**CHANG: CÁPITULO 15 Y 16 BROWN: CÁPITULO 16 Y 17** 

# EQUILIBRIO ÁCIDO - BASE

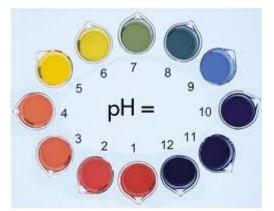
# Common Household Acids & Bases







Bases



#### **CONTENIDOS**

- Ácidos y bases de Arrhenius y Bronsted.
- El agua y su ionización.
- Concepto del pH.
- Cálculo de pH de soluciones ácidos y bases fuertes.
- Ácidos y bases débiles y su constante de ionización.
- Cálculo de pH en soluciones de ácidos y bases débiles.
- Porcentaje de ionización.
- La relación entre las constantes de ionización de pares conjugados ácido-base.
- Ácidos polipróticos, equilibrios del ácido carbónico y del ácido sulfhídrico.
- Hidrólisis de sales.
- El efecto del ion común.
- Disoluciones amortiguadoras.
- Titulación ácido-base (fuerte/fuerte, fuerte/débil).
- Indicadores ácido base.

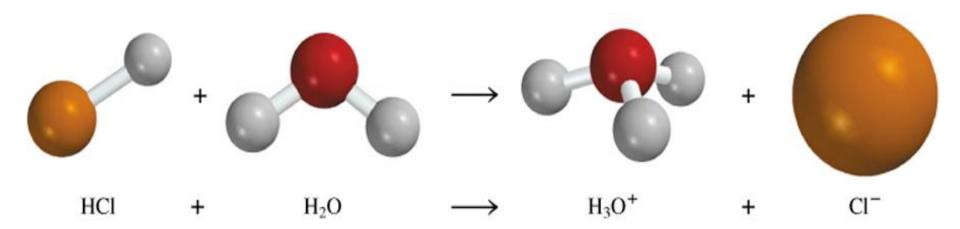
## Ácido

- •Sabor agrio (Ej. ácido cítrico del jugo de limón).
- •Al disolverse en agua : aumentan concentración de H+ (Arrhenius, 1884).
- •Sustancia capaz de donar un H<sup>+</sup> a otra sustancia (Bronsted y Lowry, 1932)
- •Sustancia capaz de aceptar un par de electrones (Lewis, también en 1932) Esta definición amplía el concepto de ácido).

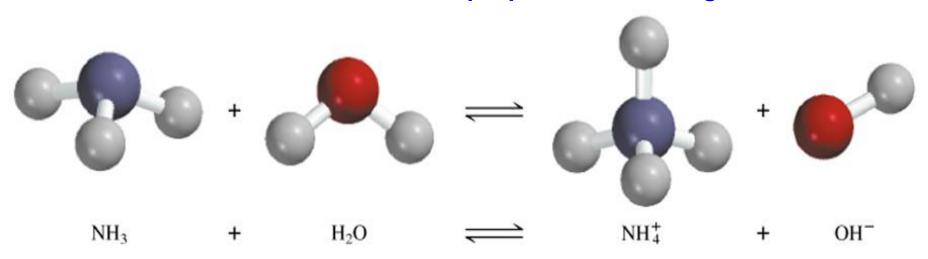
#### Base

- Sabor amargo (Ej. Jabón).
- Al disolverse en agua : aumentan concentración de OH- (Arrhenius).
- Sustancia capaz de aceptar un H+ proveniente de otra sustancia ( Brönsted y Lowry).
- Sustancia que tiene pares de electrones disponibles (Lewis) Esta definición amplía el concepto de base.

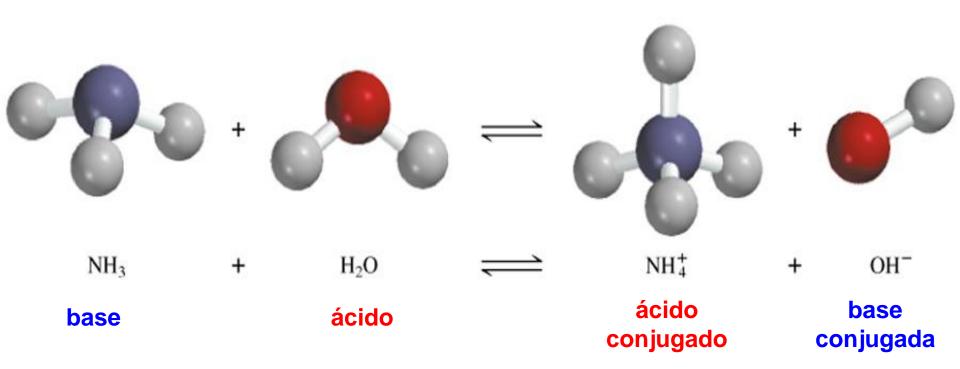
#### Un ácido Arrhenius es una sustancia que produce H+ (H<sub>3</sub>O+) en agua



#### Una base Arrhenius es una sustancia que produce OH- en agua



Un **ácido** Brønsted es un donador de protón Una **base** Brønsted es un aceptador de protón



- Una sustancia se comporta como ácido, sólo si existe una sustancia que se comporta como base.
- Ciertas sustancias pueden actuar como ácido en una reacción y como base en otra (sustancia anfótera) Ej. el agua actúa como base frente a HCl y como ácido frente al NH<sub>3</sub>.

#### PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA

$$H_2O(I) \longrightarrow H^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

[H<sub>2</sub>O] =constante

$$K_c[H_2O] = K_w = [H^+][OH^-]$$

La constante del producto iónico  $(K_w)$  es el producto de las concentraciones molares de los iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> a una temperatura particular.

#### La disolución es

At 
$$25^{\circ}$$
C  
 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ 

$$[H^+] = [OH^-]$$
 neutra  
 $[H^+] > [OH^-]$  ácida  
 $[H^+] < [OH^-]$  básica

# El pH: una medida de la acidez

$$pH = -log[H^+]$$

La disolución es

neutra 
$$[H^+] = [OH^-]$$
  $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$  pH = 7  
ácida  $[H^+] > [OH^-]$   $[H^+] > 1 \times 10^{-7}$  pH < 7  
básica  $[H^+] < [OH^-]$   $[H^+] < 1 \times 10^{-7}$  pH > 7

#### FUERZA DE LOS ÁCIDOS Y LAS BASES

Ácidos y bases fuertes: son electrolitos fuertes, se ionizan totalmente en solución.

Ácidos y bases débiles: son electrolitos débiles, se ionizan parcialmente en solución (Independientemente de la concentración)

#### Electrólito fuerte: 100% disociación

NaCl (s) 
$$H_2O$$
 Na<sup>+</sup> (ac) + Cl<sup>-</sup> (ac)

#### Electrólito débil: no se disocia por completo

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

#### Ácidos fuertes son electrólitos fuertes

HCI 
$$(ac)$$
 + H<sub>2</sub>O  $(I)$   $\longrightarrow$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> $(ac)$  + CI<sup>-</sup> $(ac)$   
HNO<sub>3</sub>  $(ac)$  + H<sub>2</sub>O  $(I)$   $\longrightarrow$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> $(ac)$  + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> $(ac)$   
HCIO<sub>4</sub>  $(ac)$  + H<sub>2</sub>O  $(I)$   $\longrightarrow$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> $(ac)$  + CIO<sub>4</sub><sup>-</sup> $(ac)$   
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $(ac)$  + H<sub>2</sub>O  $(I)$   $\longrightarrow$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> $(ac)$  + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> $(ac)$ 

#### Ácidos débiles son electrólitos débiles

HF (ac) + H<sub>2</sub>O (I) 
$$\longrightarrow$$
 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ac) + F<sup>-</sup> (ac)  
HNO<sub>2</sub> (ac) + H<sub>2</sub>O (I)  $\longrightarrow$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ac) + NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (ac)  
HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (ac) + H<sub>2</sub>O (I)  $\longrightarrow$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ac) + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ac)  
H<sub>2</sub>O (I) + H<sub>2</sub>O (I)  $\longrightarrow$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ac) + OH<sup>-</sup> (ac)

#### Bases fuertes son electrólitos fuertes

NaOH (s) 
$$\xrightarrow{H_2O}$$
 Na<sup>+</sup> (ac) + OH<sup>-</sup> (ac)  
KOH (s)  $\xrightarrow{H_2O}$  K<sup>+</sup> (ac) + OH<sup>-</sup> (ac)  
Ba(OH)<sub>2</sub> (s)  $\xrightarrow{H_2O}$  Ba<sup>2+</sup> (ac) + 2OH<sup>-</sup> (ac)

#### Bases débiles son electrólitos débiles

$$F^{-}(ac) + H_2O(I) \longrightarrow OH^{-}(ac) + HF(ac)$$
  
 $NO_2^{-}(ac) + H_2O(I) \longrightarrow OH^{-}(ac) + HNO_2(ac)$ 

#### Pares conjugados ácido-base:

- La base conjugada de un ácido fuerte no tiene la fuerza medible.
- H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> es el ácido más fuerte que puede existir en disolución acuosa.
- El ion OH<sup>-</sup> es la base más fuerte que puede existir en disolución acuosa.

#### Fuerzas relativas de pares conjugados ácido-base

		Ácido	Base conjugada	
		HClO <sub>4</sub> (ácido perclórico)	ClO <sub>4</sub> (ion perclorato)	
Aumenta la fuerza del ácido	Ácidos fuertes	HI (ácido yodhídrico)	I⁻ (ion yoduro)	
		HBr (ácido bromhídrico)	Br (ion bromuro)	
		HCl (ácido clorhídrico)	Cl <sup>-</sup> (ion cloruro)	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ácido sulfúrico)	HSO <sub>4</sub> (ion hidrogenosulfato)	9266
		HNO <sub>3</sub> (ácido nítrico)	NO <sub>3</sub> (ion nitrato)	7
		H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (ion hidronio)	H <sub>2</sub> O (agua)	ا ا
	Ácidos débiles	HSO <sub>4</sub> (ion hidrogenosulfato)	$SO_4^{2-}$ (ion sulfato)	r73
		HF (ácido fluorhídrico)	F (ion fluoruro)	file
		HNO <sub>2</sub> (ácido nitroso)	NO <sub>2</sub> (ion nitrito)	<u> </u>
ent		HCOOH (ácido fórmico)	HCOO (ion formato)	ents
\un		CH <sub>3</sub> COOH (ácido acético)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (ion acetato)	Aumenta la fuerza de la base
A		NH <sup>+</sup> <sub>4</sub> (ion amonio)	NH <sub>3</sub> (amoniaco)	4
		HCN (ácido cianhídrico)	CN <sup>-</sup> (ion cianuro)	
		H <sub>2</sub> O (agua)	OH <sup>-</sup> (ion hidróxido)	
		NH <sub>3</sub> (amoniaco)	NH <sub>2</sub> (ion amiduro)	<b>\</b>

#### ¿Cuál es el pH de una disolución 2 x 10<sup>-3</sup> mol/L HNO<sub>3</sub>?

HNO<sub>3</sub> es un ácido fuerte: 100% disociación

Inicial 0.002 
$$M$$
 0.0  $M$  0.0  $M$  0.0  $M$  HNO<sub>3</sub> ( $ac$ ) + H<sub>2</sub>O ( $I$ )  $\longrightarrow$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ( $ac$ ) + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $ac$ ) Final 0.0  $M$  0.002  $M$  0.002  $M$  0.002  $M$  pH = -log [H<sup>+</sup>] = -log [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = -log(0.002) = 2.7

¿Cuál es el pH de una disolución 1.8 x 10<sup>-2</sup> mol/L Ba(OH)<sub>2</sub>?

Ba(OH)<sub>2</sub> es un base fuerte: 100% disociación.

Inicial 0.018 
$$M$$
 0.0  $M$  0.0  $M$  0.0  $M$ 

Ba(OH)<sub>2</sub> (s)  $\longrightarrow$  Ba<sup>2+</sup> (ac) + 2OH<sup>-</sup> (ac)

Final 0.0  $M$  0.018  $M$  0.036  $M$ 

pH = 14.00 - pOH = 14.00 + log(0.036) = 12.56

# ÁCIDOS DÉBILES (HA) Y SU CONSTANTE DE IONIZACIÓN ÁCIDA

HA 
$$(ac)$$
 + H<sub>2</sub>O  $(I)$   $\longrightarrow$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>  $(ac)$  + A<sup>-</sup>  $(ac)$ 

HA  $(ac)$   $\longrightarrow$  H<sup>+</sup>  $(ac)$  + A<sup>-</sup>  $(ac)$ 
 $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ 

Ka es la constante de ionización ácida



<b>TABLA 16.2</b>	Algunos ácidos débiles e	n agua a 25°C	* 	
Ácido	Fórmula estructural	Base conjugada	Reacción al equilibrio	$K_a$
Fluorhídrico (HF)	H—F	$F^-$	$HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$	$6.8 \times 10^{-4}$
Nitroso (HNO <sub>2</sub> )	H—O—N=O	NO <sub>2</sub>	$HNO_2(ac) + H_2O(l) \Longrightarrow H_3O^+(ac) + NO_2^-(ac)$	$4.5 \times 10^{-4}$
Benzoico (HC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )	H—0—C—	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$HC_7H_5O_2(ac) + H_2O(l) \Longrightarrow H_3O^+(ac) + C_7H_5O_2^-(ac)$	$6.3 \times 10^{-5}$
Acético (HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	O H      	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$HC_2H_3O_2(ac) + H_2O(l) \Longrightarrow H_3O^+(ac) + C_2H_3O_2^-(ac)$	$1.8 \times 10^{-5}$
Hipocloroso (HClO)	H—C≡N	ClO <sup>-</sup>	$HClO(ac) + H_2O(l) \Longrightarrow H_3O^+(ac) + ClO^-(ac)$	$3.0\times10^{-8}$
Cianhídrico (HCN)	H—C≡N	CN <sup>-</sup>	$HCN(ac) + H_2O(l) \Longrightarrow H_3O^+(ac) + CN^-(ac)$	$4.9 \times 10^{-10}$
Fenol	H—O—	$C_6H_5O^-$	$HC_6H_5O(ac) + H_2O(l) \Longrightarrow H_3O^+(ac) + C_6H_5O^-(ac)$	$1.3 \times 10^{-10}$

 $(HC_6H_5O)$ 

<sup>\*</sup> El protón que se disocia se muestra en azul.

### ¿Cuál es el pH de una disolución 0.5 mol/L HF (a 25°C)?

HF (ac) 
$$\longrightarrow$$
 H<sup>+</sup> (ac) + F<sup>-</sup> (ac)  $K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7.1 \times 10^{-4}$ 

$$HF(ac) \longrightarrow H^+(ac) + F^-(ac)$$

0.50

0.00

0.00

-X

+X +X

Equilibrio (mol/L) 0.50 - x

X

X

$$K_a = \frac{x^2}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$
  $K_a << 1$   $0.50 - x \approx 0.50$ 

$$K_a << 1$$

$$0.50-x\approx0.50$$

$$K_a \approx \frac{x^2}{0.50} = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 3.55 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 3.55 \times 10^{-4}$$
  $x = 0.019 \text{ mol/L}$ 

$$[H^+] = [F^-] = 0.019 \, mol/L$$

$$[HF] = 0.50 - x = 0.48 \ mol/L$$

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

¿Cuándo puedo usar la aproximación? Cuando se demuestra que:

$$(x/Ci)x100\% < 5\%$$

En el ej: 
$$0.50 - x \approx 0.50$$

Esto equivale a que x es menor que 5% del valor del cual se resta.

$$x = 0.019$$
  $\frac{0.019 \ M}{0.50 \ M}$  x 100% = 3.8%

Menor que 5%

Aproximación válida.

¿Cuál es el pH de una disolución 0.05 mol/L HF (a 25°C)?

$$K_a \approx \frac{x^2}{0.05} = 7.1 \times 10^{-4} \qquad x = 0.006 M$$

$$\frac{0.006\ M}{0.05\ M} \times 100\% = 12\%$$

Más que 5%
Aproximación.
no válida.

Debe resolver para x exactamente usando la ecuación cuadrática o el método de aproximación sucesiva.

$$K_a = \frac{x^2}{0.5 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$
  $x^2 + 7.1 \times 10^{-4}$   $x - 3.55 \times 10^{-5} = 0$ 

$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4} \times -3.55 \times 10^{-5} = 0$$

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

$$x = 0.0056$$

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

$$x = -0.0063$$

$$H^+$$
 (ac) +  $A^-$  (ac)

Inicial(mol/L)

0.122

0.00

0.00

Cambio(mol/L)

**-X** 

+X

+X

Equilibrio(mol/L) 0.122 - x

X

X

$$[H^+] = x = 0.0056 \ mol/L$$

$$pH = -log[H^+] = 2.25$$

14

¿Cuál es el pH de un ácido monoprótico  $0.122 \, mol/L$  cuya  $K_a$  es  $5.7 \, x \, 10^{-4}$ ?

$$pH = -log[H^+] = 2.09$$

# Cómo resolver los problemas de ionización de ácidos débiles:

- 1. Identificar las especies principales que pueden afectar el pH.
  - En la mayoría de los casos, puede ignorar la autoionización del agua.
  - Ignorar [OH-] porque se determina por [H+].
- 2. Usar ICE para expresar las concentraciones en equilibrio en términos de una sola incógnita x.
- 3. Escríbir  $K_a$  en términos de las concentraciones en equilibrio. Resuelva para x por el método de la aproximación. Si la aproximación no es válida, resuelva exactamente para x.
- Calcular las concentraciones de todas las especies y/o pH de la disolución.





#### Para un ácido monoprótico HA

Porcentaje de ionización = 
$$\frac{[H^+]}{[HA]_0}$$
 x 100%  $[HA]_0$  = concentración inicial



Un ácido (HA) está disociado al 0.500% en disolución 0.300 mol/L. Calcule:

- a) La constante de disociación del ácido
- b) El pH de la disolución

### **ÁCIDOS POLIPRÓTICOS**

Los ácidos que poseen más de un átomo de H ionizable se denominan ácidos Poliproticos

	Constantes de disociación ácida de algunos ácidos polipróticos comunes				
Nombre	Fórmula	$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a3}$	
Ascórbico	$H_2C_6H_6O_6$	$8.0 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-12}$		
Carbónico	$H_2CO_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-11}$		
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	$7.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-7}$	
Oxálico	$H_2C_2O_4$	$5.9 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-5}$	$4.2 \times 10^{-13}$	
Fosfórico	$H_3PO_4$	$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	<b>—</b>	
Sulfuroso	$H_2SO_3$	$1.7 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-8}$		
Sulfúrico	$H_2SO_4$	Largo	$1.2 \times 10^{-2}$		
Tartárico	$H_2C_4H_4O_6$	$1.0 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-5}$		

Calcular el pH y la concentración de todas las especies presentes en una solución de 0.015 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 1° disociación de un acido fuerte

El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se diferencia de los otros ácidos polipróticos porque en su primera ionización es un acido fuerte y en su segunda débil

 $H_2SO_4$  →  $H^+$  +  $HSO_4^-$ Inicio: 0.015 *mol/L* 0 0 Final: 0 0.015 mol/L 0,015mol/L 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

#### 2° disociación de un acido débil

$$HSO_4^ \leftrightarrows$$
  $H^+$  +  $SO_4^=$  0,015 0 0.015-x 0.015 +x x

$$K_{a2} = [H^+] [SO_4^-]$$
 $[HSO_4^-]$ 
 $(0,015 + X) X = 1.2 X10^{-2}$ 
 $0,015-X$ 
 $X = 0.0055$ 

$$[H+] = 0.015 + 0.0055 = 2.1 X10^{-2} \rightarrow pH = 1.68$$

#### **EQUILIBRIO**

$$[SO_4^{=}] = 0.0055$$

$$[HSO_4^-] = 0.015 - 0.0055 = 9.5 \times 10^{-3}$$

$$[OH^{-}]= K_W/[H+] = 4.9X10^{-13}$$

### Acido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Ácido carbónico: Un ácido diprótico.

$$H_2CO_3 + H_2O \implies H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a1} = 4.40 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^- + H_2O \implies H_3O^+ + CO_3^{2-}$$
  $K_{a2} = 4.70 \times 10^{-11}$ 

Ejercicio: Determine el pH y las concentraciones de todas las especies presentes en solución del acido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) de 0.0200 mol/L. Demostrar que la 2da disociación no aporta [H+].

$$K_{a1} = [H_3O^+][HCO_3^-] = 4.40x 10^{-7}$$
 $[H_2CO_3]$ 

$$K_{a2} = [H_3O+][CO_3^-] = 4.70x \ 10^{-11}$$
 $[HCO_3^-]$ 

$$K_W = [H_3O+][OH^-] = 1.0x 10^{-14}$$

[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]= 
$$\sqrt{\text{(Ka1x C}_i)}$$
  
=  $\sqrt{\text{(4.40 x 10}^{-7} \text{ x 0.0200)}}$   
= 9.38 X 10<sup>-5</sup>

$$[H_2CO_3]$$
= 0.0200 - 9.38 x10<sup>-5</sup>  
= 0.0199 ~0.0200 mol/L

$$pH = 4.03$$

$$HCO_3^- + H_2O \implies H_3O^+ + CO_3^{2-} K_{a2} = 4,7.10^{-11}$$

0

9.38 
$$\times 10^{-5} - X$$
 9.38  $\times 10^{-5} + X$ 

$$9.38 \times 10^{-5} + X$$

$$K_{a2} = (9.38 \times 10^{-5} + X) X = 4.80 \times 10^{-11}$$
  
9.38×10<sup>-5</sup> -X



$$X = 4.70 \times 10^{-11} = K_{a2}$$



$$[HCO_3^-]=9.38 \times 10^{-5} - 4.80 \times 10^{-11} = 9.38 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[CO_3^{-2}]=4.80 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

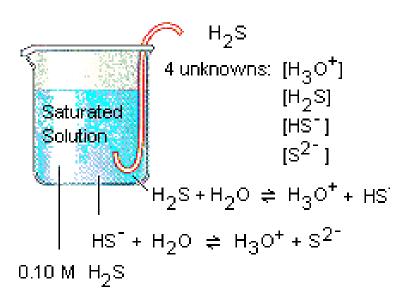
$$[H_3O+]= 9.38 \times 10^{-5} + 4.70 \times 10^{-11} = 9.38 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

No importa la concentración, siempre concentración de CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> será igual que Ka<sub>2</sub>

pH = 4.03

### Acido Sulfhídrico (H<sub>2</sub>S)

#### Ejemplo H<sub>2</sub>S 0.100 mol/L



Ka1: 9.50x10<sup>-8</sup> Ka2: 1.00x10<sup>-19</sup> 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

Tarea: Determinar las concentraciones de todas las especias para una disolución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> con una concentración de 3.0 mol/L

$$H_3PO_{4(ac)} \Rightarrow H_3O^+_{(AC)} + H_2PO_4^{-1}_{(ac)}$$

$$K_{a1} = 7,1-10^{-3}$$

$$H_2PO_4^{-}_{(ac)}$$
  $\rightarrow H_3O_{(AC)}^{+} + HPO_4^{-2}_{(ac)}$ 

$$K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{-2}_{(ac)}$$
  $\rightleftharpoons H_3O^+_{(AC)} + PO_4^{-3}_{(ac)}$ 

$$K_{a3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$$

#### Respuesta:

$$[H_2PO_4^-] = [H_3O^+] = 0.14 M$$

$$[HPO_4^2-] = 6.3 \cdot 10^{-8}$$

$$[PO_4^{3-}] = 1.9 \cdot 10^{-19} M$$

#### Bases débiles y su constante de ionización básica

$$NH_3(ac) + H_2O(I) \longrightarrow NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

K<sub>b</sub> es la constante de ionización básica



Resuelva los problemas base débil como ácidos débiles excepto para [OH-] en lugar de [H+].

TABLA 16.4 Algunas bases débiles y sus equilibrios en disolución acuosa				
Base	,	,	Reacción al equilibrio	$K_b$
Amoniaco (NH <sub>3</sub> )	H—Й—Н   Н	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$NH_3 + H_2O \Longrightarrow NH_4^+ + OH^-$	$1.8 \times 10^{-5}$
Piridina (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N)	N:	$C_5H_5NH^+$	$C_5H_5N + H_2O \Longrightarrow C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1.7 \times 10^{-9}$
Hidroxilamina (H <sub>2</sub> NOH)	н—й—ён │ Н	H <sub>3</sub> NOH <sup>+</sup>	$H_2NOH + H_2O \Longrightarrow H_3NOH^+ + OH^-$	$1.1 \times 10^{-8}$
Metilamina (NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	H−Ñ−CH₃   H	NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$NH_2CH_3 + H_2O \Longrightarrow NH_3CH_3^+ + OH^-$	$4.4\times10^{-4}$
Ion bisulfuro (HS <sup>-</sup> )	[H—Ë:]	$H_2S$	$HS^- + H_2O \Longrightarrow H_2S + OH^-$	$1.8\times10^{-7}$
Ion carbonato (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	:ö:    :o: C	HCO <sub>3</sub>	$CO_3^{2-} + H_2O \Longrightarrow HCO_3^- + OH^-$	$1.8 \times 10^{-4}$
Ion hipoclorito (ClO <sup>-</sup> )	[:ċi—ö:]-	HClO	$ClO^- + H_2O \Longrightarrow HClO + OH^-$	$3.3 \times 10^{-7}$

Calcula el pH a 1.00 L de disolución que contiene 2.48 g de  $NH_3$  de disolución. Kb =  $1.80 \times 10^{-5}$ . M=17.24 g/mol

# Relación entre la constante de ionización de los ácidos y sus bases conjugadas

$$HA(ac) \longrightarrow H^{+}(ac) + A^{-}(ac)$$

$$A^{-}(ac) + H_{2}O(I) \longrightarrow OH^{-}(ac) + HA(ac)$$

$$H_{2}O(I) \longrightarrow H^{+}(ac) + OH^{-}(ac)$$

$$K_{a}$$

$$K_{b} = K_{w}$$

#### Ácido débil en su base conjugada

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

Algunos pares conjugados ácido-base					
Ácido	$K_a$	Base	$K_b$		
HNO <sub>3</sub> HF HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> OH <sup>-</sup>	(Ácido fuerte) $6.8 \times 10^{-4}$ $1.8 \times 10^{-5}$ $4.3 \times 10^{-7}$ $5.6 \times 10^{-10}$ $5.6 \times 10^{-11}$ (Acidez despreciable)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> F <sup>-</sup> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> NH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> O <sup>2-</sup>	(Basicidad despreciable) $1.5 \times 10^{-11}$ $5.6 \times 10^{-10}$ $2.3 \times 10^{-8}$ $1.8 \times 10^{-5}$ $1.8 \times 10^{-4}$ (Base fuerte)		

# Propiedades ácido-base de las sales

#### **Disoluciones neutras:**

Las sales que contienen un metal alcalino o un ion de metal alcalinotérreo (excepto Be<sup>2+</sup>) y la base conjugada de un ácido fuerte (por ejemplo Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

NaCl (s) 
$$\xrightarrow{H_2O}$$
 Na<sup>+</sup> (ac) + Cl<sup>-</sup> (ac)

#### Disoluciones básicas:

Las sales derivadas de una base fuerte y un ácido débil.

NaCH<sub>3</sub>COOH (s) 
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$$
 Na<sup>+</sup> (ac) + CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (ac)

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(I) \longrightarrow CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

## Propiedades ácido-base de las sales

#### **Disoluciones ácidas:**

Las sales derivadas de un ácido fuerte y una base débil

$$NH_4CI(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + CI^-(ac)$$

$$NH_4^+$$
 (ac)  $\longrightarrow$   $NH_3$  (ac)  $+$   $H^+$  (ac)

Las sales pequeñas, con cationes metálicos con cargas más altas (por ejemplo Fe<sup>+3</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> y Be<sup>2+</sup>) y la base conjugada de un ácido fuerte.

$$AI(H_2O)_6^{3+}(ac) \longrightarrow AI(OH)(H_2O)_5^{2+}(ac) + H^+(ac)$$

## HIDRÓLISIS.

Comportamiento ácido-base de las sales:

Neutras Ácidas Básicas

Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte



Disolución neutra

pH= 7

Sales procedentes de ácido fuerte y base débil



Disolución acida

Sales procedentes de ácido débil y base fuerte



Disolución basica

 $K_b = \underline{K}_{\underline{W}}$   $K_a$ 

- 1. Si se tiene una solución 0.100 mol/L de NaCH<sub>3</sub>COO (NaAc), calcular:
- a) La concentración de todas las especies presentes, si el Ka  $_{(HAc)=}$  1.80 x 10<sup>-5</sup>
- b) El pH de la solución resultante
- c) El grado de hidrólisis (αH).

$$NaAc_{(ac)} \leftrightarrows Na^+_{(ac)} + Ac^-_{(ac)}$$

Inicio: 0,1mol/L 0 0

Final: 0 0,1mol/L 0,1mol/L

$$Ac^{-}_{(ac)} + H_2O_{(I)} \leftrightarrows HAc_{(ac)} + OH_{-(ac)}$$

Inicio: 0,1mol/L 0 0

equilibrio: (0,1-X) mol/L X X

$$Ac^{-}_{(ac)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows HAc_{(ac)} + OH_{-(ac)}$$

Inicio: 0,1mol/L 0 0

equilibrio: (0,1-X)mol/L X X

$$K_b = [HAc] [OH^-] = K_W = 1 \times 10^{-14} = 5.6 \times 10^{-10} = X^2$$
[Ac-]  $K_a = 1.8 \times 10^{-5} = 0.1 - X$ 

$$X = [HAc] = [OH-] = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$
  
 $[Ac-] = 0.1 - 7.5 \times 10^{-6} \text{ M} = 1.3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 

b) 
$$pH = [H+] = 1 \times 10^{-14} = 1 \times 10^{-14} = 1,3 \times 10^{-9}$$
 
$$[OH-]$$
 
$$\langle H= 0,1 \text{ mol } \rightarrow 100\%$$
 
$$7,5 \times 10^{-6} \rightarrow \alpha H$$
 
$$\langle H= 7,5 \times 10^{-3}$$

$$pH = -log[H+] = -log[1,3x 10^{-9}] = 8,9$$

Tarea: Cuál es el pH y el porcentaje de hidrólisis de una disolución de  $NH_4Cl 0.100 mol/L K_b(NH_3)=1.80x10^{-5}$ 

#### Respuesta:

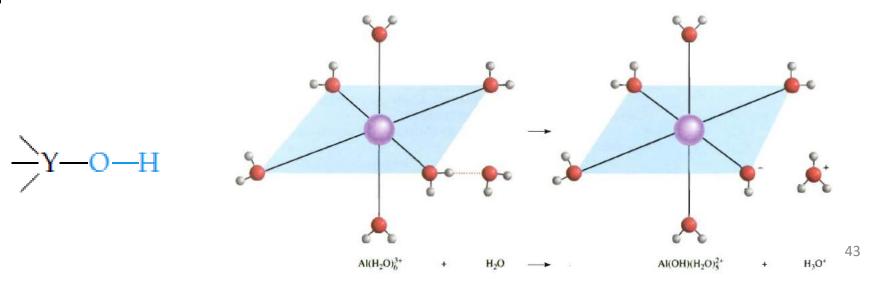
pH=5.12; % hidrólisis= 0.0075%

# Propiedades ácido-base de las sales

#### Disoluciones en que el catión y el anión se hidrolizan:

- $K_b$  para el anión >  $K_a$  para el catión, la disolución será básica
- $K_b$  para el anión  $K_a$  para el catión, la disolución será ácida
- $K_b$  para el anión  $\approx K_a$  para el catión, la disolución será neutra

Sales que contienen cationes pequeños y con cargas altas (Al<sup>+3</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Bi<sup>+3</sup> y el Be<sup>+2</sup>) y las sales conjugadas de ácidos fuertes también producen disoluciones ácidas.



Tropiodalisto della bassa de las sales					
Tipo de sal	Ejemplos	lones que se hidrolizan	pH de la disolución		
Catión de una base fuerte; anión de un ácido fuerte	NaCI, KI, KNO <sub>3</sub>	Ninguno	=7		
Catión de una base fuerte; anión de un ácido débil	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na, KNO <sub>2</sub>	Anión	>7		
Catión de una base débil; anión de un ácido fuerte	NH <sub>4</sub> CI, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Catión	<7		
Catión de una base débil; anión de un ácido débil	NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> CN, CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	Anión y catión	<7 Ka <kb ka~kb="" ~7="">7 Ka&gt;Kb</kb>		
Cationes pequeños con alta carga y anión de ácido fuerte	AICI <sub>3</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Catión hidratado	<7		

El efecto del ion común es el desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion común con la sustancia disuelta.

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

Considere la mezcla de CH<sub>3</sub>COONa (electrólito fuerte) y CH<sub>3</sub>COOH (ácido débil).

CH<sub>3</sub>COONa (s) 
$$\longrightarrow$$
 Na<sup>+</sup> (ac) + CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (ac) Ion CH<sub>3</sub>COOH (ac)  $\longrightarrow$  H<sup>+</sup> (ac) + CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (ac)  $\longrightarrow$  común

## Considere la mezcla de sal NaA y el ácido débil HA.

NaA (s) 
$$\longrightarrow$$
 Na<sup>+</sup> (ac)  $+$  A<sup>-</sup> (ac)

HA (ac)  $\longrightarrow$  H<sup>+</sup> (ac)  $+$  A<sup>-</sup> (ac)

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

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

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

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

$$pH = pK_a + log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

# Ecuación de Henderson-Hasselbalch

pH = p
$$K_a$$
 + log [base conjugada] [ácido]

$$pK_a = -log K_a$$

¿Cuál es el pH de una disolución que contiene 0.30 mol/L HCOOH y 0.52 mol/L HCOOK?

¡Mezcla de ácido débil y base conjugada!

$$Ka = 1.7 \times 10^{-4}$$

HCOOH (ac) 
$$\longrightarrow$$
 H+ (ac) + HCOO- (ac)  
Inicial (M) 0.30 0.00 0.52  
Cambio (M) -x +x +x  
Equilibrio (M) 0.30 - x  $x$  0.52 +  $x$ 

$$0.30 - x \approx 0.30$$

$$0.52 + x \approx 0.52$$

$$pH = pK_a + log \frac{[HCOO-]}{[HCOOH]}$$

pH = 3.77 + log 
$$\frac{[0.52]}{[0.30]}$$
 = 4.0

HCOOH p
$$K_a = 3.77$$

#### Una disolución amortiguadora es una disolución de:

- 1. Un ácido débil o una base débil y
- 2. La sal de un ácido débil o una base débil

¡Ambos deben estar presentes!

Una disolución amortiguadora tiene la habilidad de resistir los cambios en el pH en la adición de cantidades pequeñas de ácido o base.

### Considere una mezcla molar igual de CH<sub>3</sub>COOH y CH<sub>3</sub>COONa

Adicionar ácido fuerte

$$H^+(aq) + CH_3COO^-(ac) \longrightarrow CH_3COOH(ac)$$

Adicionar base fuerte

$$OH^{-}(ac) + CH_{3}COOH(ac) \longrightarrow CH_{3}COO^{-}(ac) + H_{2}O(I)$$

¿Cuál de los sistemas siguientes son amortiguadores? (a) KF/HF; (b) KBr/HBr; (c) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>

- (a) KF es un ácido débil y F es una base conjugada disolución amortiguadora
- (b) HBr es un ácido fuerte disolución no amortiguadora
- (c) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> es una base débil y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> es un ácido conjugado disolución amortiguadora

¿Cuál es el pH de una disolución que contiene 0.30 mol/L HCOOH y 0.52 mol/L HCOOK?

#### ¡Mezcla de ácido débil y base conjugada!

	HCOOH (ac)	<b></b>	$H^+$ (ac) + $HCOO^-$
Inicial ( <i>M</i> )	0.30	0.00	0.52

Equilibrio (M) 
$$0.30 - x$$
  $x$   $0.52 + x$ 

$$K_a = 1.7 \times 10^{-4}$$

#### Efecto del ion común

$$0.30 - x \approx 0.30$$

$$0.52 + x \approx 0.52$$

$$pH = 3.77 + log$$

 $pH = pK_a + log$ 

$$\frac{[0.52]}{[0.30]} = 4.01$$

HCOOH p
$$K_a = 3.77$$

(ac)

Calcule el pH del sistema amortiguador 0.30 mol/L NH<sub>3</sub>/0.36 mol/L NH₄Cl. ¿Cuál es el pH después de la adición de 20.0 mL de 0.050 mol/L NaOH a 80.0 mL de la disolución amortiguadora?

$$NH_4^+(aq) \longrightarrow H^+(aq) + NH_3(aq)$$

pH = p
$$K_a$$
 + log  $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$  p $K_a$  = 9.25 pH = 9.25 + log  $\frac{[0.30]}{[0.36]}$   $\neq$  9.17

pH = 
$$9.25 + log \frac{[0.30]}{[0.36]} \neq 9.17$$

principio (moles) 
$$0.029 0.001 0.024$$

$$NH_4^+ (ac) + OH^- (ac) \longrightarrow H_2O (I) + NH_3 (ac)$$
fin (moles)  $0.028 0.0 0.025$ 

volumen final = 80.0 mL + 20.0 mL = 100 mL

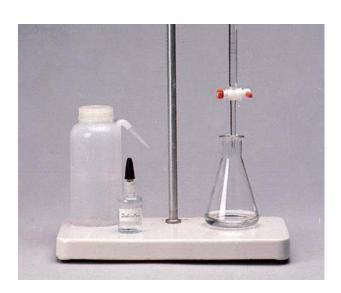
$$[NH_4^+] = \frac{0.028}{0.10}$$
  $[NH_3] = \frac{0.025}{0.10}$ 

pH = 
$$9.25 + log \frac{[0.25]}{[0.28]} = 9.20$$

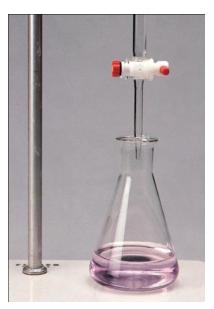
En una TITULACIÓN una disolución de concentración exactamente conocida se agrega gradualmente adicionando a otra disolución de concentración desconocida hasta que la reacción química entre las dos disoluciones está completa. α

Punto de equivalencia: el punto en que la reacción está completa

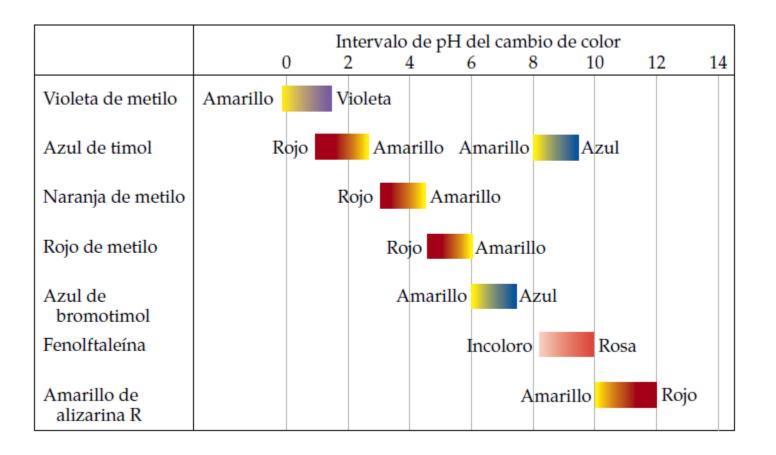
*Indicador:* sustancia que cambia el color en (o cerca de) el punto de equivalencia



Despacio agregue la base al ácido desconocido HASTA



#### Ciertos compuestos cambian de color dependiendo la acidez de la disolución

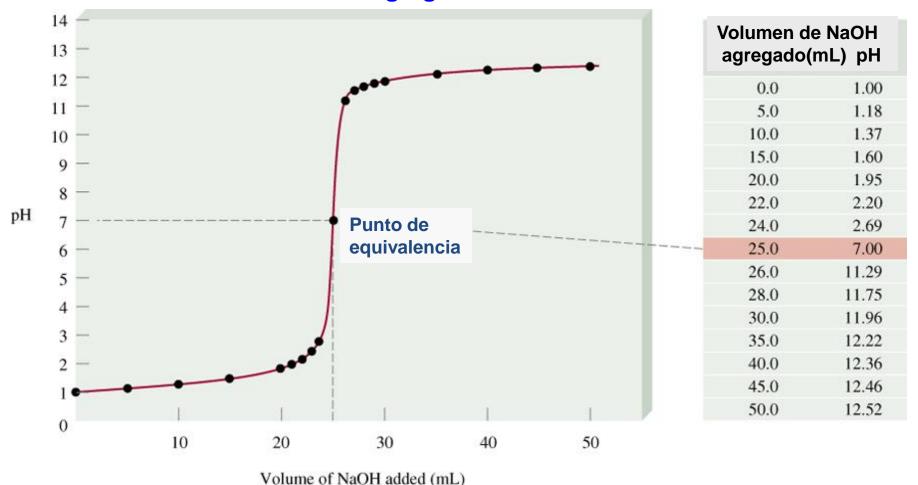


#### Titulación <u>ácido fuerte- base fuerte</u>

NaOH (ac) + HCI (ac) 
$$\longrightarrow$$
 H<sub>2</sub>O (I) + NaCI (ac)

$$OH^{-}(ac) + H^{+}(ac) \longrightarrow H_{2}O(I)$$

0.10 mol/L NaOH agrega a 25 mL de 0.10 mol/L HCI



#### Titulación ácido débil-base fuerte

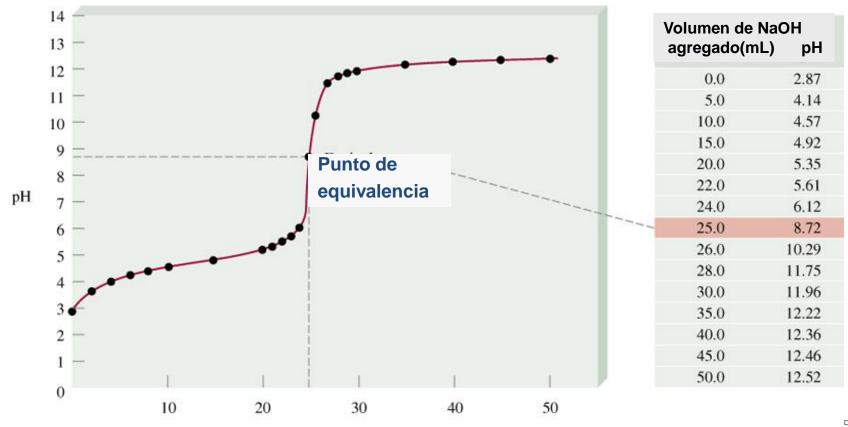
$$CH_3COOH(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow CH_3COONa(ac) + H_2O(I)$$

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(I)$$

En el punto de equivalencia (pH > 7):

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(I) \longrightarrow OH^-(ac) + CH_3COOH(ac)$$

Volume of NaOH added (mL)

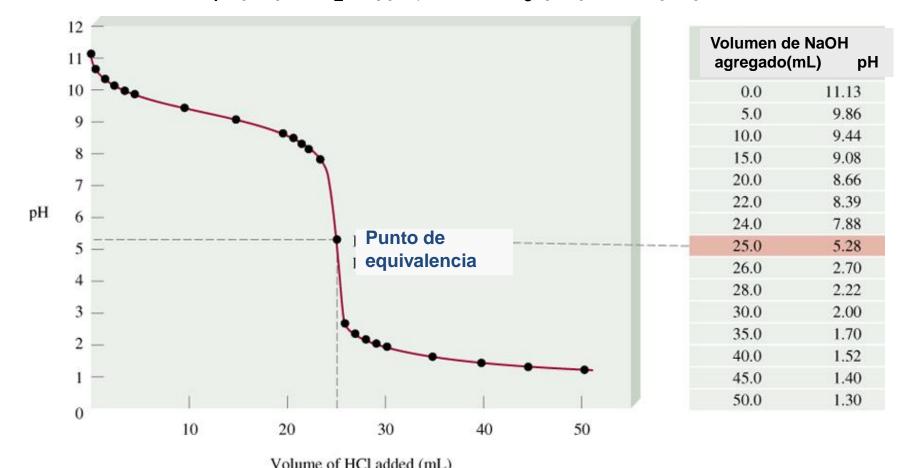


#### Titulación ácido fuerte-base débil

HCI 
$$(ac)$$
 + NH<sub>3</sub>  $(ac)$   $\longrightarrow$  NH<sub>4</sub>CI  $(ac)$   
H<sup>+</sup>  $(ac)$  + NH<sub>3</sub>  $(ac)$   $\longrightarrow$  NH<sub>4</sub>CI  $(ac)$ 

#### En el punto de equivalencia(pH < 7):

$$NH_4^+$$
 (ac) +  $H_2O$  (1)  $\longrightarrow$   $NH_3$  (ac) +  $H^+$  (ac)



14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

Exactamente 100 mL de 0.10 mol/L HNO<sub>2</sub> son valorados con una disolución de 0.10 mol/L NaOH. ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia?

principio (moles) 0.01 0.01  

$$HNO_2 (ac) + OH^- (ac) \longrightarrow NO_2^- (ac) + H_2O (I)$$
  
fin (moles) 0.0 0.01

Volumen final = 200 mL 
$$[NO_2^-] = \frac{0.01}{0.200} = 0.05 M$$

$$NO_2^-(ac) + H_2O(I) \longrightarrow OH^-(ac) + HNO_2(ac)$$

Inicial(mol/L)

0.05

0.00

0.00

Cambio(mol/L)

**-X** 

+X

+X

Equilibrio(mol/L) 0.05 - x

X

X

$$K_b = \frac{[OH^-][HNO_2]}{[NO_2^-]} = \frac{x^2}{0.05-x} = 2.2 \times 10^{-11}$$

$$pOH = 5.98$$

$$0.05 - x \approx 0.05$$

$$0.05 - x \approx 0.05$$
  $x = 1.05 \times 10^{-6} = [OH^{-}]$ 

$$pH = 14 - pOH = 8.02$$

#### Determinar el pH en los siguientes puntos de la titulación:

- a) 10.0 mL de CH<sub>3</sub>COOH 0.2 mol/l y 0.0 mL de NaOH 0.4 mol/L
- b) 10.0 mL de CH<sub>3</sub>COOH 0.2 mol/l y 2.5 mL de NaOH 0.4 mol/L
- c) 10.0 mL de CH<sub>3</sub>COOH 0.2 mol/l y 4.0 mL de NaOH 0.4 mol/L
- d) 10.0 mL de CH<sub>3</sub>COOH 0.2 mol/l y 5.0 mL de NaOH 0.4 mol/L
- e) 10.0 mL de CH<sub>3</sub>COOH 0.2 mol/l y 7.0 mL de NaOH 0.4 mol/L

(Ka: 1.8x10<sup>-5</sup>)