca tendencia a captarlos (es una base mucho más débil que el agua). Por tanto la posible reacción:



será prácticamente inexistente. **La disolución resultante será neutra (pH=7,0)**

- **Sales procedentes de un ácido débil (CH₃COOH, HCN...) y una base fuerte** (hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos).

Ejemplos:

Acetatos (etanoatos) de metales alcalinos y alcalino-térreos: NaCH₃COO, KCH₃COO...

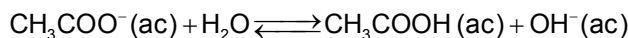
Cianuros de metales alcalinos y alcalino-térreos: NaCN, KCN ...

Estas sales se disocian según:



El Na^+ no presenta propiedades ácidas o básicas.

El CH_3COO^- es (según Brønsted) una base que procede de un ácido débil (CH_3COOH) que cede con dificultad los H^+ , luego su base conjugada (CH_3COO^-) mostrará una gran tendencia a captarlos (es una base mucho más fuerte que el agua). Por tanto reaccionará con el agua (**reacción de hidrólisis**) según:



Como en la reacción de hidrólisis se generan OH^- , **la disolución resultante será básica ($\text{pH} > 7,0$)**

La constante correspondiente a la hidrólisis recibe el nombre de **constante de hidrólisis**:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

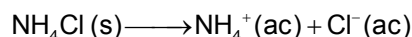
Cuanto mayor sea la constante de hidrólisis, en mayor grado ocurre la reacción de hidrólisis y, en consecuencia, se producirá un mayor alteración del pH.

- **Sales procedentes de un ácido fuerte (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 ...) y una base débil (NH_3).**

Ejemplos:

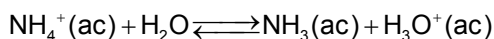
Cloruros, nitratos o sulfatos de amonio.

Estos compuestos, como todas las sales, se rompen en sus iones al disolverse en agua:



El Cl^- es una base procedente de un ácido fuerte. En consecuencia, mostrará muy poca tendencia a captar protones del H_2O (es una base mucho más débil que el agua). No sufre hidrólisis.

El NH_4^+ es (según Brønsted) un ácido (puede ceder protones) que procede de una base débil (NH_3), luego el NH_4^+ mostrará una considerable tendencia a ceder H^+ (es un ácido mucho más fuerte que el agua). Por tanto reaccionará con el agua (**reacción de hidrólisis**) según:



Como en la reacción de hidrólisis se generan H_3O^+ , **la disolución resultante será ácida ($\text{pH} < 7,0$)**

En este caso la constante de hidrólisis será:

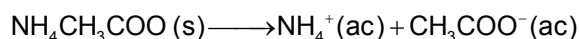
$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

- **Sales procedentes de un ácido débil (CH_3COOH , HCN ...) y una base débil (NH_3).**

Ejemplos:

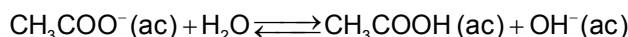
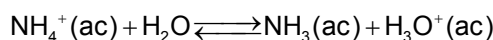
Acetatos (etanoatos) o cianuros de amonio.

Podemos escribir la reacción de disociación de la sal en disolución acuosa como:



En este caso **ambos iones sufren hidrólisis** ya que el NH_4^+ es un ácido que procede de una base débil (es un ácido mucho más fuerte que el agua) y el CH_3COO^- es una base que procede de un ácido débil (es una base mucho más fuerte que el agua).

Tendremos, por tanto, una **doble hidrólisis**:



Las constantes respectivas serán:

$$K_{h1} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad K_{h2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

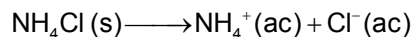
El que la disolución sea ácida o básica dependerá del valor de las respectivas constantes de hidrólisis.

Ejemplo 5 (Oviedo. 2012-2013)

Indique, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de NH_4Cl .
Dato $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

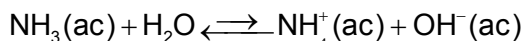
Solución:

El NH_4Cl se rompe en sus iones al disolverse en agua:

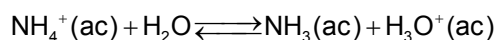


El Cl^- es una base procedente de un ácido fuerte. En consecuencia, mostrará muy poca tendencia a captar protones del H_2O (es una base mucho más débil que el agua). No sufre hidrólisis.

El hecho de que nos den el valor de K_b para el NH_3 nos indica que este compuesto es una base débil (más débil que el agua):



Por tanto su ácido conjugado (el NH_4^+) será un ácido fuerte (más fuerte que el agua) y sufrirá hidrólisis en disolución acuosa:



En esta hidrólisis se generan iones H_3O^+ , la disolución presentará un pH ácido ($\text{pH} < 7,0$)

Ejemplo 6 (Oviedo. 2012-2013)

Indique, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de KCN .
Dato $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$

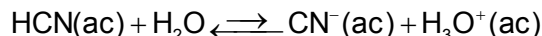
Solución:

El KCN , como todas las sales, se rompe en sus iones al disolverse en agua:

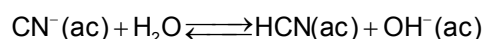


El K^+ no presenta propiedades ácidas o básicas. No sufre hidrólisis.

El hecho de que nos den el valor de K_a para el HCN nos indica que es un ácido débil (más débil que el agua):



Por tanto su base conjugada (el CN^-) será una base fuerte (más fuerte que el agua) y sufrirá hidrólisis en disolución acuosa:



En esta hidrólisis se generan iones OH^- , la disolución presentará un pH básico ($\text{pH} > 7,0$)

Ejemplo 7 (Oviedo. 2011-2012)

Indique, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de NaClO .
Dato $K_a(\text{HClO}) = 2,9 \cdot 10^{-8}$

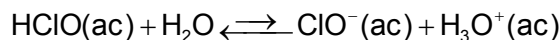
Solución:

El hipoclorito de sodio (NaClO) se rompe en sus iones al disolverse en agua:

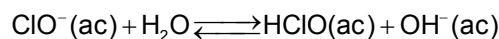


El Na^+ no presenta propiedades ácidas o básicas. No sufre hidrólisis.

El hecho de que nos den el valor de K_a para el HClO nos indica que es un ácido débil:



Por tanto su base conjugada (el ClO^-) será una base fuerte (más fuerte que el agua) y sufrirá hidrólisis en disolución acuosa:



En esta hidrólisis se generan iones OH^- , la disolución presentará un pH básico ($\text{pH} > 7,0$)