

## **TEMA VI. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTONES: EQUILIBRIOS ÁCIDO – BASE**

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los ácidos eran conocidos desde tiempo de los romanos, la palabra “ácido” se aplicó primero para indicar el sabor de ciertas sustancias con sabor picante como el vinagre y el zumo de limón. Robert Boyle en 1613 los definía ya por su poder disolvente y por colorear de rojo la tintura de tornasol.

Las bases fueron descubiertas por los árabes y las llamaron “álcalis”. Sus propiedades son opuestas a las de los ácidos. Las bases producen una sensación jabonosa al tacto.

Lavoisier fue el primero que trató de encontrar una relación entre la constitución de una sustancia y su carácter ácido; mediante diversos experimentos dedujo que el oxígeno era el elemento común a todos los ácidos. Esta teoría fue aceptada hasta que Davy se percató de que existían ácidos que no contenían oxígeno (HCN y HCl).

Liebig en 1838 definía los ácidos como “compuestos hidrogenados en los que el hidrógeno podía desplazarse por metales”.

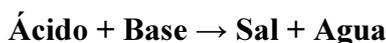
La primera teoría que explica satisfactoriamente el equilibrio ácido-base se debe a Arrhenius, que en 1884 expuso su teoría de la disociación electrolítica.

### **2. TEORÍA DE ARRHENIUS**

El físico sueco Arrhenius, trabajando sobre disoluciones de electrolitos (sustancia que en disolución da iones) en agua estableció que el agua no actuaba sólo como dispersante, sino que, en el agua los electrolitos se disociaban en iones positivos y negativos, y el carácter ácido o básico de una sustancia se debía a que en agua se disociaban dando lugar a distintos tipos de iones:

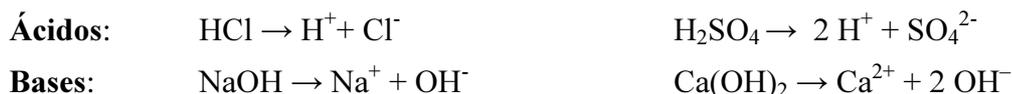
- **Ácido:** es toda sustancia que en disolución acuosa se disocia produciendo iones  $H^+$  (protones).
- **Base:** es toda sustancia que en disolución acuosa se disocia produciendo iones  $OH^-$  (hidróxido o hidroxilo).

Esta teoría explica satisfactoriamente la **reacción de neutralización** del ácido con la base:



Esta reacción no es más que la combinación de los iones  $H^+$  originados por el ácido con los iones  $OH^-$  originados por la base para dar agua:  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

Esta teoría abarca a un gran número de sustancias que pueden clasificarse como ácidos o bases.



Esta teoría además de explicar las reacciones en disolución acuosa permite expresar y comparar la fuerza de los ácidos y de las bases mediante una constante, que expresa el grado de ionización. Un ácido fuerte está muy ionizado y proporciona gran

cantidad de protones, un ácido débil está poco ionizado y proporciona poca cantidad de protones.

Limitaciones de esta teoría:

- Excluye a sustancias como el amoníaco o el carbonato de sodio de carácter básico y que no tienen iones hidróxido.
- Solamente utiliza como disolvente el agua.

### 3. TEORÍA DE BRÖNSTED y LOWRY

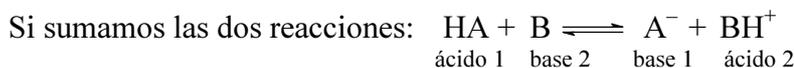
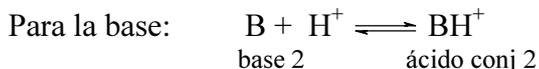
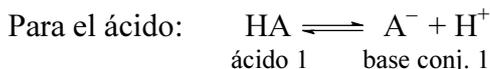
Los inconvenientes de la teoría de Arrhenius desaparecen mediante la teoría expuesta por separado, y casi simultáneamente por J. Brönsted y C. Lowry. Dicha teoría establece:

- **Ácido** es toda especie química, molécula o ion, capaz de ceder protones.
- **Base** es toda especie química, molécula o ion, capaz de aceptar protones.

Para que un ácido pueda ceder un protón debe haber una base que lo acepte y viceversa. Se necesitan pares ácido-base (**pares ácido-base conjugados**)

Como las reacciones ácido base son reversibles, cuando un ácido cede un protón se origina una especie química capaz de aceptarlo en la reacción inversa, a esta especie se la denomina como base conjugada.

*Cada ácido tiene su base conjugada y análogamente cada base tiene su ácido conjugado.*

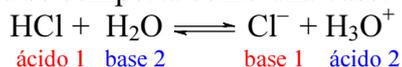


$A^-$  es la base conjugada de HA, y  $BH^+$  es el ácido conjugado de la base B.

La acidez o basicidad de una sustancia posee un carácter relativo, dependiendo de la mayor o menor capacidad de ceder o captar iones  $H^+$  que tenga la sustancia que le acompaña. La acidez o basicidad de una sustancia no es una propiedad característica de ella, depende de la sustancia con la que reacciona.

En cualquier disolución el disolvente no es un mero agente dispersante, sino que toma parte activa comportándose como ácido o como base según los casos. En *disoluciones acuosas*, el agua responde a este doble comportamiento:

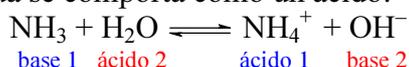
*Frente a un ácido* el agua se comporta como una base:



El ion oxonio  $H_3O^+$  es el ácido conjugado de la base  $H_2O$ .

El ion oxonio se forma como consecuencia de hidratación de los protones procedentes de la ionización de los ácidos. En disolución acuosa no existen protones libres, existen iones oxonio.

*Frente a una base* el agua se comporta como un ácido:



El amoniaco es una base porque capta el protón del agua.

Este tipo de sustancias que presentan caracteres de ácido o de base dependiendo de las sustancias las que se enfrenten se dice que tienen un comportamiento **anfótero** y se denominan **anfolitos** o **sustancias anfóteras**

#### 4. FUERZA RELATIVA DE ÁCIDOS Y BASES.

Del concepto de electrolito (en disolución da iones) podría deducirse la idea errónea de que su disociación es siempre completa. No es así, la disociación podrá producirse en mayor o menor medida.

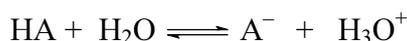
Se define grado de disociación o de ionización ( $\alpha$ ), como el tanto por uno de moles disociados.

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles ionizados}}{\text{n}^\circ \text{ total de moles}}$$

Un ácido será tanto más fuerte cuanto mayor sea su tendencia a ceder protones. Una base será tanto más fuerte cuanto mayor sea su tendencia a captar protones.

La disociación de los ácidos y bases puede considerarse como un caso particular del equilibrio químico, dependiendo la fuerza de los mismos del grado de desplazamiento del equilibrio hacia uno u otro sentido.

- Para el caso de los ácidos en medio acuoso:



La contante de equilibrio para esta reacción será:

$$K_c = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

En disoluciones diluidas podemos considerar que la concentración de agua es constante e igual a 55'5 M, por lo que puede englobarse en la constante  $K_a$ .

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

- Para las bases podemos seguir el mismo procedimiento y obtenemos una nueva constante que denominamos  $K_b$  :



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

Estas constantes,  $K_a$  y  $K_b$ , se denominan constantes de disociación (ionización) de ácidos y bases respectivamente. Cuanto mayor sea el valor de la constante, el equilibrio de ionización estará más desplazado a la derecha, mayor será la fuerza del ácido o de la base.

En el caso de ácidos, si el equilibrio está desplazado a la derecha ( $K_a$  alta), el numerador es mayor que el denominador, el ácido HA tiene mucha tendencia a ceder protones y su base conjugada  $\text{A}^-$  tiene poca tendencia a captar protones.

Si se trata de bases llegamos a conclusiones análogas.

Esto permite afirmar que cuanto más fuerte sea un ácido, más débil será su base conjugada, y viceversa.

Cuando se trate de ácidos y bases fuertes (**sólo se escribe una flecha  $\longrightarrow$** ), al estar completamente disociados ( $\alpha = 1$ ), el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha será total, no existiendo prácticamente tal equilibrio, por lo que no se les puede asignar una constante. Si existiera esa constante su valor sería prácticamente  $\infty$ .

## 5. RELACIÓN ENTRE EL GRADO DE DISOCIACIÓN Y LA CONSTANTE DE DISOCIACIÓN.

Sea un **ácido débil HA**, disociado de modo que se establece el equilibrio:

Si partimos de una concentración inicial de 1 M se cumple:



Concentración inicial	1	0	0
Variación	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
Concentración en el equilibrio	$1 - \alpha$	$\alpha$	$\alpha$

Si la concentración inicial es “ $c$ ” mol/L de ácido, tendríamos en el equilibrio las concentraciones siguientes:

$$[\text{HA}] = c(1-\alpha) \quad [\text{A}^-] = c\alpha \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha$$

Y la constante de equilibrio quedará:

$$K_a = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad \text{ley de dilución de Ostwald}$$

Para valores de constante del orden de  $10^{-5}$  e inferiores, resultará  $\alpha \ll 1$ , por lo podemos hacer la aproximación  $1 - \alpha \cong 1$ . La constante de disociación queda:  $K_a = c\alpha^2$

**De igual modo obtendríamos  $K_b$  para una base débil.**

Ácidos **polipróticos** (poliprotónicos) son aquellos que poseen más de un hidrógeno ácido en sus moléculas, su disociación se lleva a cabo por etapas (por ejemplo el ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sería un ácido diprótico). La constante para la primera disociación es mayor que la constante para la segunda disociación, porque el primer protón se arranca de un átomo neutro y el segundo de un anión.

**Relación entre  $K_a$  de un ácido débil (HA) y la  $K_b$  de su base conjugada  $\text{A}^-$**

Entre un ácido débil **HA**, cuyo equilibrio es:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  de constante  $K_a$  y su base conjugada  $\text{A}^-$  cuyo equilibrio es:  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ , cuya constante es  $K_b$ , se cumple que :

$$K_a \cdot K_b = K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

## 6. AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA. CONCEPTO DE pH.

Experimentalmente se comprueba que incluso el agua más pura conduce la corriente eléctrica. Esto indica que en el agua existen iones en concentración muy pequeña, formados a partir del comportamiento del agua como ácido y como base consigo misma. Este proceso se denomina autoprotólisis o autoionización:



La constante de equilibrio será:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

La concentración de agua es muy superior a la de los iones, se considera una constante y podemos englobarla en K con lo que obtenemos una nueva constante que denominaremos  $K_w$ .

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

**La constante  $K_w$  recibe el nombre de producto iónico del agua.** Esta constante se puede calcular conociendo el grado de disociación del agua pura  $\alpha = 1,82 \cdot 10^{-9}$  y la concentración  $c = 55,56$  M.

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

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

En el agua pura las concentraciones de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  son iguales entre sí e iguales a  $10^{-7}$  M.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

Al ser constante  $K_w$ , la adición de un ácido hará que el aumento de la concentración de iones oxonio  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  se traduzca en una disminución de los iones hidróxido  $[\text{OH}^-]$ , y viceversa. La concentración de iones oxonio es una medida cuantitativa de la acidez o basicidad de una disolución.

Debido a la incomodidad que supone trabajar con números que son potencias negativas, Sørensen define el pH como menos el logaritmo de la concentración de iones oxonio, expresada en mol/L.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

De todo lo anterior puede deducirse que una disolución es :

- **Neutra:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$       **pH = 7**
- **Ácida:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$       **pH < 7**
- **Básica:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$       **pH > 7**

Teniendo en cuenta que el producto iónico del agua es:  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Tomando logaritmo y cambiando de signo obtenemos:  $-\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = 14$

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

## 7. HIDRÓLISIS DE SALES

En general al disolver una sal en agua y debido a su disociación tenemos los iones que contiene esa sal:  $\text{BA} \rightarrow \text{B}^+ + \text{A}^-$

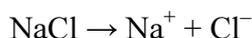
Estos iones pueden reaccionar con el agua produciendo  $\text{H}_3\text{O}^+$  o iones  $\text{OH}^-$ ; y con ello la disolución puede resultar ácida o básica.

Se denomina **hidrólisis de una sal** al fenómeno mediante el cual los iones de dicha sal son capaces de reaccionar con el agua, comportándose como ácidos o bases de Brønsted y Lowry, es decir, cediendo o aceptando protones del agua.

**Hidrólisis** es una reacción de rotura por medio del agua. Si partimos de una concentración inicial de sal  $c$ , después de la hidrólisis tendremos  $[\text{B}^+] = [\text{A}^-] = c$  y según sea el comportamiento de estos iones la disolución será: ácida ( $\text{pH} < 7$ ), básica ( $\text{pH} > 7$ ) o neutra ( $\text{pH} = 7$ ).

- **Sales de ácido fuerte y base fuerte.**

Si la sal procede de un ácido fuerte y una base fuerte (por ejemplo NaCl):



El ion  $\text{Na}^+$  es el ácido conjugado de la base fuerte NaOH, es un ácido débil que no tiene tendencia a combinarse con el agua para restituir la base. No sufre hidrólisis.

El ion  $\text{Cl}^-$  es la base conjugada del ácido fuerte HCl, es una base débil que no tiene tendencia a combinarse con el agua para restituir el ácido. No sufre hidrólisis.

**Ninguno de los dos iones da lugar a la hidrólisis, las disoluciones de sales de ácido fuerte y base fuerte tienen un pH neutro ( $\text{pH} = 7$ ).**

- **Sales de ácido fuerte y base débil.**

Por ejemplo el cloruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , que se disociará completamente según:



El  $\text{Cl}^-$  es una base más débil que el agua y no reacciona, no sufre hidrólisis.

El  $\text{NH}_4^+$  es el ácido conjugado de una base débil, es un ácido más fuerte que el agua y reaccionará con ella. Sufre hidrólisis:



De esta forma se produce un aumento de la concentración de los iones oxonio con lo que el pH disminuye. **La disolución acuosa de una sal de ácido fuerte y base débil tiene un pH ácido ( $\text{pH} < 7$ ).**

- **Sales de ácido débil y base fuerte.**

Por ejemplo el acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), AcNa, siguiendo los pasos del apartado anterior:



El ion  $\text{Na}^+$  es un ácido más débil que el agua y no reacciona, **no sufre hidrólisis.**

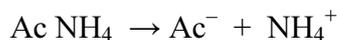
El ion  $\text{Ac}^-$  es la base conjugada de un ácido débil, es una base más fuerte que el agua y reaccionará con ella. Sufre hidrólisis:



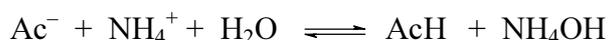
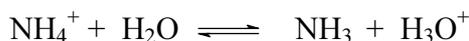
De esta forma se produce un aumento de la concentración de los iones hidróxido con lo que el pH aumenta. **La disolución acuosa de una sal de ácido fuerte y base débil tiene un pH básico (pH > 7).**

- **Sales de ácido débil y base débil.**

Por ejemplo el acetato de amonio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ),  $\text{AcNH}_4$ , siguiendo los pasos del apartado anterior:



Como ambos iones son hidrolizables, el pH de este tipo de disoluciones será ácido, básico o neutro, dependiendo de la fortaleza de los ácidos o bases conjugados de los respectivos iones.



- En este caso  $K_a = K_b$  y la disolución es neutra (pH = 7).
- Si  $K_a > K_b$  la disolución tiene carácter ácido (pH < 7).
- Si  $K_a < K_b$  la disolución tiene carácter básico (pH > 7).

## 8. DISOLUCIONES REGULADORAS, AMORTIGUADORAS O TAMPONES (Buffers).

Se sabe que al añadir al agua o a una disolución una pequeña cantidad (a veces unas gotas) de un ácido o una base, el pH se modifica considerablemente.

Veamos un ejemplo: Añadimos 1 mL de HCl 1 M a 1 litro de agua (pH = 7). Calculemos cuál será ahora el pH de la disolución. Para ello hemos de calcular la [HCl] después de añadir ese mL:

$$[\text{HCl}] = \frac{n^\circ \text{ de moles de HCl}}{\text{Volumen disolución en Litros}} = \frac{M \cdot V}{V \text{ total disolución}} = \frac{1 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{1,001} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Al ser el HCl un ácido fuerte, se ioniza completamente:



$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1 \cdot 10^{-3}) = 3$$

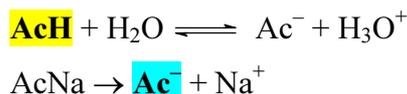
Esto es, después de añadir 1 mL de HCl 1 M a un litro de agua, su pH ha bajado en 4 unidades.

Existen, sin embargo, unas disoluciones llamadas reguladoras, amortiguadoras o tampones (*buffers*) que tienen la propiedad de mantener constante el pH frente a adiciones moderadas de ácidos o bases.

Estas disoluciones se pueden formar:

- a) Un ácido débil + una de sus sales de base fuerte: **( $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$ )**
- b) Una base débil + una de sus sales de ácido fuerte:  **$\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$**

Veamos cómo funciona un tampón. Supongamos un tampón formado por una disolución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (**AcH**) + una disolución de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (**AcNa**):



A la  $[\text{Ac}^-]$  se le denomina reserva **BÁSICA** del tampón y a la  $[\text{AcH}]$  se le llama reserva **ÁCIDA** del tampón.

**- ¿Qué ocurre si añadimos un ácido a un tampón?**

Al añadir un ácido estamos añadiendo iones oxonio (protones),  $\text{H}_3\text{O}^+$ , a la disolución reguladora. Estos  $\text{H}_3\text{O}^+$  se van a combinar con los iones  $\text{Ac}^-$  (reserva básica) que se encuentran en gran cantidad en la disolución reguladora y van a contrarrestar los efectos de la adición del ácido, según la reacción:

$\text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{AcH} + \text{H}_2\text{O}$ , equilibrio que está muy desplazado hacia la derecha, ya que el AcH es un ácido débil.

El pH se va a mantener prácticamente constante y no se va a ver modificado por la adición del ácido. La reserva básica ( $\text{Ac}^-$ ) lo ha neutralizado.

**- ¿Qué ocurre si añadimos una base a un tampón?**

Al añadir una base estamos añadiendo iones  $\text{OH}^-$  al tampón. Estos  $\text{OH}^-$  se van a combinar con los  $\text{H}_3\text{O}^+$  presentes, que proceden de la ionización del AcH (reserva ácida) para dar  $\text{H}_2\text{O}$  y van a neutralizar los  $\text{OH}^-$  procedentes de la base, consiguiendo que el pH no varíe.

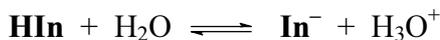
La reacción sería:



## 9. INDICADORES.

Los indicadores son sustancias que en disolución diluida y para un valor determinado de pH, experimentan cambios claramente perceptibles de alguna propiedad física. Los más utilizados son los que cambian de color. Generalmente son ácidos o bases débiles de naturaleza orgánica, en los que el ácido y su base conjugada tienen colores diferentes.

Al agregar una pequeña cantidad de indicador a una disolución se produce la reacción:



Color 1

Color 2

La constante de este equilibrio se llama constante del indicador:

$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

En medio ácido y por el principio de Le Châtelier, la disociación del indicador está desplazada hacia la izquierda y vemos el **color 1**; en medio básico el equilibrio se desplaza a la derecha y vemos el **color 2**.

Generalmente, para que un color se manifieste claramente frente a otro es necesario que la concentración de la especie predominante sea unas diez veces superior.

Para observar nítidamente el color 1 es necesario que:  $[\text{HIn}] > 10[\text{A}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10 K_i; \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] < -\log K_i - 1$$

Análogamente, para observar el color 2 es necesario:  $[A^-] > 10 [HIn]$

$[H_3O^+] < K_i/10$ ;  $pH > -\log K_i + 1$

A la zona comprendida entre:

$$-\log K_i - 1 < pH < -\log K_i + 1,$$

se le llama **zona de viraje** del indicador.

En este intervalo el color es mezcla de los dos colores extremos, esta zona abarca aproximadamente 2 unidades de pH.

Un buen indicador debe tener una zona de viraje muy estrecha y una diferencia de color muy acusada.

### Zona de viraje de algunos indicadores

Indicador	Intervalo pH	Color ácido	Color neutro	Color básico
Rojo de metilo	4'2 – 6'3	rojo	anaranjado	amarillo
Fenolftaleína	8'3 – 10'0	incoloro	rosado	“rojo”

## 10. REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN. VOLUMETRÍAS ÁCIDO – BASE.

Si ponemos en contacto una disolución de un ácido con una disolución de una base, se produce la reacción de neutralización:



Esta reacción es completa y nos puede servir para titular o encontrar la concentración de una base a partir de una disolución de ácido de una concentración conocida, o viceversa.

El procedimiento se denomina **valoración** o **volumetría ácido - base**.

El procedimiento que se sigue es el siguiente:

- Colocamos un volumen conocido de la disolución problema en un matraz erlenmeyer junto con unas gotas de indicador.
- Vamos añadiendo poco a poco la disolución patrón con una bureta, cuando observemos el viraje del indicador la disolución será neutra, en este caso, el número de equivalentes de ácido será el mismo que el número de equivalentes de base.

**$N^\circ \text{ de equivalentes de ácido} = N^\circ \text{ de equivalentes de base}$**

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

o bien en función de la molaridad:

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

En esta expresión se conocen tres de los cuatro términos, podemos determinar el que nos falta.

Al momento en el cual la disolución resultante es neutra ( $pH = 7$ ), se le llama **punto de neutralización**, y al momento en el que el número de equivalentes de ácido se iguala al número de equivalentes de base se le llama **punto de equivalencia**.

En **valoraciones de ácidos y bases fuertes** coinciden el punto de equivalencia y el de neutralización, pero en el caso de que una de las dos especies sea débil no coinciden. Por ejemplo, si valoramos un ácido débil con una base fuerte, en el punto de equivalencia tenemos un pH básico, nos hemos pasado del punto de neutralización.

Si para valorar utilizamos un ácido o una base fuerte, la diferencia entre el punto de equivalencia y el de neutralización no tiene importancia práctica, pues una simple gota de exceso dispara el pH y hace virar el indicador.

• **Cálculo del pH de una disolución al mezclar un ácido fuerte con una base fuerte.**

Antes de ver cómo se calcule el pH, hemos de tener en cuenta el concepto de **NORMALIDAD** de una disolución (*véase el tema 1 en el apartado de disoluciones*):

$$N = \frac{\text{n}^\circ \text{ de equivalentes-g}}{\text{Volumen de disolución (Litros)}}$$

Como ya hemos visto anteriormente, de esta expresión se deduce que:

$$\text{n}^\circ \text{ de equivalentes} = N \cdot V, \text{ al igual que sabemos que el } \text{n}^\circ \text{ de moles} = M \cdot V$$

También conocemos la relación que hay entre la Normalidad y Molaridad de una disolución (*repase el tema 1 en el apartado de disoluciones*):

$$N = M \cdot a$$

donde “a” es el n° de hidrógenos en el caso de los ácidos y el n° de grupos (OH) en el caso de las bases.

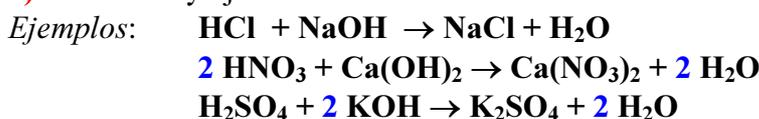
Teniendo en cuenta esto, podemos deducir que:

$\text{n}^\circ \text{ de equivalentes} = N \cdot V = M \cdot a \cdot V$ , y como  $M \cdot V = \text{n}^\circ \text{ de moles}$ , podemos concluir diciendo que: **n° de equivalentes = n° de moles · a**

**Solamente en los ácidos o bases en los que a = 1**, el n° de equivalentes = n° de moles.

Veamos, ahora, cómo se puede **calcular el pH** de una disolución que resulta de mezclar una cantidad de disolución de **ácido fuerte** con otra de una **base fuerte**. Para ello seguiremos los siguientes pasos:

**a)** Se escribe y ajusta la reacción de neutralización: **Ácido + Base → Sal + Agua.**



**b)** Se calcula el n° de equivalentes de ácido y el n° de equivalentes de base, a partir de la expresión: **n° de equivalentes = M · V · a.**

**c)** La reacción de neutralización, como todas las reacciones, transcurre equivalente a equivalente, esto quiere decir que cada equivalente de ácido se neutraliza con un equivalente de base. Por lo tanto estará en exceso (sobrante) aquella sustancia que tenga mayor n° de equivalentes. Esta sustancia (ácido o base) que se encuentra en exceso es la que va a marcar el pH de la disolución final. Si el excedente es el ácido (hay ácido sin neutralizar), el pH final será ácido, menor que 7. Por el contrario si el sobrante es la base (hay base que no se ha neutralizado), el pH final será básico, mayor de 7.

**La cantidad de equivalentes de la sustancia en exceso** se calcula **restando el nº de equivalentes de ácido y base**. Recuerda que esta sustancia en exceso es la que nos va a determinar el pH final. Este **nº de equivalentes sobrante se pasa a nº de moles**:

Sabemos que: **nº equivalentes = nº moles · a**; por lo tanto el **nº moles =  $\frac{\text{nº equivalentes}}{a}$**

**d)** Hay que calcular la concentración **MOLAR** de la sustancia que hay en exceso, que es aquella que no se ha neutralizado.

**Molaridad disolución en exceso =  $\frac{\text{nº moles sustancia en exceso}}{\text{Volumen total de la disolución} = V \text{ ácido} + V \text{ base (Litros)}}$**

**e)** Se escribe la reacción de ionización del ácido o la base sobrante: En nuestro caso al tratarse ácido o bases fuertes se ionizan totalmente (recuerda que en la ionización de ácidos y bases fuertes sólo se escribe una flecha (→)). Con la Molaridad obtenida de la sustancia en exceso del apartado anterior, **se calcula la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  o bien la  $[\text{OH}^-]$** .

**f)** Si el exceso es del ácido se calcula directamente el **pH =  $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$** .

Si el exceso es de la base se calcula el **pOH =  $-\log[\text{OH}^-]$**  y luego se determina el pH sabiendo que **pH + pOH = 14**.

- **Veamos un ejemplo: Ejercicio 63 b) de la hoja nº 11:** Calcular el pH de la disolución que resulta al mezclar 50 mL de  $\text{HClO}_4$  0,03 M con 50 mL de  $\text{NaOH}$  0,05 M.

Tanto el ácido perclórico,  $\text{HClO}_4$ , como la base hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$ , son fuertes. Se supone siempre que los volúmenes son aditivos (*que significa que el volumen final es la suma de los volúmenes mezclados*).

El **volumen final de disolución** es: 50 mL de ácido + 50 mL de base = **100 mL (0,1 L)**.

**a)** La reacción de neutralización es:  **$\text{HClO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$**

**b)** nº equivalentes de ácido ( $\text{HClO}_4$ ) =  $M \cdot V \cdot a = 0,03 \cdot 0,050 = 1,5 \cdot 10^{-3}$  eq. ácido  $\text{HClO}_4$   
nº equivalentes de base ( $\text{NaOH}$ ) =  $M \cdot V \cdot a = 0,05 \cdot 0,05 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  eq. base  $\text{NaOH}$

**c)** Como el nº de equivalentes de base **>** nº equivalentes ácido, la base ( $\text{NaOH}$ ) está en exceso y por lo tanto el pH final será básico, es decir, **pH > 7**.

**nº de equivalentes de  $\text{NaOH}$  en exceso =  $2,5 \cdot 10^{-3}$  eq. base –  $1,5 \cdot 10^{-3}$  eq. ácido =  $1 \cdot 10^{-3}$  eq.  $\text{NaOH}$  en exceso.**

En este caso “a” del ácido (nº de H) = 1 y “a” de la base (nº de OH) = 1, se cumple que el nº de equivalentes = nº de moles · 1. **Por lo tanto hay  $1 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{NaOH}$  en exceso.**

**d)** Se calcula la **concentración molar** de la base ( $\text{NaOH}$ ) que es la que está en exceso:

$$M (\text{NaOH en exceso}) = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$$

**e)** Se escribe la ionización de la base fuerte  $\text{NaOH}$ :  **$\underset{0,01 \text{ M}}{\text{NaOH}} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \underset{0,01 \text{ M}}{\text{Na}^+} + \underset{0,01 \text{ M}}{\text{OH}^-}$**

La concentración molar  $\text{NaOH} = [\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$

**Importante:** Si el nº de H del ácido o el nº de OH de la base no es 1, hay que tener cuidado con la estequiometría, por ejemplo:  **$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$**  y en este caso la concentración de la base no es igual a la  $[\text{OH}^-]$ , si el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es 0,01 M, la  $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ M}$ ,

f) Hemos determinado que la  $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$ , por lo tanto el pOH se calcula:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0,01) = 2$$

Y como se conoce que:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \text{ se deduce que}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

**Solución: pH = 12**

Como ya habíamos previsto, al haber un exceso de base, NaOH, el **pH final es básico**, mayor de 7.