

### Contidos

1. Características de ácidos e bases
2. Teorías ácido-base
  - 2.1. Teoría de Arrhenius
  - 2.2. Teoría de Brønsted-Lowry
  - 2.3. Teoría de Lewis
3. Autoprotólise da auga. Concepto de pH
4. Forza de ácidos e bases
  - 4.1. Relación entre  $K_a$  e  $K_b$  dun ácido e a súa base conxugada
  - 4.2. Grao de ionización
5. Cálculos de concentracións en equilibrio e pH
  - 5.1. Ácidos fortes
  - 5.2. Bases fortes
  - 5.3. Sistemas monopróticos HA/A<sup>-</sup>
6. Hidrólise de sales. pH das disolucións salinas
7. Efecto do ión común nos equilibrios ácido-base
8. Reaccións de neutralización: Valoración dun ácido forte cunha base forte

## 1. Características de ácidos e bases

Nun principio, a clasificación das substancias como ácidos ou bases fundamentouse na observación dunha serie de propiedades comúns que presentaban as súas disolucións acuosas:

### ÁCIDOS

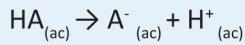
- Teñen sabor agre (latín: acidus/agre).
- Cambian a cor de moitos colorantes orgánicos e vexetais: colorean de vermello o papel de tornasol.
- Disolven algúns metais, como o Zn, dando H<sub>2</sub>, e o mármore (CaCO<sub>3</sub>), dando CO<sub>2</sub>.
- Concentrados, son corrosivos para a pel.
- Son substancias ácidas: vinagre (ácido acético), limón (ácido cítrico), peixe (ácidos graxos omega 3), aceite (ácido oleico), vitaminas como ácido fólico (B9), ácido ascórbico (C), ácido retinoico (metabolito da vitamina A); leite (ácido láctico), cloruro de hidróxeno (HCl), ADN, ARN, etc.

## 2. Teorías ácido-base

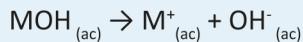
### 2.1. Teoría de Arrhenius

A finais do século XIX, Svante Arrhenius estudou a disociación iónica dos compostos inorgánicos producida ao disolvilos en auga, e elaborou a teoría pola que no ano 1903 recibiu o premio Nobel de Química. Comprobou que había substancias moleculares que en disolución conducían a corrente eléctrica e deduciou que producían anións. Arrhenius chegou á conclusión de que as propiedades características das disolucións acuosas dos ácidos debíanse aos ións hidróxeno, H<sup>+</sup>, mentres que as propiedades típicas das bases debíanse aos ións hidróxido, OH<sup>-</sup> (tamén chamados hidroxilo ou oxhidrilo). Para iso, propuxo as seguintes definicións:

**Ácidos (HA):** substancias que ao disolvérense en auga dan H<sup>+</sup>:



**Bases (MOH):** substancias que ao disolvérense en auga dan OH<sup>-</sup>:



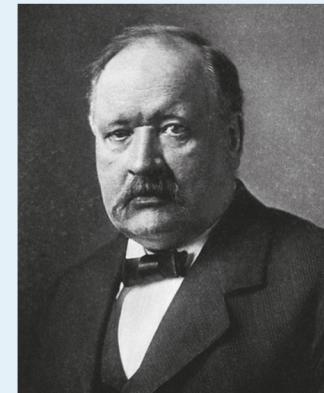
### BASES

- Chamábanse tamén álcalis (do árabe Al-Qaly, cinzas de planta), pois unha das bases más utilizadas, o carbonato de sodio, obtíñase das cinzas de certas plantas.
- Cambian a cor de moitos colorantes orgánicos e vexetais: colorean de azul o papel de tornasol.
- Teñen sabor amargo e son esvaradías ao tacto.
- Concentradas, son corrosivas para a pel.
- Son substancias básicas: os hidróxidos metálicos como, por exemplo, o hidróxido de sodio (NaOH) ou de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>), o amoníaco (NH<sub>3</sub>), etc.

Ademais, ácidos e bases en disolución acuosa conducen a electricidade e teñen a propiedade de neutralizaren mutuamente os seus efectos, xa que ao mesturar un ácido e unha base en cantidades equivalentes prodúcense a chamada reacción de neutralización.

### Limitacións da teoría de Arrhenius

- A teoría de Arrhenius só é válida para disolucións acuosas (non se pode utilizar para disolventes distintos da auga).
- As bases deben ter OH na súa molécula (esta teoría non pode explicar o carácter básico de substancias como NH<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- Os ácidos deben ter H na súa molécula e, ao disociarse en auga, dar H<sup>+</sup> (aínda que os ións hidróxeno ou protóns non existen como tales en disolucións acuosas, senón que están fortemente hidratados, orixinando ións hidronio, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).

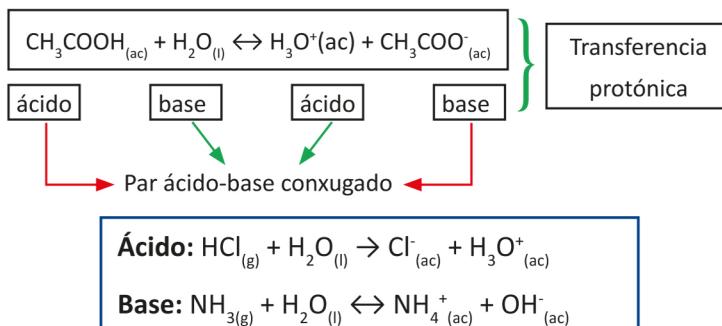


Svante Arrhenius

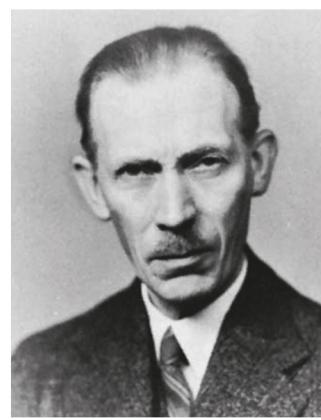
## 2.2. Teoría De Brønsted-Lowry

A teoría de Brønsted-Lowry describe as interaccións ácido-base en termos de transferencia de protóns entre especies químicas. Un **ácido** de Brønsted-Lowry é calquera especie que **pode doar un protón ( $H^+$ )** e unha **base** é calquera especie que **pode aceptar un protón**.

Segundo esta teoría, a todo ácido lle corresponde unha base conjugada coa que está en equilibrio, e toda base ten o seu ácido conjugado:



Na teoría de Brønsted-Lowry as substancias consideradas ácidas na teoría de Arrhenius continúan sendo ácidas, pero



Johannes Nicolaus Brønsted



Tomas Martin Lowry

faise evidente que para que o ácido se manifieste cómpre a presenza dunha base. Amplía o concepto de ácidos a partículas cargadas:  $HS^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_2PO_4^-$  e  $NH_4^+$  entre outros, pero presenta notables diferenzas no concepto de bases, xa que inclúe moléculas neutras e ións, tales como amoníaco, aminas, ión carbonato, ión sulfuro, ión bicarbonato ou ión bisulfuro, cuxo comportamento como bases era difícil de explicar na teoría de Arrhenius.

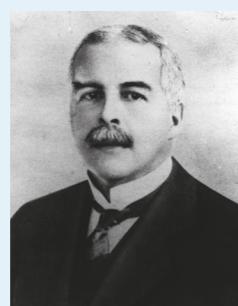
## 2.3. Teoría de Lewis

Segundo a teoría de Lewis:

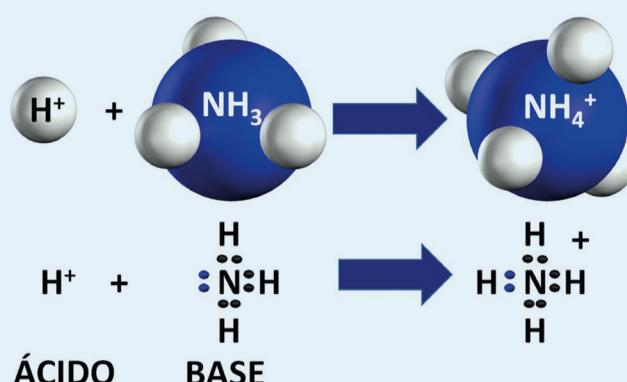
**Ácido:** Substancia (átomo, ión ou molécula) que contén polo menos un átomo capaz de aceptar un par de electróns e formar unha ligación covalente coordinada.

**Base:** Substancia (átomo, ión ou molécula) que contén, polo menos, un átomo capaz de achegar un par de electróns para formar unha ligación covalente coordinada.

Os conceptos de ácidos e bases de Lewis son utilizados en reaccións orgánicas e en química de coordinación.



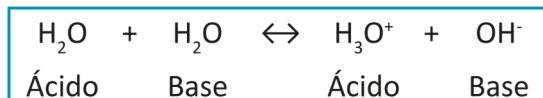
Gilbert Newton Lewis



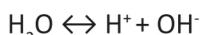
Comportamento básico do  $NH_3$  segundo a teoría de Lewis

## 3. Autoprotólise da auga. Concepto de pH

A auga pode comportarse como ácido ou como base dependendo da especie con que se enfronte. Tamén pode reaccionar consigo mesma nun proceso ácido-base de **autoprotólise**:



O protón hidratado  $H_3O^+$  pódese escribir, para simplificar, como  $H^+$ , co que a reacción anterior queda como:



Esta reacción representa o equilibrio de autoprotólise ou de disociación da auga, cuxa constante de equilibrio  $K_w$  (produto iónico da auga) se expresa como:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Na auga pura:  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$

**Medio neutro:**  $[H^+] = [OH^-]$   
**Medio ácido:**  $[H^+] > [OH^-]$   
**Medio básico:**  $[H^+] < [OH^-]$

En 1909 Søren Sørensen propuxo o termo pH para indicar o potencial do ión hidróxeno en disolución.

Definiuno como:  $pH = -\log [H^+]$

Do mesmo xeito, pódese expresar a concentración de ións  $OH^-$ :  $pOH = -\log [OH^-]$

Como:  $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$

$-\log K_w = -\log ([H^+][OH^-]) = -\log 10^{-14}$

$pK_w = pH + pOH = 14$

Isto indica que a escala de pH en disolución acuosa vai de 0 a 14



## 4. Forza de ácidos e bases

Cando un ácido ou unha base se disolven en auga, disócianse ou ionizan, e o grao de disociación depende da forza do ácido ou da base. Un electrólito forte está **totalmente disociado**, mentres que un electrólito débil está **parcialmente disociado**.

A **forza dun ácido ou dunha base** non é máis que a medida da súa reacción co disolvente. No caso de que o disolvente sexa auga, un ácido é tanto máis forte canto máis desprazada estea a reacción:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

A medida do desprazamento da reacción exprésase mediante a constante de disociación do ácido  $K_a$  (**constante de acidez**):

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

A constante de acidez  $K_a$  cuantifica o grao de disociación dun ácido débil. Canto maior é o valor de  $K_a$  máis forte é o ácido e viceversa. Un ácido forte en disolución acuosa disóciase completamente nos ións que o constitúen. Exemplo de ácidos fortes:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ , etc. e de ácidos débiles:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc.

A forza dunha base é a medida con que se produce a súa reacción co disolvente. No medio acuoso, a reacción é:  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HA} + \text{OH}^-$ . Pódese coñecer a extensión desta reacción a partir da constante de equilibrio  $K_b$  (**constante de basicidade**):

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Valores elevados de  $K_b$  corresponden a bases fortes e valores baixos, a bases débiles. Exemplos de bases fortes son  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , etc., e de bases débiles,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  (hidracina),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (piridina) etc.

Se un ácido é forte, cede facilmente protóns á auga ( $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ), e a reacción inversa ( $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HA} + \text{H}_2\text{O}$ ) estará pouco desprazada, polo que a un ácido forte correspónelle unha base conxugada débil e viceversa. A miúdo atópanse situacions intermedias: así, o ácido acético é moderadamente débil e a súa base conxugada, o ión acetato, é tamén moderadamente débil, sendo máis forte o acético como ácido que o acetato como base.

As substancias que poden actuar como ácidos e como bases denominanse **anfóteras** ou **anifíprticas**.

### 4.1. Relación entre $K_a$ e $K_b$ dun ácido e a súa base conxugada

ÁCIDO	BASE CONXUGADA	
<b>FORTE</b>	$\text{HClO}_4$ $\text{HCl}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{HNO}_3$	$\text{ClO}_4^-$ $\text{Cl}^-$ $\text{HSO}_4^-$ $\text{NO}_3^-$
<b>DÉBIL</b>	$\text{HSO}_4^-$ $\text{HF}$ $\text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{S}$ $\text{NH}_4^+$ $\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$ $\text{F}^-$ $\text{HCO}_3^-$ $\text{HS}^-$ $\text{NH}_3$ $\text{CO}_3^{2-}$
<b>MOI DÉBIL</b>	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{OH}^-$	$\text{pK}_b$
<b>MOI FORTE</b>	$\text{HS}^-$ $\text{OH}^-$	12,08 10,55 7,63 6,98 4,75 3,75

$pK_a$  e  $pK_b$  de distintos ácidos e bases

O produto entre a constante de ionización dun ácido e a constante de basicidade da súa base conxugada é igual ao producto iónico da auga:

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

Escribindo a expresión anterior en forma logarítmica e cambiando o signo:  $pK_a + pK_b = 14$

### 4.2. Grao de ionización ( $\alpha$ )

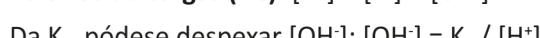
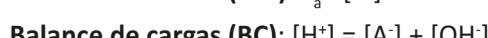
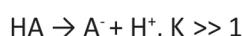
para un ácido débil HA é a fracción de moléculas de ácido que se ionizan:

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} \times 100 = \frac{[\text{A}^-]}{C_a} \times 100$$

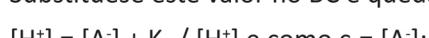
Se o ácido ou a base son fortes entón  $\alpha = 100\%$  e a concentración de  $[\text{H}^+]$  ou  $[\text{OH}^-]$  é directamente a concentración do ácido ou da base

## 5. Cálculos de concentracións en equilibrio e pH

### 5.1. Ácidos fortes (HA)



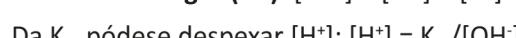
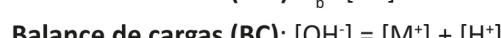
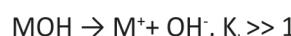
Substitúese este valor no BC e queda:



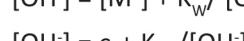
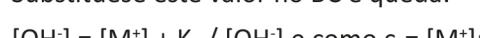
### Ecuación xeral para todos os casos de ácidos fortes

$$[\text{H}^+]^2 - C_a[\text{H}^+] - K_w = 0$$

### 5.2. Bases fortes (MOH)



Substitúese este valor no BC e queda:



### Ecuación xeral para todos os casos de bases fortes (2º grao)

$$[\text{OH}^-]^2 - C_b[\text{OH}^-] - K_w = 0$$

## 5. Cálculos de concentracións en equilibrio e pH (continuación)

### 5.1. Ácidos fortes (HA) (continuación)

#### SIMPLIFICACIÓN DA ECUACIÓN XERAL

$$[H^+] = c_a + K_w / [H^+]$$

- a) Se HA está moi diluído:  $c_a < 10^{-8}$  M:  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  M e o pH = 7  
 b) Se HA non está moi diluído:  $c_a > 10^{-6}$  M:  $[H^+] = c_a$  e o pH = -log  $c_a$   
 c) Se  $c_a$  entre  $10^{-6}$  e  $10^{-8}$  M: a ecuación xeral non se pode simplificar. Hai que resolver a ecuación de 2º grao

### 5.2. Bases fortes (MOH) (continuación)

#### SIMPLIFICACIÓN DA ECUACIÓN XERAL

$$[OH^-] = c_b + K_w / [OH^-]$$

- a) Se MOH está moi diluída:  $c_b < 10^{-8}$  M:  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  M e o pH = 7  
 b) Se MOH non está moi diluída:  $c_b > 10^{-6}$  M:  $[OH^-] = c_b$  e o pH = -log  $c_b$   
 c) Se  $c_b$  entre  $10^{-6}$  e  $10^{-8}$  M: a ecuación xeral non se pode simplificar. Hai que resolver a ecuación de 2º grao

### 5.3. Sistemas monopróticos HA/A<sup>-</sup>

Un sistema monoprótico é aquel no que unicamente se intercambia un protón.

#### DISOLUCIÓN DO ÁCIDO DÉBIL HA

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

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \quad K_w = 10^{-14}$$

$$\text{Balance de masas (BM): } c_a = [HA] + [A^-]$$

$$\text{Balance de cargas (BC): } [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

$$\text{Da } K_w \text{ pódese despexar } [OH^-]: [OH^-] = K_w / [H^+]$$

$$\text{Da } K_a \text{ pódese despexar } [HA]: [HA] = [A^-][H^+] / K_a$$

Substitúese este valor no BM e queda:

$$c_a = [A^-][H^+] / K_a + [A^-] \text{ e de aquí despéxase } [A^-]:$$

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

Substitúese este valor no BC e queda:

$$[H^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

#### Ecuación xeral para todos os casos de ácidos débiles HA (3º grao)

#### Simplificacións da ecuación xeral:

- a) Se HA está moi diluído e/ou é moi débil:  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  M e pH = 7  
 b) Se HA non está moi diluído e non é moi débil:  $[A^-] >> [OH^-]$ , co cal:

$$[H^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$\text{Se } c_a >> K_a: \quad [H^+] = \frac{C_a K_a}{[H^+]}$$

$$K_a + [H^+] \approx [H^+]$$

$$[H^+] = \sqrt{C_a K_a}$$

$$pH = -\log \sqrt{C_a K_a}$$

#### DISOLUCIÓN DA BASE DÉBIL A<sup>-</sup>

Se en disolución só existe a base A<sup>-</sup> (en forma de sal, sódico, por exemplo): NaA → A<sup>-</sup> + Na<sup>+</sup>

$$A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^- \quad K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \quad K_w = 10^{-14}$$

$$\text{Balance de masas (BM): } c_b = [HA] + [A^-] = [Na^+]$$

$$\text{Balance de cargas (BC): } [OH^-] + [A^-] = [Na^+] + [H^+]$$

$$\text{Da } K_w \text{ pódese despexar } [H^+]: [H^+] = K_w / [OH^-]$$

$$\text{Do BM: } [Na^+] = [HA] + [A^-] = c_b$$

$$\text{Substitúese no BC: } [OH^-] + [A^-] = [HA] + [A^-] + [H^+]$$

$$[OH^-] = [HA] + [H^+]$$

$$\text{Da } K_b \text{ pódese despexar } [A^-]: [A^-] = [HA][OH^-] / K_b$$

Substitúese este valor no BM e queda:

$$c_b = [HA][OH^-] / K_b + [HA] \text{ e de aquí despéxase } [HA]:$$

$$[HA] = \frac{C_b K_b}{K_b + [OH^-]}$$

Substitúese este valor no BC e queda:

$$[OH^-] = \frac{C_b K_b}{K_b + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

#### Ecuación xeral para todos os casos de bases débiles A<sup>-</sup> (3º grao)

#### Simplificacións da ecuación xeral:

- a) Se A<sup>-</sup> está moi diluída e/ou é moi débil:  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  M e pH = 7

- b) Se A<sup>-</sup> non está moi diluída e non é moi débil:  $[HA] >> [H^+]$ , co cal:

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

Se  $c_b >> K_b$ :

$$K_b + [OH^-] \approx [OH^-]$$

$$[OH^-] = \frac{C_b K_b}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{C_b K_b}$$

$$pOH = -\log \sqrt{C_b K_b}$$

## 6. Hidrólise de sales. pH das disolucións salinas

### a) Sales procedentes de ácido forte e base forte

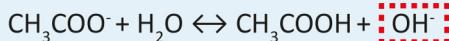
Exemplo:  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Na}^+$

**Non se produce hidrólise**, xa que tanto o  $\text{Na}^+$ , que é un ácido moi débil, como o  $\text{Cl}^-$ , que é unha base moi débil, apenas reaccionan coa auga.

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

### b) Sales procedentes de ácido débil e base forte

Exemplo:  $\text{NaCH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$



O que provoca que o **pH > 7** (disolución básica)

### c) Sales procedentes de ácido forte e base débil

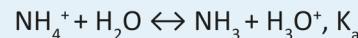
Exemplo:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$



O que provoca que o **pH < 7** (disolución ácida)

### d) Sales procedentes de ácido débil e base débil

Exemplo:  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$



Neste caso, tanto o cátion  $\text{NH}_4^+$  como o anión  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  hidrolízanse, e a disolución será ácida ou básica segundo que ión se hidrolice en maior grao. Neste caso, como  $K_a = K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ : **pH neutro**

**Pero se:**  $K_a < K_b$ , disolución básica

$K_a > K_b$ , disolución ácida

## 7. Efecto do ión común nos equilibrios ácido-base

A disolución contén unha segunda fonte dun dos ións producidos na ionización do ácido ou a base (un ión común co ácido ou a base débil). Pódense dar os seguintes casos:

### a) Disolución mestura de ácido débil e ácido forte, ou disolución mestura de base débil e base forte

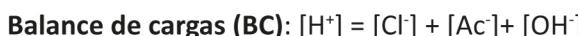
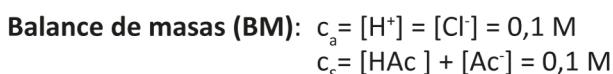
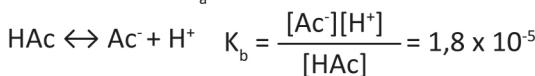
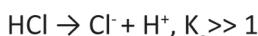
#### Mestura $\text{CH}_3\text{COOH}$ (ácido débil) + $\text{HCl}$ (ácido forte)

Consideremos unha disolución con dous ácidos:

Un forte:  $\text{HCl}$  con  $C_a = 0,1 \text{ M}$

Un débil:  $\text{HAc}$  ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) con  $C_s = 0,1 \text{ M}$

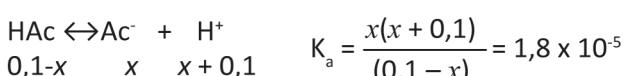
Equilibrios e expresión das constantes:



A  $[\text{H}^+]$  en disolución será a suma de:

$\text{H}^+$  do  $\text{HCl}$  +  $\text{H}^+$  do  $\text{HAc}$  +  $\text{H}^+$  da auga (desprezables)

Ao considerar a disociación do  $\text{HAc}$  hai que ter en conta que no medio hai  $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$  do  $\text{HCl}$



Como  $x$  será moi pequeno:  $x + 0,1 \approx 0,1$  e  $0,1 - x \approx 0,1$

$$x = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{TOTAL}} = 0,1 + 1,8 \times 10^{-5} \text{ M} \approx 0,1 \text{ M}$$

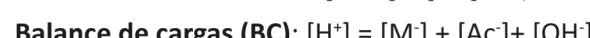
$$\text{pH} = -\log 0,1 = 1$$

Cando un ácido forte proporciona un ión común ( $\text{H}^+$ ), o equilibrio do ácido débil desprázase cara á esquerda: o ácido débil faise áinda más débil. Por tanto, **cando hai unha mestura de dous ácidos, un forte e outro débil, o pH da disolución só dependerá do forte**.

### b) Disolución mestura de dous ácidos débiles ou de dúas bases débiles

#### Mestura $\text{H-COOH}$ ( $\text{HM}$ ) $0,1 \text{ M}$ + $\text{CH}_3\text{COOH}$ ( $\text{HAc}$ ) $0,1 \text{ M}$

Equilibrios e expresión das constantes:



A  $[\text{H}^+]$  en disolución será a suma de:

$\text{H}^+$  do  $\text{HM}$  +  $\text{H}^+$  do  $\text{HAc}$  +  $\text{H}^+$  da auga (desprezables)

Ao considerar a disociación do  $\text{HM}$  cómpre ter en conta que no medio hai  $[\text{H}^+]$  do  $\text{HAc}$ , e viceversa.



$$0,1-x \quad x \quad x+y \quad 0,1-y \quad y \quad y+x$$

$x = [\text{H}^+]$  procedentes do  $\text{HM}$

$y = [\text{H}^+]$  procedentes do  $\text{HAc}$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}^+]_{\text{TOTAL}} = x + y \end{array} \right.$$

$$\frac{x(x+y)}{(0,1-x)} = 1,8 \times 10^{-4} \quad \frac{y(y+x)}{(0,1-y)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Resolvemos o anterior sistema de ecuacións tendo en conta as seguintes simplificacións:

1. No denominador: xa que a  $K_a$  dos dous ácidos é moi pequena,  $x$  e  $y$  son desprezables fronte a  $0,1 \text{ M}$ :

$$x(x+y)/0,1 = 1,8 \times 10^{-4} \quad y(x+y)/0,1 = 1,8 \times 10^{-5}$$

2. Como a  $K_a$  do  $\text{HM}$  é maior que a do  $\text{HAc}$ :  $x \gg y$

$$x^2/0,1 = 1,8 \times 10^{-4} \quad yx/0,1 = 1,8 \times 10^{-5}$$

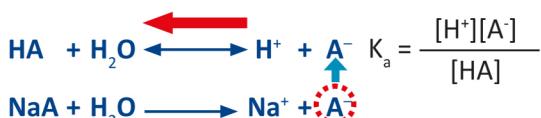
$$x = 4,24 \times 10^{-3} \text{ M} \quad y = 4,24 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$x + y = [\text{H}^+]_{\text{TOTAL}} = 4,66 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log 4,66 \times 10^{-3} = 2,3$$

## 7. Efecto do ión común nos equilibrios ácido-base (continuación)

c) Disolucións de ácidos débiles e os seus sales, e disolucións de bases débiles e os seus sales: *Disolucións reguladoras*

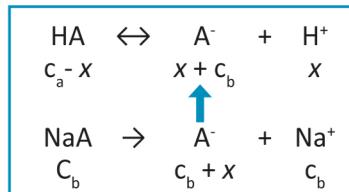
As disolucións reguladoras, tampóns ou amortecedores baséanse no efecto do ión común. Buscan manter constante o pH fronte a pequenas adicións de ácidos e bases. Están constituídas por un ácido débil HA de concentración  $C_a$ , con constante de acidez  $K_a$ , e a súa base conjugada NaA cunha concentración  $C_b$ :



Debido ao efecto do ión, o HA praticamente non se disocia:  $[\text{HA}] \approx C_a$



$K_b \ll 1$  Practicamente non hai hidrólise de  $\text{A}^-$ :  $[\text{A}^-] \approx C_b$



$$K_a = \frac{[x][C_b + x]}{[C_a - x]} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Se: } \frac{C_a}{K_a} > 100 \Rightarrow C_a - x \approx C_a \\ \text{Se: } \frac{C_b}{K_b} > 100 \Rightarrow C_b + x \approx C_b \end{array} \right.$$

$$\text{Así, queda: } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_b]}{[\text{C}_a]}$$

Aplicando logaritmos e cambiando o signo:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{C}_b}{\text{C}_a}$$

Ecuación de Henderson-Hasselbach

A capacidade reguladora dunha disolución é máxima cando  $\text{C}_a = \text{C}_b \rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$

As formas ácida e básica da mestura reguladora denomináñase **reserva ácida e reserva básica ou alcalina**, respectivamente.

Intervalo de regulación

dunha disolución reguladora  $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$

- Se se engade un ácido forte HX en concentración pequena  $C_x$ , este ácido reaccionará coa base  $\text{A}^-$ , diminuíndo a súa concentración e aumentando a do ácido HA.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b - C_x}{C_a + C_x}$$

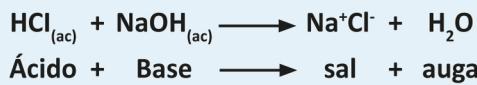
- Se se engade unha base forte MOH en concentración pequena  $C_M$ , esta base reaccionará co ácido HA, diminuíndo a súa concentración e aumentando a da base  $\text{A}^-$ .

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b + C_M}{C_a - C_M}$$

## 8. Reaccións de neutralización: valoración dun ácido forte cunha base forte

Unha **valoración** ten como finalidade determinar a concentración dun ácido ou unha base mediante a medida do volume exacto de reactivo valorante (base ou ácido forte de concentración coñecida) necesario para completar a reacción química entre o ácido e a base (**punto de equivalencia, PE**).

Para a valoración dun ácido forte cunha base forte, a reacción é:



Por tanto,  
no PE:  
 $\text{pH}=7$

Para observar cando finaliza o proceso (punto final) utilizarase un indicador, que son ácidos ou bases débiles que no medio ácido presentan unha cor e no medio básico presentan outra diferente. Exemplo: fenoftaleína, laranxa de metilo, etc.

Cálculos: No PE →

equivalentes de HCl =  
= equivalentes NaOH

Neste caso, equivalentes = moles, xa que a estequiometría da reacción é 1:1 → Por tanto,  $M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$

$M_{\text{HCl}}$  = cantidad que calcular;  $V_{\text{HCl}}$  = dato coñecido (volume que se introduce no matraz Erlenmeyer);  $M_{\text{NaOH}}$  = dato coñecido (concentración do reactivo valorante);  $V_{\text{NaOH}}$  = dato experimental (volume de reactivo valorante gastado na valoración)

Curva de valoración:  
Gráfico do pH fronte ao  
volume do valorante

