

TEMA 6

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTONES

6.1.- BREVE DESARROLLO HISTÓRICO DEL CONCEPTO DE ÁCIDO Y BASE

Los ácidos y las bases son compuestos químicos conocidos desde muy antiguo. En Babilonia y Egipto algunas de las sustancias que hoy conocemos como ácidos se utilizaron en metalurgia y en el curtido de las pieles de los animales. Asimismo, los alquimistas usaron los ácidos como disolventes de los metales en su intento de transformarlos en oro. En el siglo XVII Robert Boyle realizó la primera descripción sistemática de las propiedades de los ácidos al reconocer que eran capaces de enrojecer algunos pigmentos vegetales, como el tornasol, así como precipitar azufre de las disoluciones de este elemento en álcalis (bases). Más adelante se descubrieron otras propiedades, tales como su sabor agrio o la efervescencia que producen al actuar sobre el mármol u otros carbonatos.

De una forma paralela se fueron observando las propiedades de las bases, que parecían opuesto en todo a los ácidos, pues al reaccionar con ellos eran capaces de neutralizar sus acciones, así como devolver el color azul original al tornasol enrojecido.

A mediados del siglo XIX Faraday descubrió que las disoluciones acuosas, tanto de los ácidos como de las bases, eran conductoras de la corriente eléctrica, lo que ponía de manifiesto el carácter electrolítico de tales disoluciones. De manera resumida, las propiedades características de los ácidos y de las bases son las siguientes:

- ÁCIDOS:**
- Tienen sabor agrio (limón, vinagre,...)
 - En disolución acuosa enrojecen la tintura o el papel azul de tornasol
 - Decoloran la fenolftaleína enrojecida por las bases
 - Producen efervescencia con el carbonato cálcico
 - Reaccionan con algunos metales (Zn, Fe, ..) desprendiendo hidrógeno
 - Neutralizan la acción de las bases
 - En disolución acuosa dejan pasar la corriente eléctrica

- BASES:**
- Tienen sabor cáustico (a lejía)
 - En disolución acuosa azulean el papel o la tintura de tornasol
 - Enrojecen la disolución alcohólica de fenolftaleína
 - Producen una sensación untuosa al tacto
 - Neutralizan la acción de los ácidos
 - En disolución acuosa dejan pasar la corriente eléctrica

La primera teoría acerca de la naturaleza de los ácidos se debe a Lavoisier (s. XVIII) quien consideró que sus propiedades eran debidas a la existencia de oxígeno en su composición (ac. Nítrico, ac. Sulfúrico, ac. Carbónico, etc.). Posteriormente, Davy demostró que el cloruro de hidrógeno no poseía oxígeno y presentaba claras propiedades ácidas, así como otras sustancias (HBr, HI, HCN, etc.).

Estos hechos condujeron a considerar que era la presencia del hidrógeno, en lugar del oxígeno en la composición de las sustancias, la responsable de que presentaran propiedades ácidas, consideración que quedó establecida definitivamente con las aportaciones del químico alemán Liebig (s. XIX), el cual llegó a la conclusión de que en las reacciones de los ácidos con los metales, éstos últimos desplazan el hidrógeno de los ácidos formando sales.

Faraday, en 1834, descubrió la conductividad eléctrica de las disoluciones en agua de los ácidos y las bases. Todo parecía dispuesto para la aparición de una parte de la teoría general de la disociación de electrolitos formulada por Arrhenius.

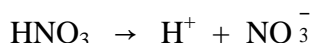
6.2.- TEORÍA DE ARRHENIUS DE LOS ÁCIDOS Y LAS BASES

Arrhenius fue el primero que estableció la hipótesis de la disociación iónica, dando solución teórica al enigma de la conducción eléctrica de las disoluciones acuosas de sustancias como los ácidos, las bases y las sales (electrolitos) frente al diferente comportamiento de las demás sustancias (no electrolitos) en disolución acuosa. La teoría de la disociación que propuso se basaba en los siguientes puntos:

1º) Los electrolitos, en disolución o fundidos, se disocian parcialmente en iones cargados eléctricamente. La disolución en su conjunto es neutra, es decir, la carga total de los iones positivos es igual a la carga total de los iones negativos.

2º) La disociación es un proceso reversible, puesto que los iones originados se unen a la vez para formar de nuevo las moléculas del correspondiente compuesto.

Según esta teoría, en medio acuoso los ácidos se disocian en iones positivos (H^+) e iones negativos que podemos expresar mediante ecuaciones químicas:



Las bases se disocian en iones positivos e iones negativos (OH^-) según ecuaciones como:



La disociación iónica de las sales produce iones positivos como en las bases (iones metálicos) e iones negativos como en los ácidos:

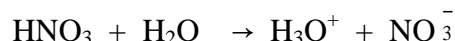


Estos iones o partículas cargadas son los vehículos de la conducción eléctrica en las disoluciones de electrolitos; las demás sustancias, al no producir iones en disolución, no son conductoras de la electricidad. Según esto:

A) ácidos son todas las sustancias que en disolución acuosa ceden el medio iones H^+

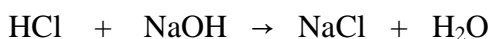
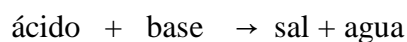
B) bases son todas las sustancias que en disolución acuosa ceden al medio iones OH^-

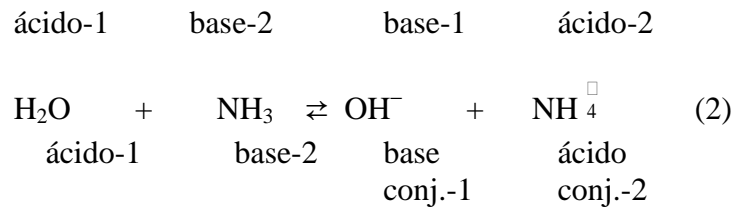
Los iones H^+ , debido a su pequeño tamaño, forman a su alrededor un intenso campo eléctrico que hacen que se asocien con una molécula de agua:



formándose el catión hidroxonio (o hidronio).

La reacción de neutralización consiste en la combinación de un ácido con una base para formar una sal y agua:

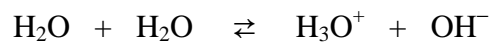




Las reacciones entre ácidos y bases son reacciones de TRANSFERENCIA DE PROTONES, también llamadas **protolíticas**. Obsérvese que en (1) el agua actúa como aceptor de protones, mientras que en (2) los cede; estas sustancias que pueden actuar como bases o como ácidos se denominan **anfóteros**, **anfóteras** o **sustancias anfipróticas**.

6.4.- EL EQUILIBRIO DE DISOCIACIÓN DEL AGUA. CONCEPTO DE pH.

A) DISOCIACIÓN DEL AGUA: El agua se encuentra parcialmente ionizada, siendo el equilibrio correspondiente:



La constante de este equilibrio, llamada PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA, a 298 K, es igual a 10^{-14} :

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

la concentración de agua sin disociar se puede considerar constante. Por ello, se engloba en K_w , resultando:

como en agua pura $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ se deduce que: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ (2)

B) CONCEPTO DE pH. ESCALA DE pH: Si en la ecuación (1) tomamos logaritmos y cambiamos el signo, resulta:

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

y definimos:

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

nos queda:

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

Para el agua pura es fácil deducir, a partir de (2) que: $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

¿Cuál será el valor de pH para una disolución acuosa de un ácido? En este tipo de disoluciones el ácido libre protones y por lo tanto la concentración de protones es mayor que la que existe en el agua pura

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$$

y por consiguiente: $\text{pH} < 7$; En consecuencia, **los valores de pH menores de 7 corresponden a disoluciones ácida**, y tanto más cuanto menor sea el pH.

Con las disoluciones básicas sucede lo contrario: éstas retiran protones de la disolución, por lo que su concentración será menor que la que existe en el agua pura:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$$

Por lo tanto, $\text{pH} > 7$. **En disoluciones básicas el pH es mayor que 7**, y cuanto más elevado sea el pH mayor será el grado de **basicidad**.

6.5.- FUERZAS RELATIVAS DE ÁCIDOS Y BASES EN MEDIO ACUOSO.

La tendencia de los ácidos a ceder protones es muy variable. Por ejemplo, el HCl, un electrolito fuerte, muestra tanta tendencia a cederlos que en disoluciones acuosas diluidas está ionizado en su totalidad. Sin embargo, otra sustancia como el HF tiene poca tendencia a ceder iones a las bases, son lo que se le considera un ácido débil. De esta manera consideramos:

- **Ácido fuerte:** se ionizan completamente en disolución acuosa debido a su gran tendencia a ceder protones. Son ácidos fuertes el HCl, HClO₄, HBr, HClO₃, HI, H₂SO₄ y el HNO₃
- **Ácido débil:** solo se ionizan parcialmente debido a su poca tendencia a ceder protones, estableciéndose un equilibrio entre las moléculas disociadas y sin disociar.

Del mismo modo distinguimos:

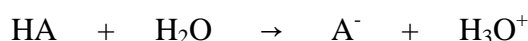
- **Base fuerte:** muestran gran tendencia a recibir protones de los ácidos. Son bases fuertes el LiOH, CsOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂
- **Base débil:** tienen poca tendencia a recibir protones, estableciéndose un equilibrio entre las moléculas disociadas y sin disociar(NH₃).

Se puede deducir fácilmente que cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada y viceversa. Así el HCl es un ácido muy fuerte, por lo que su base conjugada (el Cl⁻) tiene muy poca tendencia a recibir protones (a efectos prácticos no se comporta como base)

6.5.1. Cálculo del pH en disoluciones de ácidos y bases fuertes.

Los ácidos y bases fuertes están ionizados completamente en disoluciones acuosas diluidas. Por ello se puede calcular el pH directamente a partir de las concentraciones del ácido y de la base:

Para un ácido:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}]_0; \text{pH} = -\log[\text{HA}]_0$$

Análogamente, para una base

$$[\text{OH}^-] = [\text{B}]_0; \text{pOH} = -\log[\text{B}]_0$$

6.5.2. Constantes de ionización

Las disoluciones de los ácidos y las bases débiles son equilibrios químicos para los que se pueden definir sus correspondientes constantes de equilibrio K_a y K_b. Estas representan una medida cuantitativa de su fortaleza. Cuanto más pequeños sean K_a y K_b, menores serán las concentraciones de las formas ionizadas y, por lo tanto, el ácido o base están menos disociados: serán más débiles.

Hay que tener presente que la fuerza de un ácido o una base no viene medida por su cantidad presente en la disolución (concentración); no tiene ninguna relación con esto. **Un ácido o una base serán más fuertes, no cuando estén más concentrados, sino cuando se disocien más; es decir, cuando el valor de las constantes K_a y K_b sea más alto.**

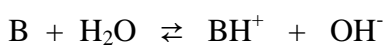
Para un ácido monoprótico (AH) que se disocia según: $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ la ley de acción de masas permite calcular la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH][H_2O]}$$

pero como la concentración de agua es siempre la misma, se puede pasar al primer miembro y englobarla en la constante de equilibrio K, con lo que se obtiene una nueva constante, K_a :

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

para una base del tipo BOH, se puede hacer un razonamiento análogo y se obtendrá la correspondiente K_b :



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

Si tenemos en cuenta que a cada ácido le corresponde una base conjugada y viceversa, podemos encontrar fácilmente la relación entre las constantes de acidez y basicidad de cada uno de ellos:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

6.5.3.- Grado de disociación

El grado de disociación (α) de un ácido o una base es la relación entre la concentración (o nº de moles) del ácido o de la base ionizados en el equilibrio y su concentración inicial.

$$\alpha = x/c_0$$

El grado de disociación es mayor cuanto más fuerte es un ácido y cuanto más diluido está.

6.6.- HIDRÓLISIS.

La palabra hidrólisis significa “rotura por medio del agua”. De forma general, la hidrólisis se define como la reacción de un compuesto con el agua, mientras no varíe su estado de oxidación.

En ciertos casos, compuestos salinos preferentemente, la reacción es reversible y se establece un equilibrio. Cuando se disuelve una sal en agua, se disocia en sus iones correspondientes. Pero sucede a veces que alguno de los iones producidos reacciona con el agua provocando un exceso de iones H^+ o bien, OH^- y confiriendo, en consecuencia, a la disolución un pH ácido o básico.

Los casos que se nos pueden presentar son:

1) Hidrólisis de una sal de ácido fuerte y base fuerte.

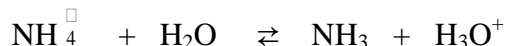
Ejemplos: NaCl, KI, NaNO₃, etc.



Ninguno de los iones formados reacciona con el agua (disolvente) y, por lo tanto, el pH de la disolución es NEUTRO (pH = 7)

2) Hidrólisis de una sal de ácido fuerte y base débil.Ejemplos: NH_4Cl , NH_4NO_3 , etc.

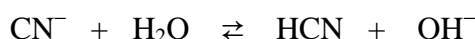
Los iones cloruro no reaccionan con el agua, pero los iones amonio sí lo hacen:



Este equilibrio, que origina una base débil (que estará muy poco disociada) provoca un aumento de la concentración de H_3O^+ , por lo que el pH SERÁ MENOR QUE 7. LA DISOLUCIÓN SERÁ ÁCIDA.

3) Hidrólisis de una sal de ácido débil y base fuerte.Ejemplos: KCN , CH_3COONa , etc.

Los iones potasio no reaccionan con el agua, pero sí lo hacen los iones cianuro:



Se origina un ácido débil, HCN , y por lo tanto el equilibrio estará muy desplazado hacia la derecha (ácido poco disociado). La concentración de iones OH^- aumenta y el pH DE LA DISOLUCIÓN SERÁ BÁSICO

4) Hidrólisis de una sal de ácido débil y base débil.Ejemplos: NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, etc.

Se forman dos iones que reaccionan con el agua. Se originarán un ácido débil y una base débil y, dependiendo de los respectivos valores de K_a y K_b la disolución será ácida o básica, según que $K_a > K_b$ o bien, que $K_a < K_b$.

6.7.- DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS.

Cuando se adiciona un ácido o una base al agua, el pH cambia: disminuye o aumenta, respectivamente. Si añadimos un ácido a una disolución básica, el pH de ésta disminuye al neutralizarse. En todos los casos, la adición de un ácido o una base provoca variaciones de pH. Existen, sin embargo, ciertas disoluciones que modifican muy poco su pH al añadirles un ácido o una base (en pequeñas cantidades): son las **DISOLUCIONES REGULADORAS** (también denominadas **DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS** o **DISOLUCIONES TAMPON**).

Veamos cómo actúa una de éstas disoluciones. Por ejemplo, la constituida por cantidades equimoleculares de ácido acético y acetato sódico en agua: el ácido y la sal se disocian como se indica,

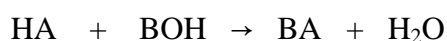


I	Color en disolución ÁCIDA	ZONA DE VIRAJE	Color en disolución BÁSICA
A	ROJO	3 – 4,5	AMARILLO
F	AZUL	3 - 5	ROJO
T	ROJO	6 - 8	AZUL
F	INCOLORO	8 – 9,5	ROJO

Empleando indicadores adecuados se puede conocer fácilmente y de una forma aproximada el pH de cualquier disolución. No obstante, la mayor utilidad de los indicadores estriba en la determinación del punto final en las volumetrías ácido-base.

6.9.- VALORACIONES ÁCIDO-BASE.

La reacción completa de un ácido con una base en disolución acuosa, denominada genéricamente neutralización, da lugar a la formación de una sal y agua

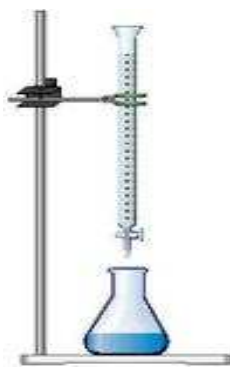


La **VOLUMETRÍA DE NEUTRALIZACIÓN** o **VOLUMETRÍA ÁCIDO-BASE** es una técnica analítica que permite conocer la concentración de un ácido (o de una base) en disolución, utilizando una disolución básica (o ácida) de concentración conocida (disolución patrón) necesaria para su neutralización. Este procedimiento se denomina **VALORACIÓN ÁCIDO-BASE**, y recibe los nombres específicos de **ACIDIMETRÍA** (valoración de un ácido) o **ALCALIMETRÍA** (valoración de una base).

La valoración se realiza mezclando gradualmente el ácido y la base hasta alcanzar el **punto de equivalencia**, es decir, el momento en que la reacción de neutralización de ha sido completa. En ese punto, el nº de H^+ procedentes del ácido es igual al nº de OH^- procedentes de la base. (O lo que es lo mismo ,Número de equivalentes de ÁCIDO = Número de equivalentes de BASE)

El **punto final** de la valoración se alcanza cuando se produce el cambio de color de un indicador, que se adiciona previamente a los reactivos. Para que la valoración sea buena, el punto final debe coincidir con el de equivalencia.

De modo práctico se procede de la forma que sigue: en una bureta se coloca el ácido o la base de normalidad conocida, y en un erlenmeyer la disolución problema. Para establecer el punto de equivalencia se añade a la disolución que está en el vaso una o dos gotas de indicador para que su viraje, al añadir la disolución de la bureta, indique el punto donde se cumple que han reaccionado totalmente el ácido y la base.



Se mide el volumen de ácido (o base) que se ha consumido para neutralizar un volumen determinado de base (o ácido) problema, y a partir de ahí se determina la concentración de la disolución problema.