

QUIMICA GENERAL

Equilibrio iónico ACIDO-BASE



TIPO DE ELECTROLITO

Cuando un soluto se disuelve (mezcla homogénea) en agua, si se disocia en sus iones es capaz de conducir la corriente eléctrica. Este tipo de solutos se conoce como **ELECTROLITO**.



Si **AB** es un *electrolito fuerte*

	AB	A⁺	B⁻
inicial	C_{AB} [M]	0	0
cambio	- C_{AB} [M]	+C_{AB} [M]	+C_{AB} [M]
equilibrio	0	[A⁺] = C_{AB} [M]	[B⁻] = C_{AB} [M]

Si **AB** es un electrolito débil

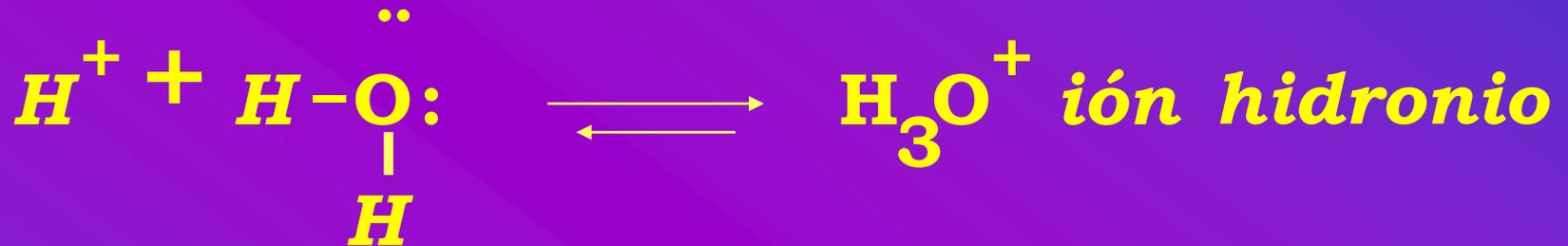


	AB	A⁺	B⁻
inicial	C_{AB}	0	0
cambio	-x M	+x M	+x M
equilibrio	(C_{AB} - x) M	x M	x M

Para electrolitos muy débiles **x** \lll **C_{AB}** y se puede considerar que es despreciable.

EQUILIBRIO IONICO

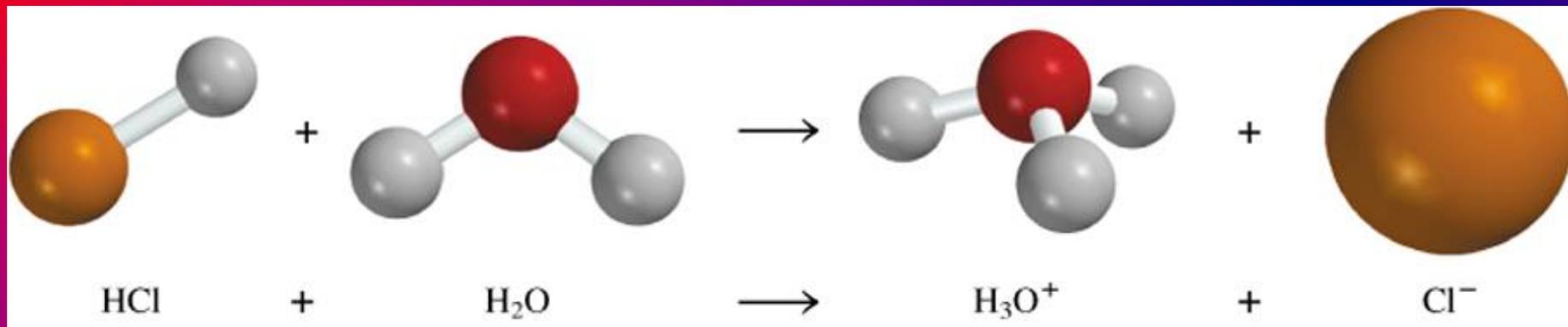
EQUILIBRIOS ACIDO - BASE



Ión hidrógeno hidratado

Arrhenius fue el primero en proporcionar el concepto de ácido y base

El ácido para Arrhenius es una sustancia que proporciona H^+ en agua (H_3O^+).



La base para Arrhenius es una sustancia que proporciona OH^- en agua



Posteriormente Brønsted y Lowry dieron su definición (1923)

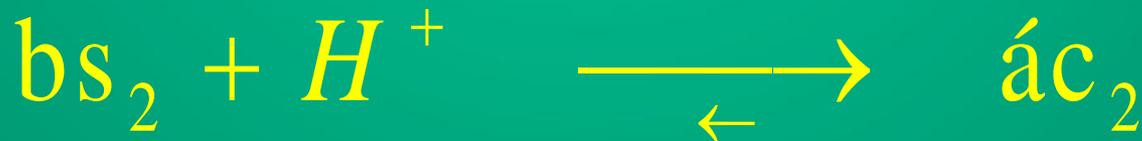
Un ácido es una sustancia que puede donar un protón.



ác₁ = ácido 1

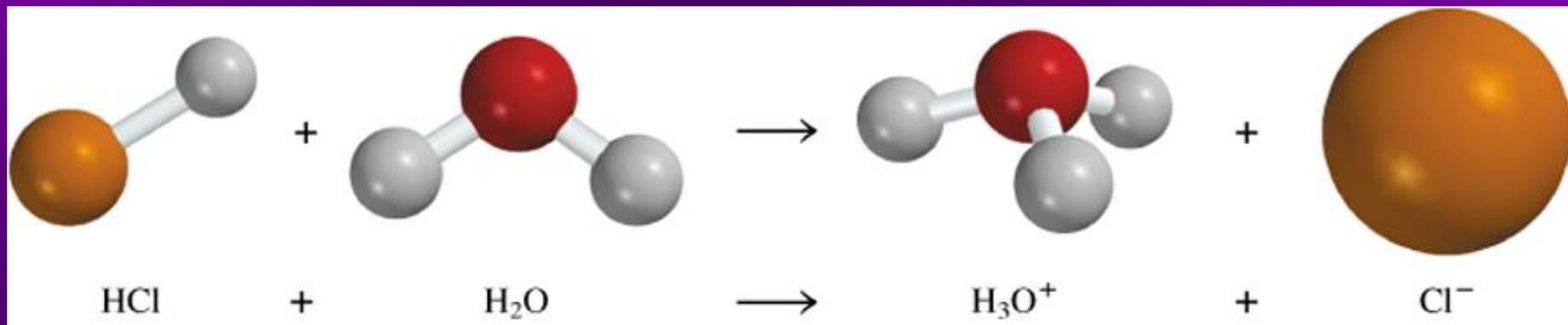
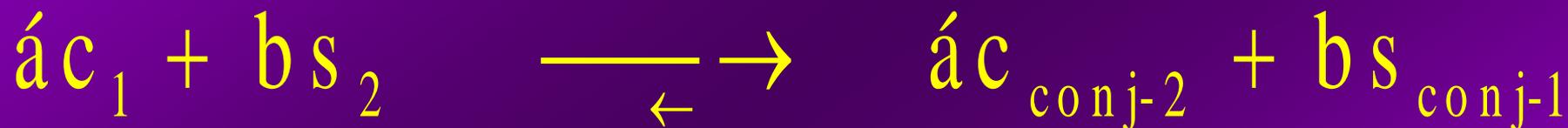
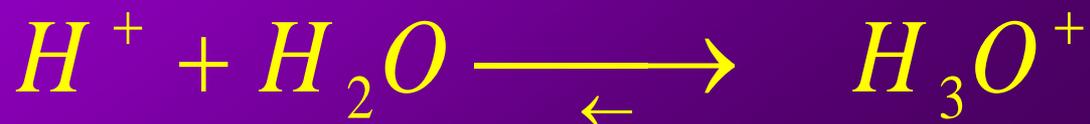
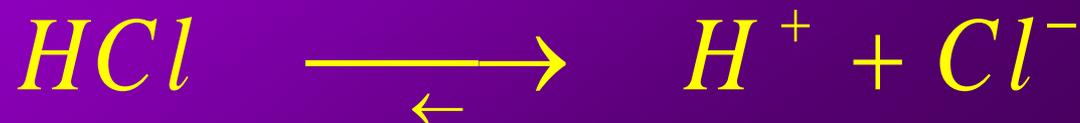
bs₁ = base conjugada del ácido 1

Una base es una sustancia que puede aceptar un protón.



bs₂ = base 2

ác₂ = ácido conjugado de la base 2



ácido

base

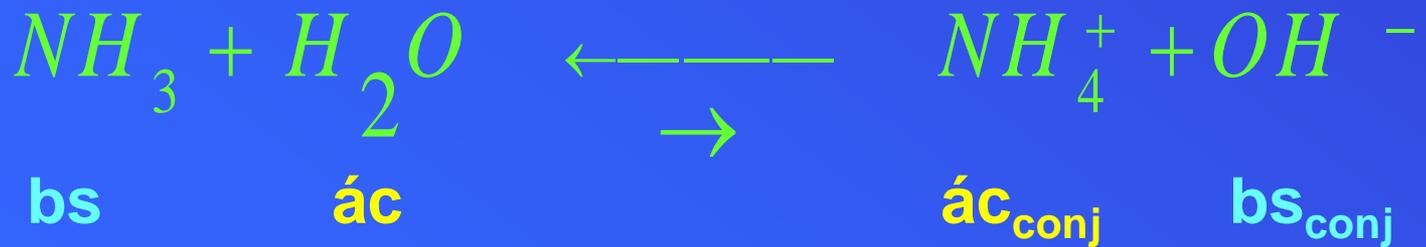
ácido
Conjugado de
la bs. agua

base
conjugada del
ác. clorhídrico

Fuerza relativa de pares ácido-base conjugados

	Acido	Base conjugada	
Incremento fuerza del ácido	Ácidos fuertes	HClO ₄ (perchloric acid)	ClO ₄ ⁻ (perchlorate ion)
		HI (hydroiodic acid)	I ⁻ (iodide ion)
		HBr (hydrobromic acid)	Br ⁻ (bromide ion)
		HCl (hydrochloric acid)	Cl ⁻ (chloride ion)
		H ₂ SO ₄ (sulfuric acid)	HSO ₄ ⁻ (hydrogen sulfate ion)
	Ácidos débiles	HNO ₃ (nitric acid)	NO ₃ ⁻ (nitrate ion)
		H ₃ O ⁺ (hydronium ion)	H ₂ O (water)
		HSO ₄ ⁻ (hydrogen sulfate ion)	SO ₄ ²⁻ (sulfate ion)
		HF (hydrofluoric acid)	F ⁻ (fluoride ion)
		HNO ₂ (nitrous acid)	NO ₂ ⁻ (nitrite ion)
HCOOH (formic acid)		HCOO ⁻ (formate ion)	
CH ₃ COOH (acetic acid)		CH ₃ COO ⁻ (acetate ion)	
NH ₄ ⁺ (ammonium ion)		NH ₃ (ammonia)	
HCN (hydrocyanic acid)		CN ⁻ (cyanide ion)	
H ₂ O (water)	OH ⁻ (hydroxide ion)		
NH ₃ (ammonia)	NH ₂ ⁻ (amide ion)		
			Incremento fuerza de la base

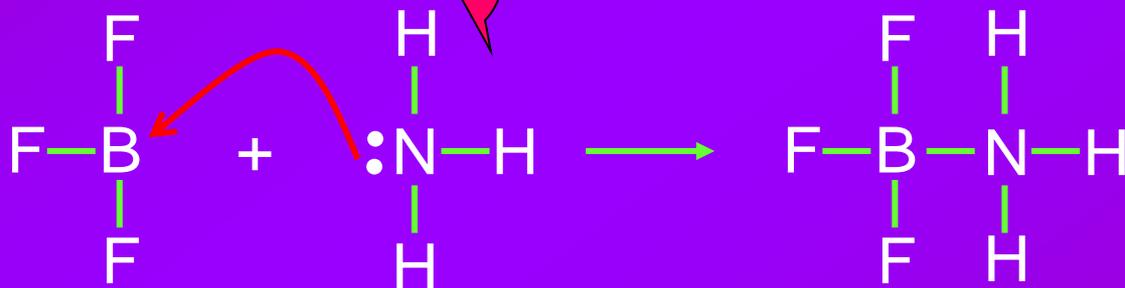
Se puede aplicar el mismo concepto a compuestos que no posean H^+ u OH^- en su fórmula molecular



Ácidos y bases de **Lewis**

Un ácido para **Lewis** es una sustancia que puede aceptar un par de electrones

Una base para **Lewis** es una sustancia que puede donar un par de electrones



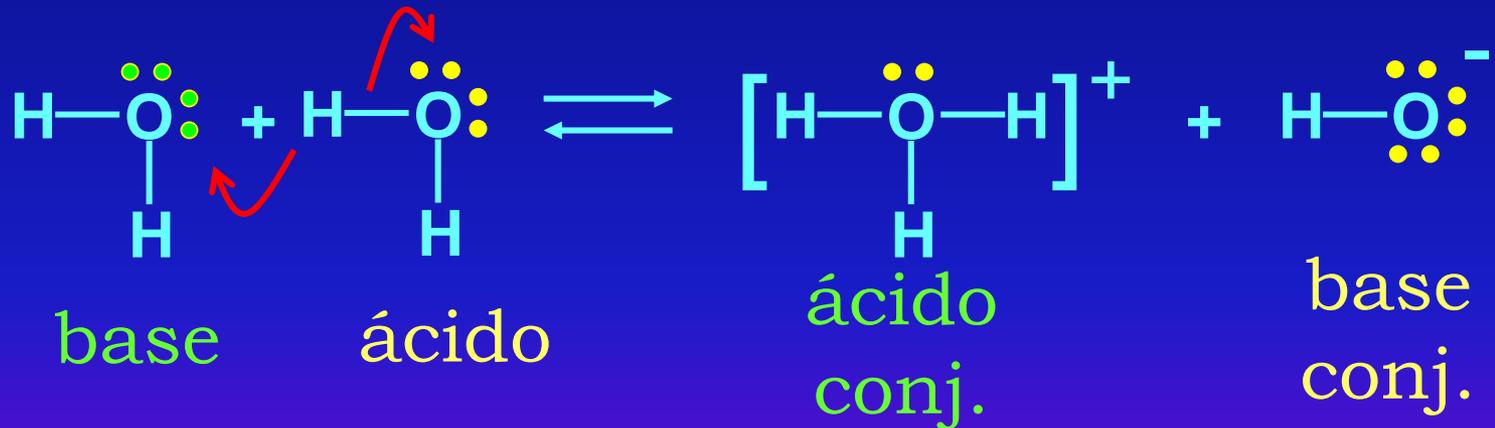
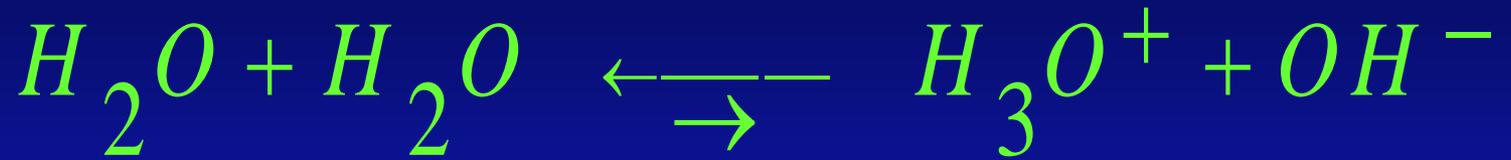
ácido

base

¡Ningún protón es donado o aceptado!

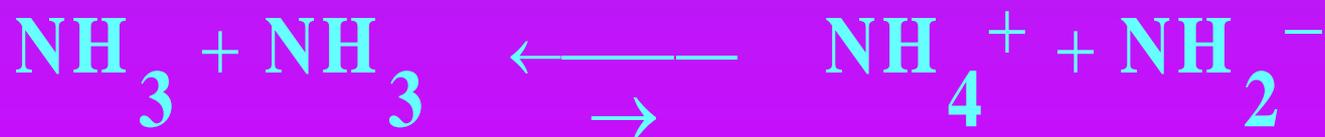
AUTOPROTOLISIS

Autoionización del agua

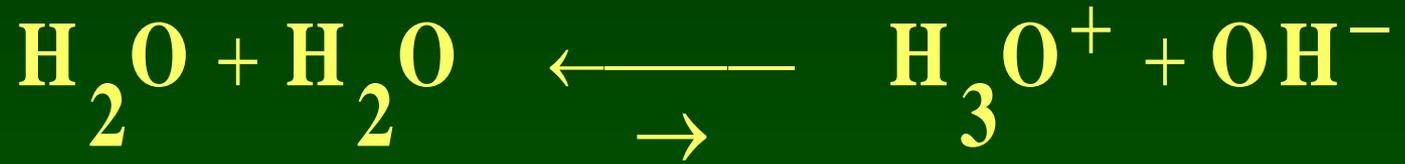


Autoprotólisis de varios solventes

Solventes *ANFIPROTICOS*

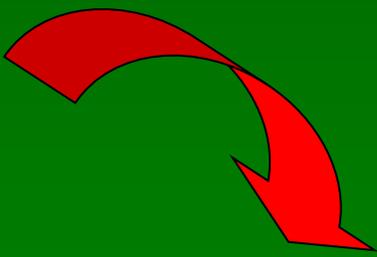


Constante de producto iónico del agua



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

a 25 °C


$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

Si la solución tiene:

$[H^+] = [OH^-]$ **neutra**

$[H^+] > [OH^-]$ **ácida**

$[H^+] < [OH^-]$ **básica**

Concepto de pH (Sorensen 1909)

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log [H^+]$$

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+] + (-\log [OH^-])$$

$$\text{p}K_w = \text{p}[H_3O^+] + \text{p}[OH^-]$$

a 25 °C

$$K_w = [H_3O^+]. [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$pK_w = -\log (1,00 \times 10^{-14}) = 14$$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$



$$0 < pH < 14$$

Dijimos que:

neutra



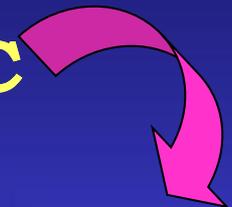
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

a **25 °C** $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log [1 \times 10^{-7}] = 7$$

A 25°C



neutra

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

ácida

$$[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} < 7$$

básica

$$[\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} > 7$$

$[\text{H}^+]$ ↓

pH ↑

Ejemplo de ácidos fuertes y débiles

Fuertes	Débiles (base conjugada)	K_a
HCl	HF (F⁻)	6,8x10⁻⁴
HBr	HNO₂ (NO₂⁻)	4,5x10⁻⁴
HI	CH₃COOH (CH₃COO⁻)	1,8x10⁻⁵
HNO₃	HClO (ClO⁻)	3,0x10⁻⁸
HClO₄	HCN (CN⁻)	4,9x10⁻¹⁰
H₂SO₄		

Ejemplo de bases fuertes y débiles

Fuertes	Débiles (ácido conj.)	K_b
NaOH	NH₃ (NH₄⁺)	1,8x10⁻⁵
KOH	CH₃NH₂ (CH₃NH₃⁺)	4,4x10⁻⁴
Ba(OH)₂	C₆H₅NH₂ (C₆H₅NH₂⁺)	3,8x10⁻¹⁰
	(NH₂)₂CO (NH₂CONH₃⁺)	1,5x10⁻¹⁴

pH de algunos fluidos comunes

Muestra	pH
Gastric juice in the stomach	1.0–2.0
Lemon juice	2.4
Vinegar	3.0
Grapefruit juice	3.2
Orange juice	3.5
Urine	4.8–7.5
Water exposed to air*	5.5
Saliva	6.4–6.9
Milk	6.5
Pure water	7.0
Blood	7.35–7.45
Tears	7.4
Milk of magnesia	10.6
Household ammonia	11.5

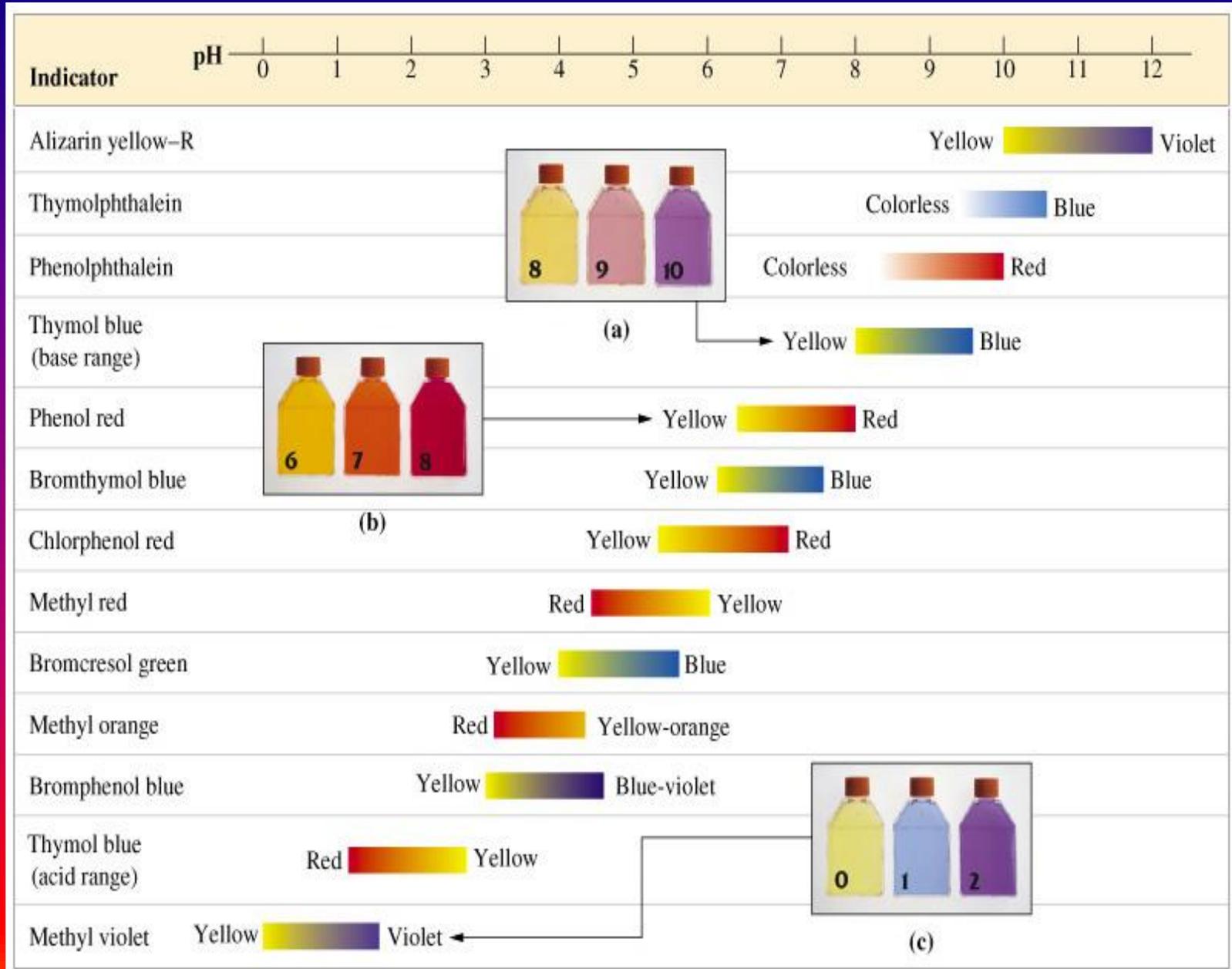
*Water exposed to air for a long period of time absorbs atmospheric CO_2 to form carbonic acid, H_2CO_3 .

Medición de pH

a) Uso de pHmetro:



b) Indicadores de pH :



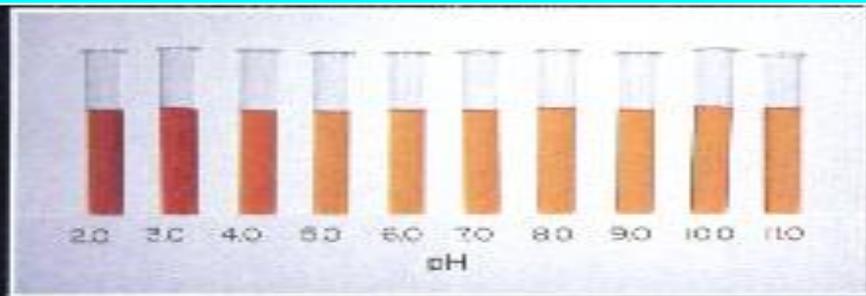
Indicadores ácido-base



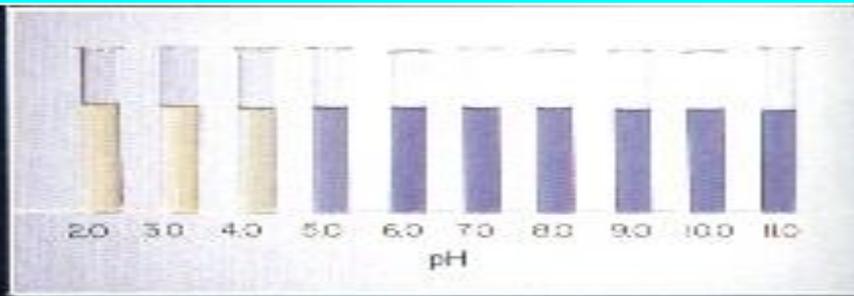
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{In}} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10$ Color del ácido (**HIn**) predomina

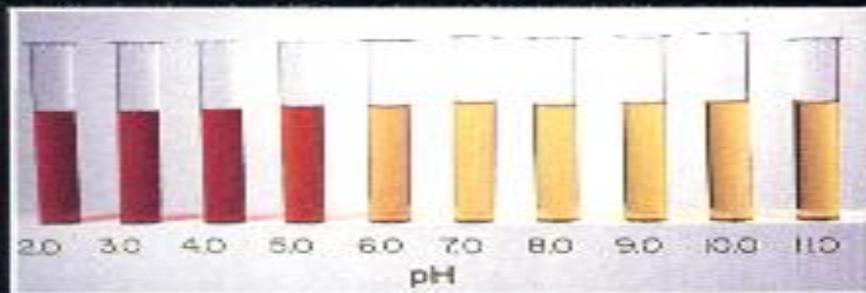
$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq 1/10$ Color de la base conjugada (**In⁻**) predomina



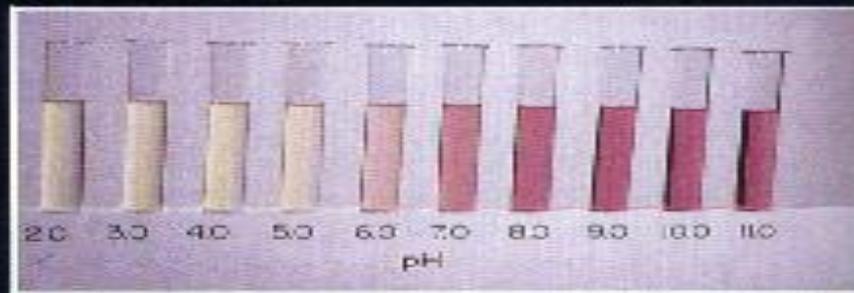
Naranja de metilo (3.1-4.4)



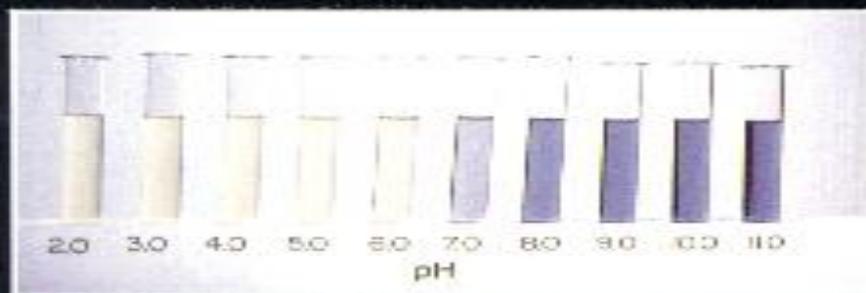
Verde de bromocresol (3.8-5.4)



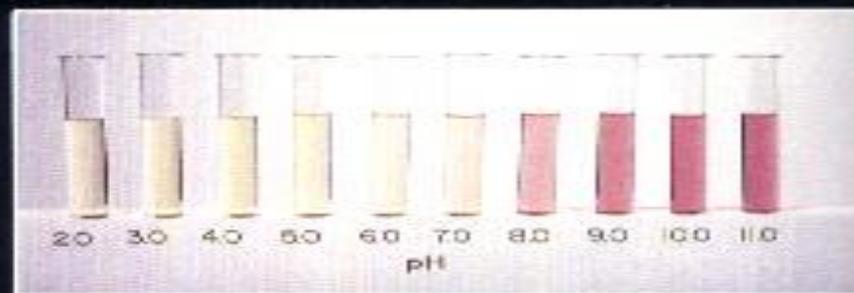
Rojo de metilo (4.2-6.3)



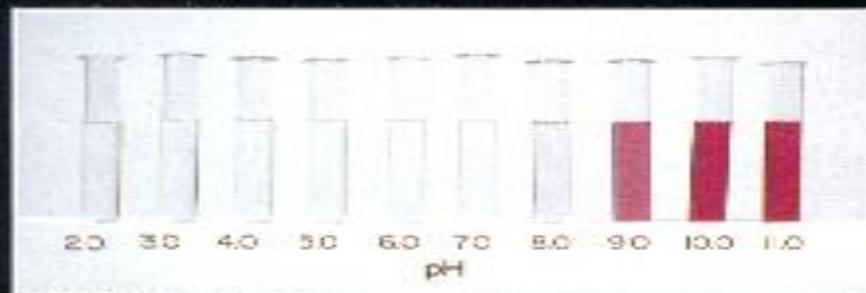
Rojo de clorofenol (5.2-6.8)



Azul de bromotimol (6.0-7.6)



Rojo de cristal (7.2-8.8)



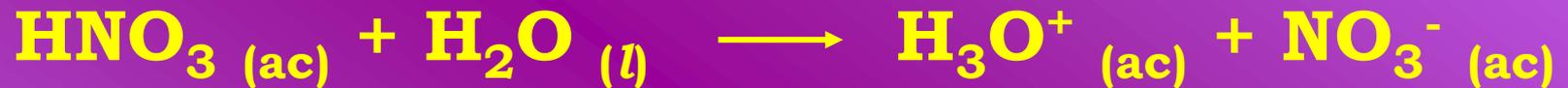
Fenolftaleína (8.3-10.0)

pH de una solución de ácido fuerte



¿Cuál es el pH de una solución de HNO_3
 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ (C_{ac})?

Por ser fuerte se disocia 100%



Inicial $0,002 \text{ M}$

$0,0 \text{ M}$

$0,0 \text{ M}$

Final $0,0 \text{ M}$

$0,002 \text{ M}$

$0,002 \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,002) = 2,7$$

pH de una solución de base fuerte



¿Cuál es el pH de una solución $1.8 \times 10^{-2} M$ de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (C_{bs})?

Por ser fuerte se disocia 100%



Inicial $0,018 M$ $0,0 M$ $0,0 M$

Final $0,0 M$ $0,018 M$ $0,036 M$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - (-\log(0,036)) = 12,6$$

pH de una solución de ácido débil



¿Cuál es el pH de un ácido monoprótico (HA) 0,5M si su K_{ac} es de $7,1 \times 10^{-4}$?

	$\text{HA}_{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(ac)} + \text{A}^-_{(ac)}$		
Inicial (M)	0,5	0,00	0,00
Cambio (M)	-x	+x	+x
Equilibrio (M)	0,5 - x	x	x

$$K_{ac} = \frac{[\text{H}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x \cdot x}{0,5 - x}$$



$$K_{\text{ac}} = \frac{x \cdot x}{0,5 - x} = 7,1 \times 10^{-4} \quad K_{\text{ac}} \ll 1 \quad 0,5 - x \approx 0,5$$

$$K_{\text{ac}} \approx \frac{x^2}{0,5} = 7,1 \times 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{0,5 \times 7,1 \times 10^{-4}} = \sqrt{3,55 \times 10^{-4}} = 0,019 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 0,019 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1,72$$

$$[\text{HA}] = 0,50 - x = 0,48 \text{ M}$$

la siguiente aproximación

$$K_{ac} \ll 1 \quad 0,50 - x \approx 0,50$$

Se puede usar cuando $x < 5\%$ del valor del cual es substraído.

Si $x = 0,019$

$$0,50 \text{ M} \text{ ————— } 100\%$$

$$0,019 \text{ M} \text{ ————— } x = 3,8\%$$

Menor que 5%

La aproximación
estaría correcta

¿Cuál es el pH de una solución 0,05 M de HA (a 25°C)?

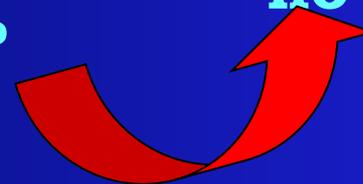
$$K_{ac} = \frac{x^2}{0,05} = 7,1 \times 10^{-4} \quad x = 0,006 \text{ M}$$

0,05 M ——— 100%

0,006 M ——— $x = 12\%$

Mayor que 5%

La aproximación
no estaría correcta



Se debe resolver usando la ecuación cuadrática aplicando:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

pH de soluciones de bases débiles



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

K_b es la constante de ionización de la base

Se resuelven los problemas de bases débiles como los de ácidos débiles, pero se obtiene $[\text{OH}^-]$.

Luego se aplica: $\text{pH} = 14,00 - \text{pOH}$

Pares conjugados ácido-base (ión común)

Relación entre K_b y K_a



$$K_a K_b = \frac{[H^+] \cdot \cancel{[A^-]} [OH^-] \cancel{[HA]}}{\cancel{[HA]} \cancel{[A^-]}}$$

$$K_a \cdot K_b = [OH^-][H_3O^+] = K_w$$

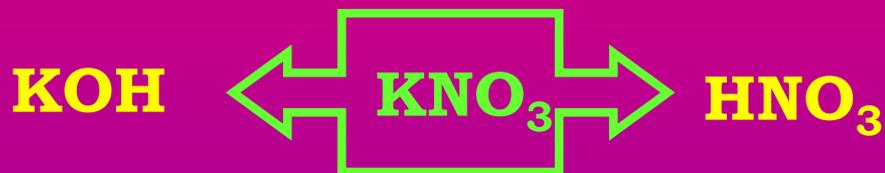
$$\mathbf{K_a K_b = K_w}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad \acute{o} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

DISOLUCION DE SALES

TODAS las sales, en
solución acuosa, son
ELECTROLITOS FUERTES
por lo tanto se disocian
COMPLETAMENTE

Sales que provienen de la reacción entre ácido fuerte y base fuerte



el anión y el catión
NO HIDROLIZAN

no reaccionan con agua

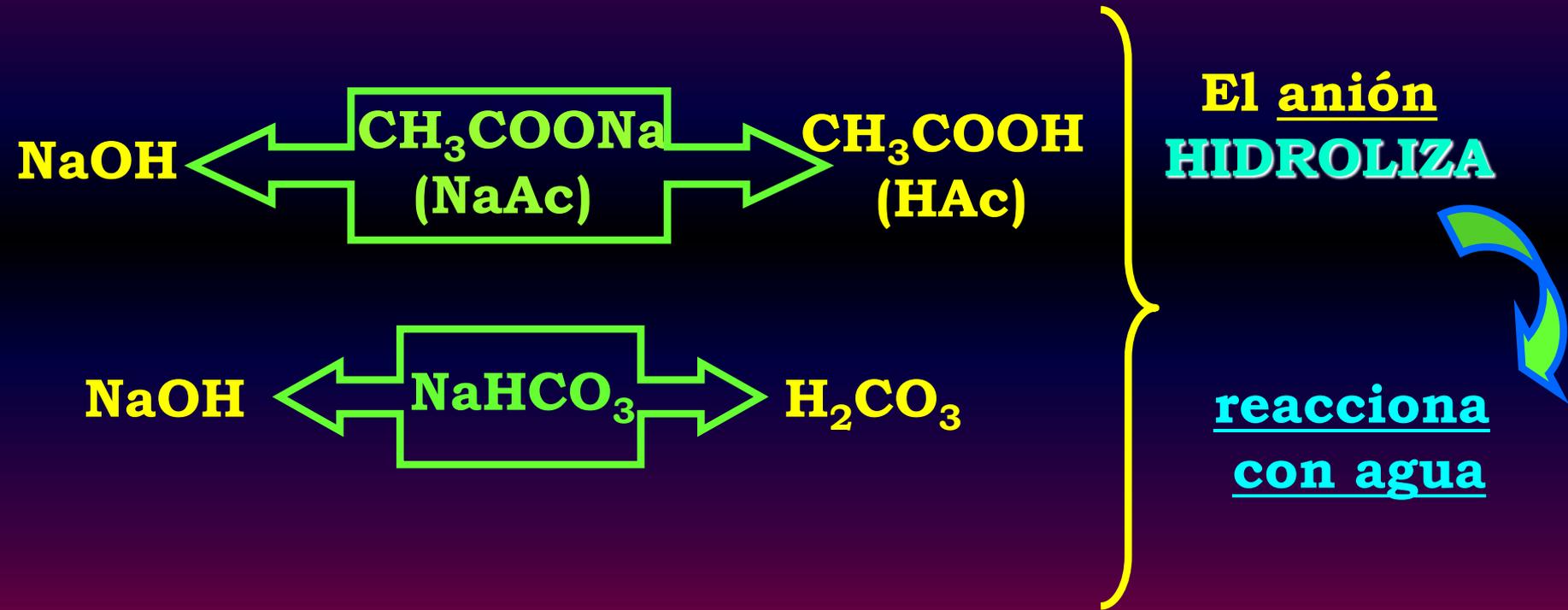
Ejemplo



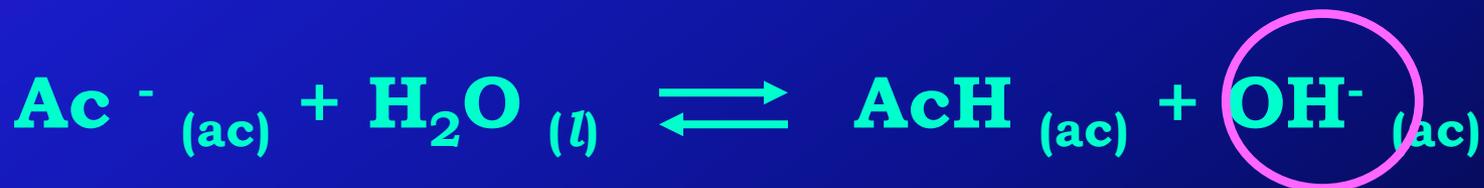
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

pH = 7  **NEUTRO**

Sales que provienen de la reacción entre ácido débil y base fuerte

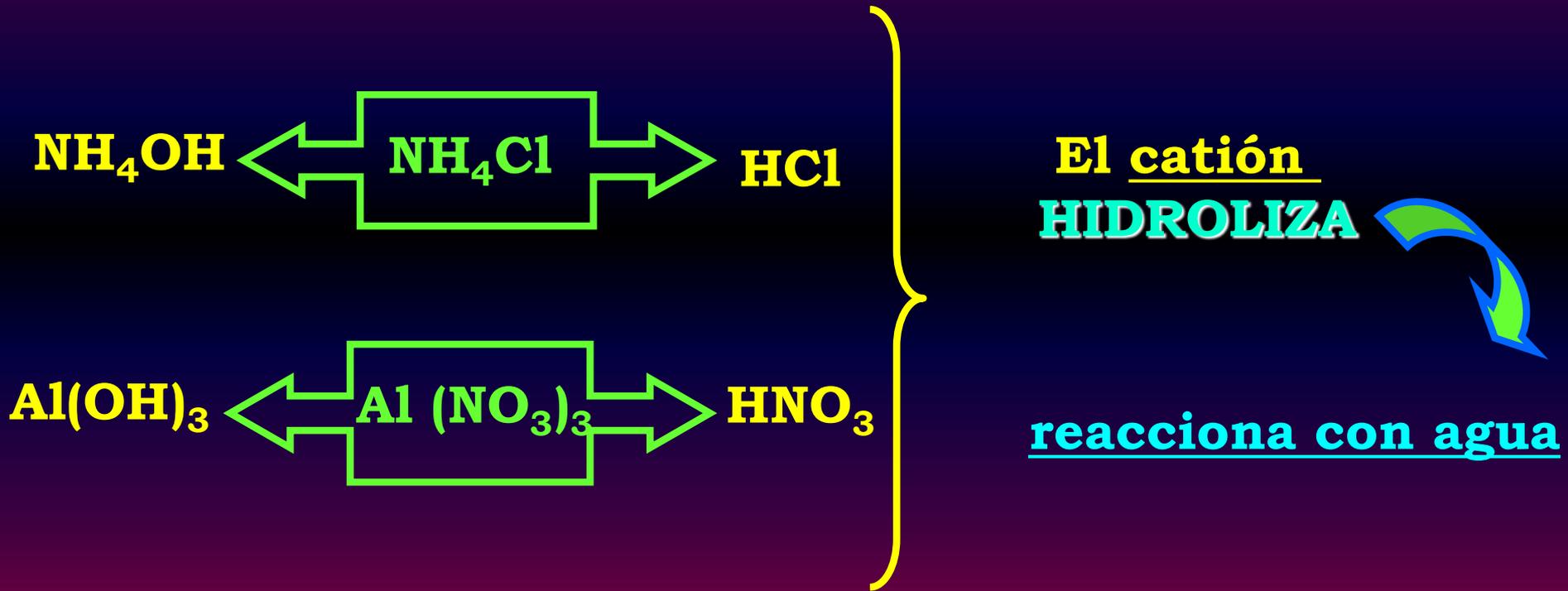


Ejemplo

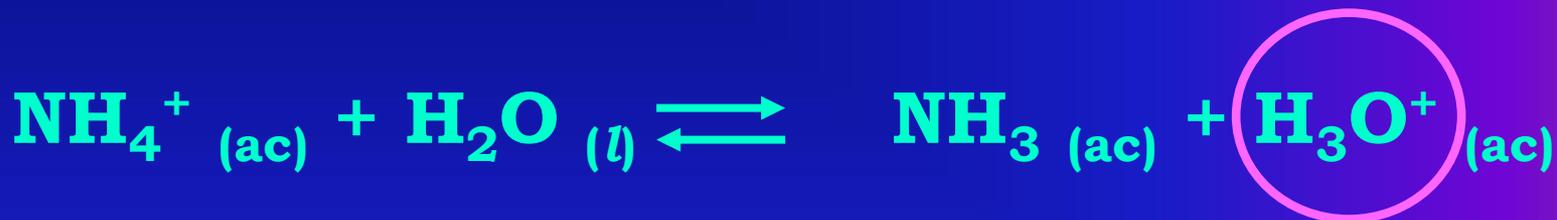


pH > 7  **BASICO**

Sales que provienen de la reacción entre base débil y ácido fuerte

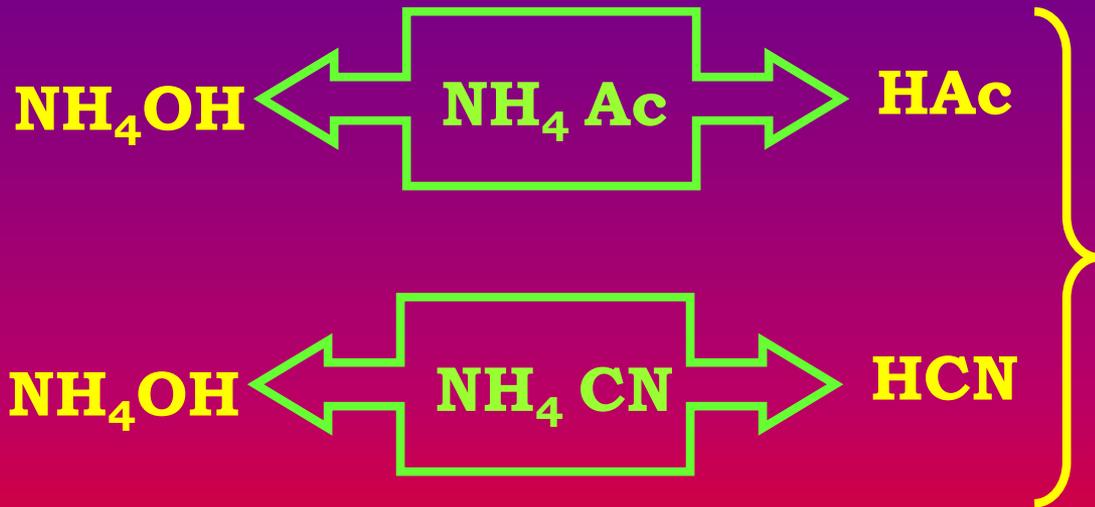


Ejemplo



pH < 7  **ACIDO**

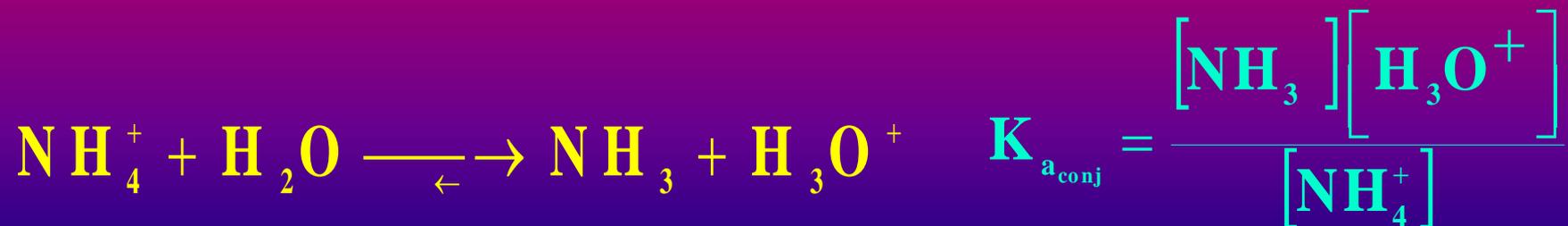
Sales que provienen de la reacción entre base débil y ácido débil



El anión y el catión
HIDROLIZAN

reaccionan
con agua

Ejemplo



$$K_w = K_a K_{b_{\text{conj}}} = K_{a_{\text{conj}}} K_b$$

- K_b (anión) $>$ K_a (catión)

pH $>$ 7 \implies BASICO

- K_b (anión) $<$ K_a (catión)

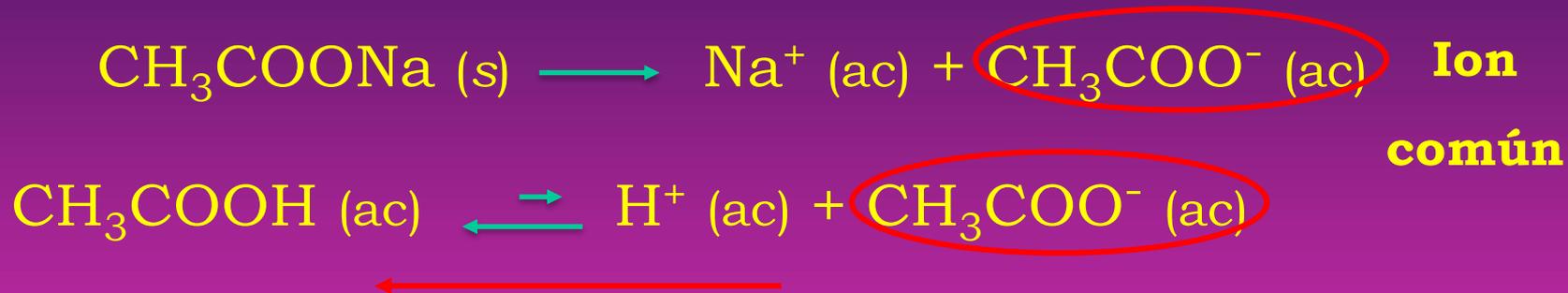
pH $<$ 7 \implies ACIDO

- K_b (anión) \approx K_a (catión)

pH \approx 7 \implies NEUTRO

Efecto del ion común

Considere la mezcla de CH_3COONa (electrolito fuerte) y CH_3COOH (ácido débil).



El **efecto del ion común** es el cambio que provoca en el equilibrio la presencia de un compuesto que al disolverse, provee al medio un ion en común con la sustancia disuelta.

La presencia de un ion común **suprime** la ionización de un ácido débil o de una base débil.

Considere la mezcla de un ácido débil HA y la sal de su base conjugada NaA



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

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

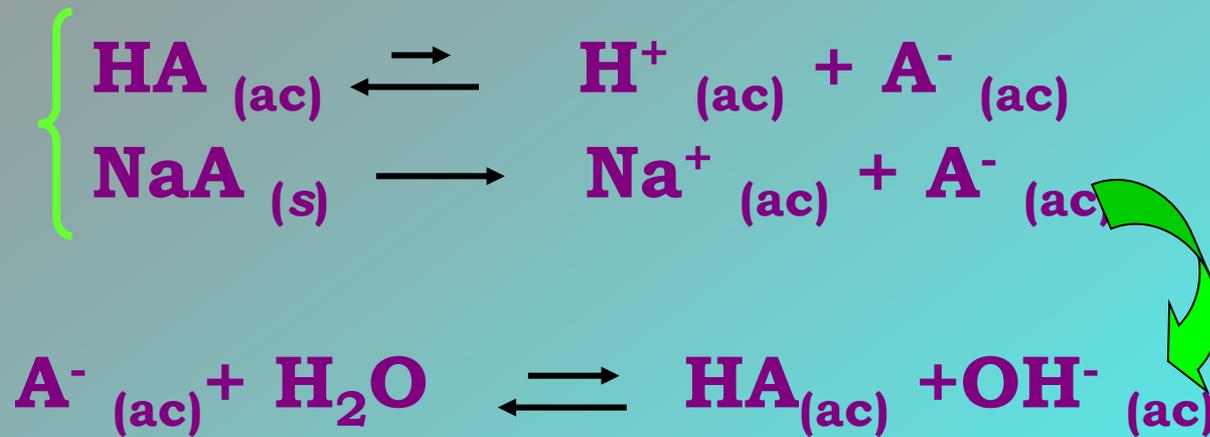
$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \left\{ \begin{array}{l} [\text{A}^-] = C_{\text{NaA}} \\ [\text{HA}] = C_{\text{HA}} \end{array} \right.$$

Ecuación de
Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}}$$

Esta característica de las soluciones reguladoras (buffer) se debe a:



Si agregamos un ácido fuerte



Si agregamos una base fuerte



Una mezcla de

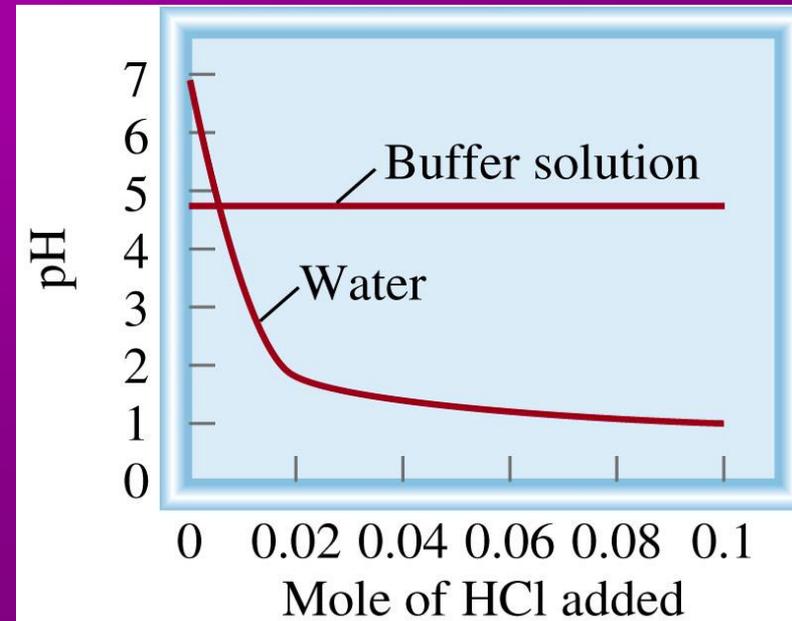
Un ácido débil y una sal del ácido
ó

una base débil y una sal de la base

¡Ambos deben estar presentes!

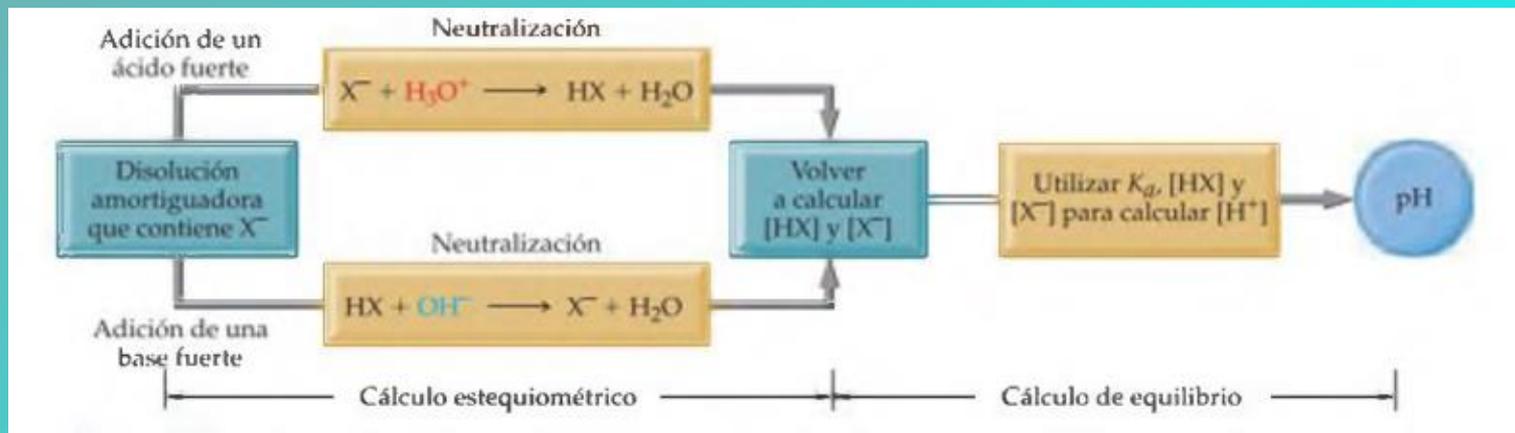
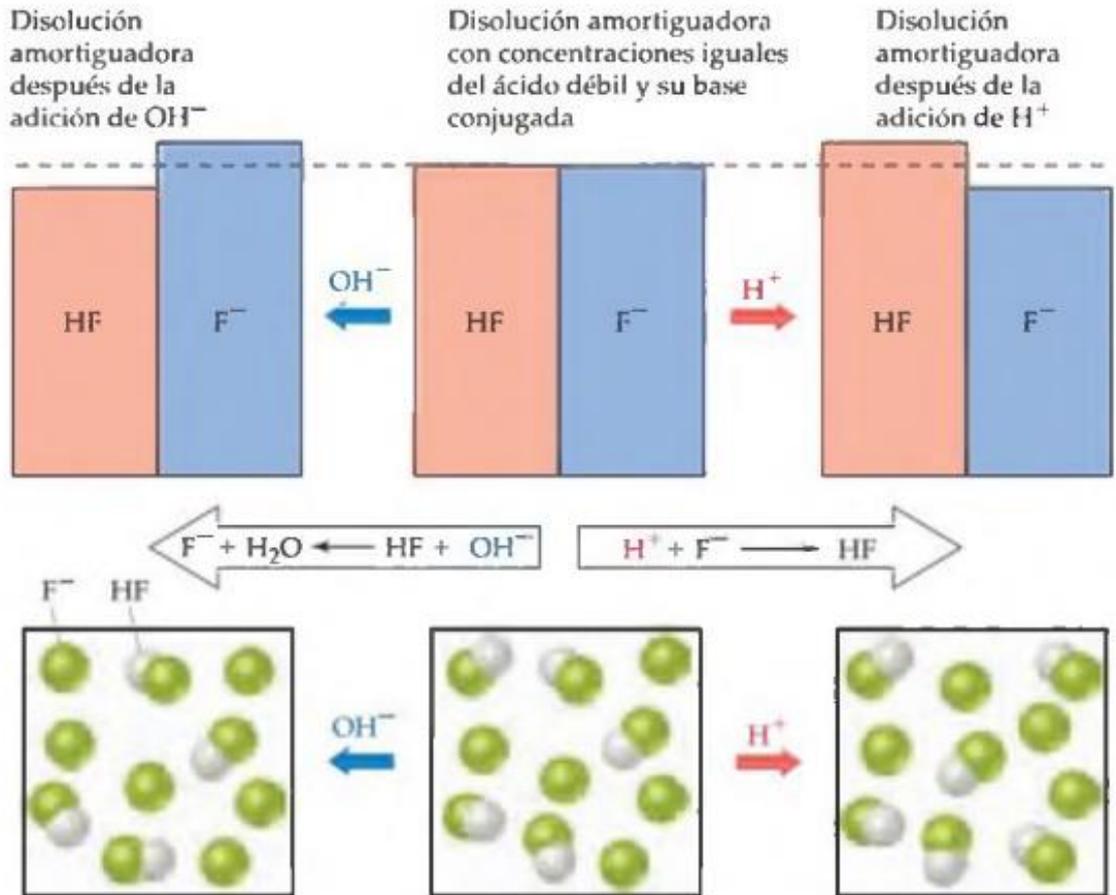
SOLUCION REGULADORA

Este tipo de soluciones puede resistir los cambios de pH aún cuando se les agregue pequeñas cantidades ya sea de un ácido o una base fuerte.

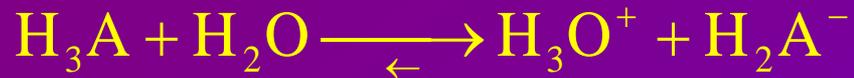


► **Figura 17.2 Acción amortiguadora.**

Cuando se agrega una cantidad pequeña de OH^- a una disolución amortiguadora que consiste en una mezcla del ácido débil HF y su base conjugada (izquierda), el OH^- reacciona con el HF, y por consiguiente la $[\text{HF}]$ disminuye y la $[\text{F}^-]$ aumenta en la disolución amortiguadora. Por el contrario, cuando se agrega una cantidad pequeña de H^+ a la disolución amortiguadora (derecha), el H^+ reacciona con el F^- , y por consiguiente la $[\text{F}^-]$ disminuye y la $[\text{HF}]$ aumenta en la disolución amortiguadora. Como el pH depende de la relación de F^- con respecto a HF, el cambio resultante de pH es pequeño.



Acidos y bases POLIFUNCIONALES



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}]}$$

$$K_1 > K_2 > K_3$$



$$K_{\text{global}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 [\text{A}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{A}]}$$

$$K_{\text{global}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$