

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

# EQUILIBRIO ÁCIDO – BASE



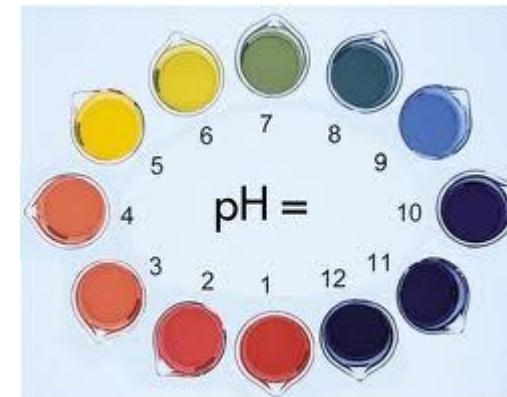
© McGraw-Hill



Acids



Bases



$$\text{pH} =$$

## 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 sulfídrico.
- Hidrólisis de sales.
- El efecto del ion común.
- Disoluciones amortiguadoras.
- Titulación ácido-base (fuerte/fuerte, fuerte/débil).
- Indicadores ácido base.

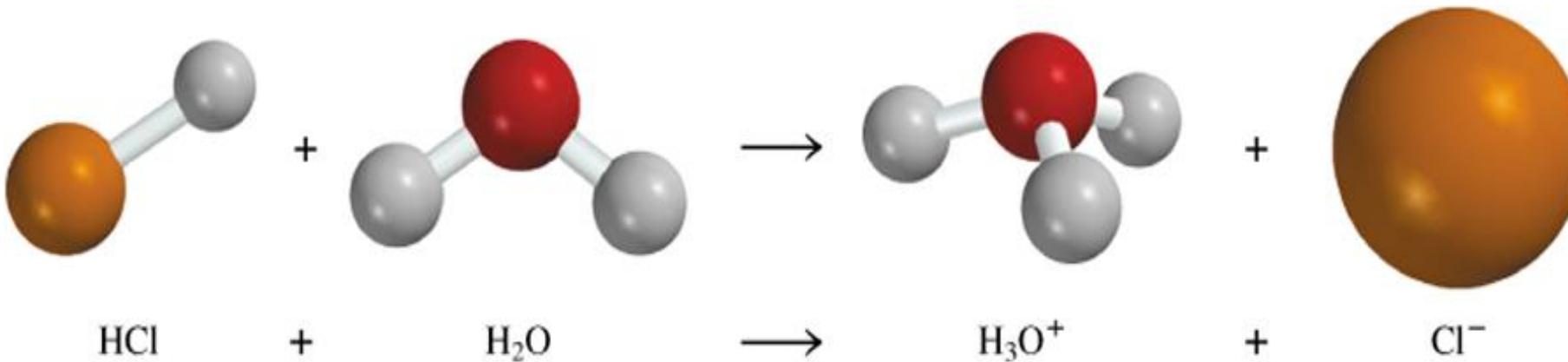
## Ácido

- Sabor agrio ( Ej. ácido cítrico del jugo de limón).
- Al disolverse en agua : aumentan concentración de  $\text{H}^+$  (**Arrhenius, 1884**).
- Sustancia capaz de donar un  $\text{H}^+$  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).

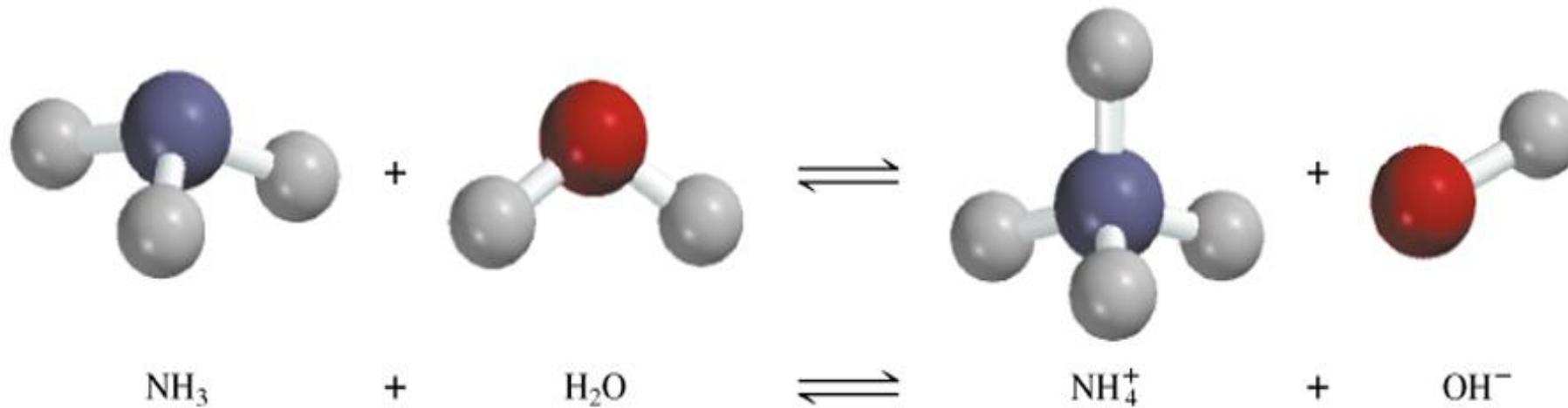
## Base

- Sabor amargo ( Ej. Jabón ).
- Al disolverse en agua : aumentan concentración de  $\text{OH}^-$  (**Arrhenius**).
- Sustancia capaz de aceptar un  $\text{H}^+$  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  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) en agua

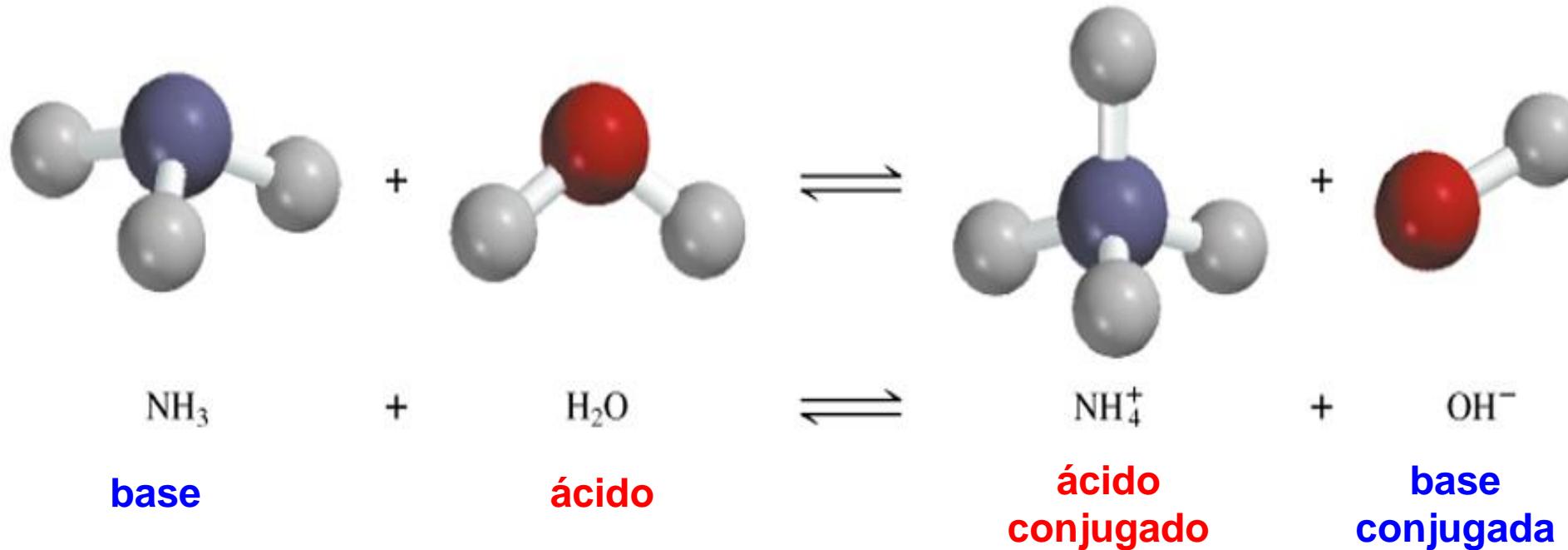


Una base Arrhenius es una sustancia que produce  $\text{OH}^-$  en agua



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



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

$[\text{H}_2\text{O}]$  =constante

$$K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

La **constante del producto iónico ( $K_w$ )** es el producto de las concentraciones molares de los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  a una temperatura particular.

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

La disolución es

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  neutra

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  ácida

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  básica

# El pH: una medida de la acidez

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

La disolución es

A 25°C

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

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

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

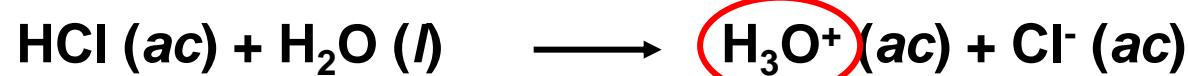
Electrólito fuerte: 100% disociación



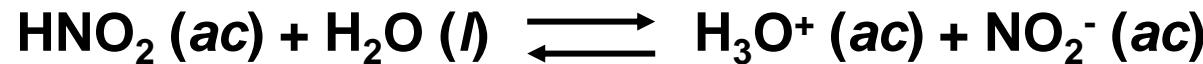
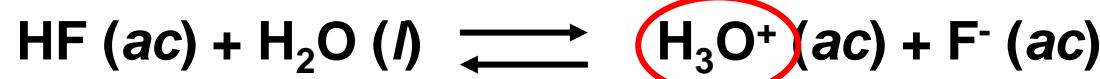
Electrólito débil: no se disocia por completo



*Ácidos fuertes son electrólitos fuertes*



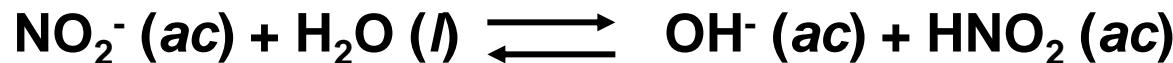
## Ácidos débiles son electrólitos débiles



## Bases fuertes son electrólitos fuertes



## Bases débiles son electrólitos débiles



### Pares conjugados ácido-base:

- La base conjugada de un ácido fuerte no tiene la fuerza medible.
- $\text{H}_3\text{O}^+$  es el ácido más fuerte que puede existir en disolución acuosa.
- El ion  $\text{OH}^-$  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> <sup>-</sup> (ion perclorato)
HI (ácido yodhídrico)	I <sup>-</sup> (ion yoduro)
HBr (ácido bromhídrico)	Br <sup>-</sup> (ion bromuro)
HCl (ácido clorhídrico)	Cl <sup>-</sup> (ion cloruro)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ácido sulfúrico)	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (ion hidrogenosulfato)
HNO <sub>3</sub> (ácido nítrico)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ion nitrato)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (ion hidronio)	H <sub>2</sub> O (agua)
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (ion hidrogenosulfato)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ion sulfato)
HF (ácido fluorhídrico)	F <sup>-</sup> (ion fluoruro)
HNO <sub>2</sub> (ácido nitroso)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ion nitrito)
HCOOH (ácido fórmico)	HCOO <sup>-</sup> (ion formato)
CH <sub>3</sub> COOH (ácido acético)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (ion acetato)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ion amonio)	NH <sub>3</sub> (amoníaco)
HCN (ácido cianhídrico)	CN <sup>-</sup> (ion cianuro)
H <sub>2</sub> O (agua)	OH <sup>-</sup> (ion hidróxido)
NH <sub>3</sub> (amoníaco)	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ion amiduro)

↑ Aumenta la fuerza del ácido

Ácidos fuertes

↓ Aumenta la fuerza de la base

¿Cuál es el pH de una disolución  $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  HNO<sub>3</sub>?

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

Inicial	0.002 M	0.0 M	0.0 M
	HNO <sub>3</sub> (ac) + H <sub>2</sub> O (l) —→	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

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0.002) = 2.7$$

¿Cuál es el pH de una disolución  $1.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  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
	Ba(OH) <sub>2</sub> (s) —→	Ba <sup>2+</sup> (ac) + 2OH <sup>-</sup> (ac)	
Final	0.0 M	0.018 M	0.036 M

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 + \log(0.036) = 12.56$$

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



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

$K_a$  es la *constante de ionización ácida*

$K_a$

ácido débil  
fuerza

TABLA 16.2 Algunos ácidos débiles en agua a 25°C\*

Ácido	Fórmula estructural	Base conjugada	Reacción al equilibrio	$K_a$
Fluorhídrico (HF)		$\text{F}^-$	$\text{HF}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{F}^-(ac)$	$6.8 \times 10^{-4}$
Nitroso ( $\text{HNO}_2$ )		$\text{NO}_2^-$	$\text{HNO}_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{NO}_2^-(ac)$	$4.5 \times 10^{-4}$
Benzoico ( $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ )		$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-(ac)$	$6.3 \times 10^{-5}$
Acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ )		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(ac)$	$1.8 \times 10^{-5}$
Hipocloroso ( $\text{HClO}$ )		$\text{ClO}^-$	$\text{HClO}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{ClO}^-(ac)$	$3.0 \times 10^{-8}$
Cianhídrico ( $\text{HCN}$ )		$\text{CN}^-$	$\text{HCN}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{CN}^-(ac)$	$4.9 \times 10^{-10}$
Fenol ( $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}$ )		$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(ac)$	$1.3 \times 10^{-10}$

\* El protón que se disocia se muestra en azul.

## ¿Cuál es el pH de una disolución 0.500 mol/L HF (a 25°C)?



Inicial (mol/L)	0.50	0.00	0.00
-----------------	------	------	------

Cambio (mol/L)	$-x$	$+x$	$+x$
----------------	------	------	------

Equilibrio (mol/L)	$0.50 - x$	$x$	$x$
--------------------	------------	-----	-----

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

$$K_a \approx \frac{x^2}{0.50} = 7.1 \times 10^{-4} \quad x^2 = 3.55 \times 10^{-4} \quad x = 0.019 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 0.019 \text{ mol/L}$$

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

pH = -log [H<sup>+</sup>] = 1.72

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

$$(x/C_i) \times 100\% < 5\%$$

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

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

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

**Menor que 5%**  
**Aproximación válida.**

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

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

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

**Más que 5%**  
**Aproximación no válida.**

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

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

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

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

$$x = 0.0056$$

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

$$\cancel{x = -0.0063}$$



Inicial(mol/L)	0.122	0.00	0.00
----------------	-------	------	------

Cambio(mol/L)	-x	+x	+x
---------------	----	----	----

Equilibrio(mol/L)	0.122 - x	x	x
-------------------	-----------	---	---

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

$$\boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2.25}$$

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

TAREA

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2.09$$

## Cómo resolver los problemas de ionización de ácidos débiles:

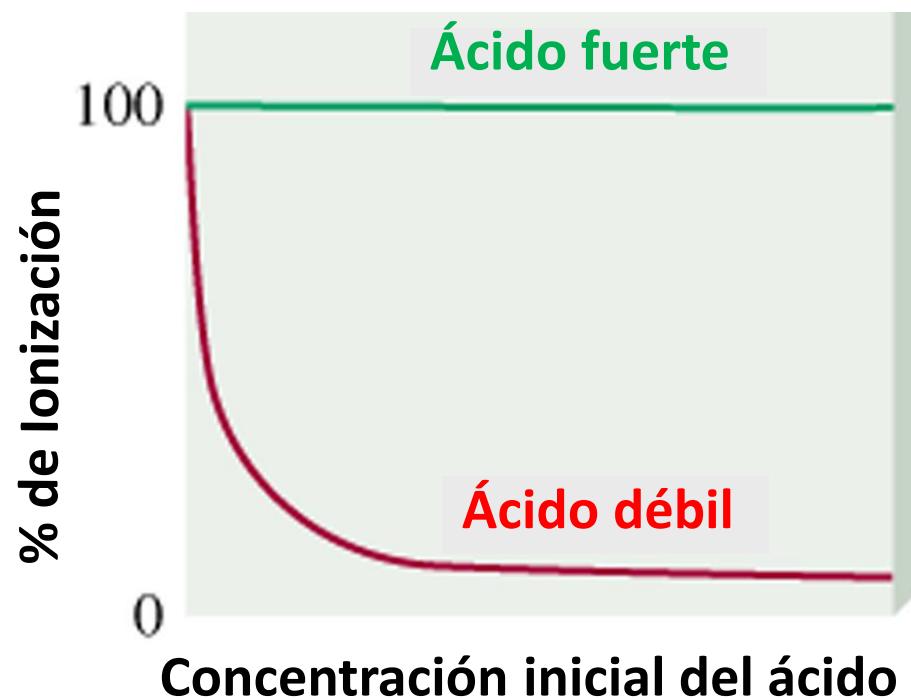
1. Identificar las especies principales que pueden afectar el pH.
  - En la mayoría de los casos, puede ignorar la autoionización del agua.
  - Ignorar  $[\text{OH}^-]$  porque se determina por  $[\text{H}^+]$ .
2. Usar ICE para expresar las concentraciones en equilibrio en términos de una sola incógnita  $x$ .
3. Escribir  $K_a$  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  $x$ .
4. Calcular las concentraciones de todas las especies y/o pH de la disolución.

Porcentaje de ionización =

$$\frac{\text{Concentración del ácido ionizado en el equilibrio}}{\text{Concentración inicial del ácido}} \times 100\%$$

Para un ácido monoprótico HA

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



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 Polipróticos**

Constantes de disociación ácida de algunos ácidos polipróticos comunes

Nombre	Fórmula	$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a3}$
Ascórbico	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	$8.0 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-12}$	
Carbónico	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-11}$	
Cítrico	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$7.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-7}$
Oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5.9 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-5}$	$4.2 \times 10^{-13}$
Fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	
Sulfuroso	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1.7 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-8}$	
Sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Largo	$1.2 \times 10^{-2}$	
Tartárico	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$1.0 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-5}$	

Calcular el pH y la concentración de todas las especies presentes en una solución de 0.015 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### 1° disociación de un ácido fuerte

El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se diferencia de los otros ácidos polipróticos porque en su primera ionización es un ácido fuerte y en su segunda débil

	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow$	$\text{H}^+$	+	$\text{HSO}_4^-$
<b>Inicio:</b>	<b>0.015 mol/L</b>		<b>0</b>		<b>0</b>
<b>Final:</b>	<b>0</b>		<b>0.015 mol/L</b>	<b>0,015 mol/L</b>	

## Ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )

**Ácido carbónico:** Un ácido diprótico.



**Ejercicio:** Determine el pH y las concentraciones de todas las especies presentes en solución del ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) de 0.0200 mol/L. Demostrar que la 2da disociación no aporta  $[\text{H}^+]$ .

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.40 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(K_{a1} \times C_i)} \\ = \sqrt{(4.40 \times 10^{-7} \times 0.0200)} \\ = 9.38 \times 10^{-5}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.70 \times 10^{-11}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0.0200 - 9.38 \times 10^{-5} \\ = 0.0199 \sim 0.0200 \text{ mol/L}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{pH} = 4.03$$



$9.38 \times 10^{-5}$	0	0
$9.38 \times 10^{-5} - X$	$9.38 \times 10^{-5} + X$	$X$

$$\frac{K_{a2} = (9.38 \times 10^{-5} + X)X}{9.38 \times 10^{-5} - X} = 4.80 \times 10^{-11}$$

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

$[\text{HCO}_3^-] = 9.38 \times 10^{-5} - 4.80 \times 10^{-11} = 9.38 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

$[\text{CO}_3^{2-}] = 4.80 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.38 \times 10^{-5} + 4.70 \times 10^{-11} = 9.38 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

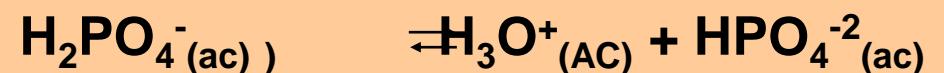
No importa la concentración, siempre la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  será igual que  $K_{a2}$

pH = 4.03

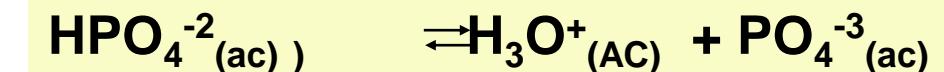
**Tarea:** Determinar las concentraciones de todas las especies para una disolución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con una concentración de 3.0 mol/L



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



$$K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$



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

**Respuesta:**

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^{-}] = [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 0.14 \text{ M} \quad [\text{HPO}_4^{2-}] = 6.3 \cdot 10^{-8} \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 1.9 \cdot 10^{-19} \text{ M}$$

## Bases débiles y su constante de ionización básica



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

$K_b$  es la *constante de ionización básica*



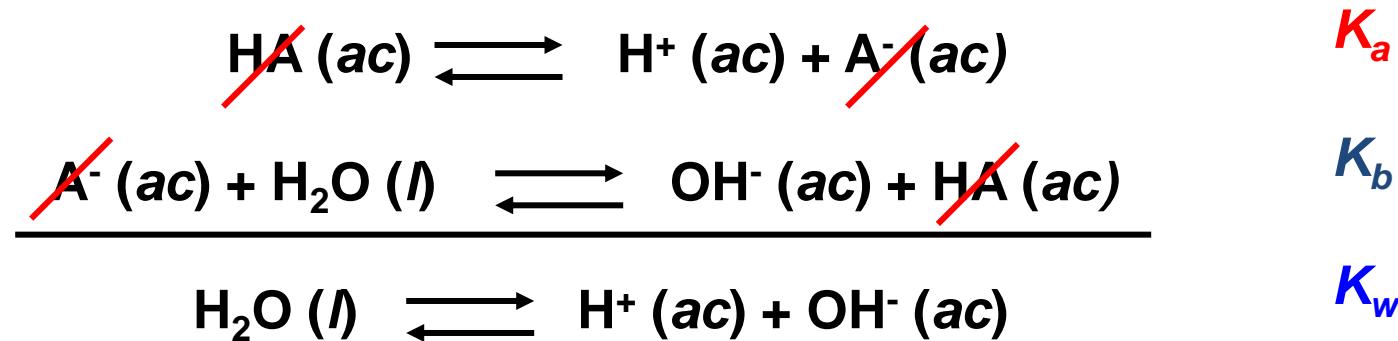
Resuelva los problemas base débil como ácidos débiles excepto para  $[\text{OH}^-]$  en lugar de  $[\text{H}^+]$ .

**TABLA 16.4 Algunas bases débiles y sus equilibrios en disolución acuosa**

Base	Estructura de Lewis	Ácido conjugado	Reacción al equilibrio	$K_b$
Amoniaco ( $\text{NH}_3$ )		$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-5}$
Piridina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ )		$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1.7 \times 10^{-9}$
Hidroxilamina ( $\text{H}_2\text{NOH}$ )		$\text{H}_3\text{NOH}^+$	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NOH}^+ + \text{OH}^-$	$1.1 \times 10^{-8}$
Metilamina ( $\text{NH}_2\text{CH}_3$ )		$\text{NH}_3\text{CH}_3^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4.4 \times 10^{-4}$
Ion bisulfuro ( $\text{HS}^-$ )		$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-7}$
Ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )		$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-4}$
Ion hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ )		$\text{HClO}$	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$	$3.3 \times 10^{-7}$

Calcula el pH a 1.00 L de disolución que contiene 2.48 g de  $\text{NH}_3$  de disolución.  $K_b = 1.80 \times 10^{-5}$ .  
 $M = 17.24 \text{ g/mol}$

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



$$K_a K_b = K_w$$

Ácido débil en su base conjugada

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

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



TABLA 16.5 Algunos pares conjugados ácido-base

Ácido	$K_a$	Base	$K_b$
$\text{HNO}_3$	(Ácido fuerte)	$\text{NO}_3^-$	(Basicidad despreciable)
$\text{HF}$	$6.8 \times 10^{-4}$	$\text{F}^-$	$1.5 \times 10^{-11}$
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$5.6 \times 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	$\text{HCO}_3^-$	$2.3 \times 10^{-8}$
$\text{NH}_4^+$	$5.6 \times 10^{-10}$	$\text{NH}_3$	$1.8 \times 10^{-5}$
$\text{HCO}_3^-$	$5.6 \times 10^{-11}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$1.8 \times 10^{-4}$
$\text{OH}^-$	(Acidez despreciable)	$\text{O}^{2-}$	(Base fuerte)

## Propiedades ácido-base de las sales

### Disoluciones neutras:

Las sales que contienen un metal alcalino o un ion de metal alcalinotérreo (excepto  $\text{Be}^{2+}$ ) y la base conjugada de un ácido fuerte (por ejemplo  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , y  $\text{NO}_3^-$ ).



### Disoluciones básicas:

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



## Propiedades ácido-base de las sales

### Disoluciones ácidas:

Las sales derivadas de un ácido fuerte y una base débil



Las sales pequeñas, con cationes metálicos con cargas más altas (por ejemplo  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Be}^{2+}$ ) y la base conjugada de un ácido fuerte.



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

Sales procedentes de ácido débil y base fuerte → Disolución basica  $K_b = \frac{K_w}{K_a}$

Si se tiene una solución 0.100 mol/L de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  ( $\text{NaAc}$ ), calcular:

- La concentración de todas las especies presentes, si el  $K_a_{(\text{HAc})} = 1.80 \times 10^{-5}$
- El pH de la solución resultante
- El grado de hidrólisis ( $\alpha_H$ ).



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



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



Inicio:  $0,1\text{mol/L}$  0 0

equilibrio:  $(0,1-X)\text{mol/L}$  X X

$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = K_w = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0,1 - X}$$

a)

$$X = [\text{HAc}] = [\text{OH}^-] = 7,5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,1 - 7,5 \times 10^{-6} \text{ M} = 1,3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

b)

$$\text{pH} = [\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 1 \times 10^{-14} = 1,3 \times 10^{-9}$$

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

c)

$\langle \text{H} = 0,1 \text{ mol} \rightarrow 100\%$

$7,5 \times 10^{-6} \rightarrow \alpha \text{H}$

$\langle \text{H} = 7,5 \times 10^{-3}$

**Tarea: ¿Cuál es el pH y el porcentaje de hidrólisis de una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.100 mol/L?  $K_b(\text{NH}_3)=1.80 \times 10^{-5}$**

**Respuesta:**

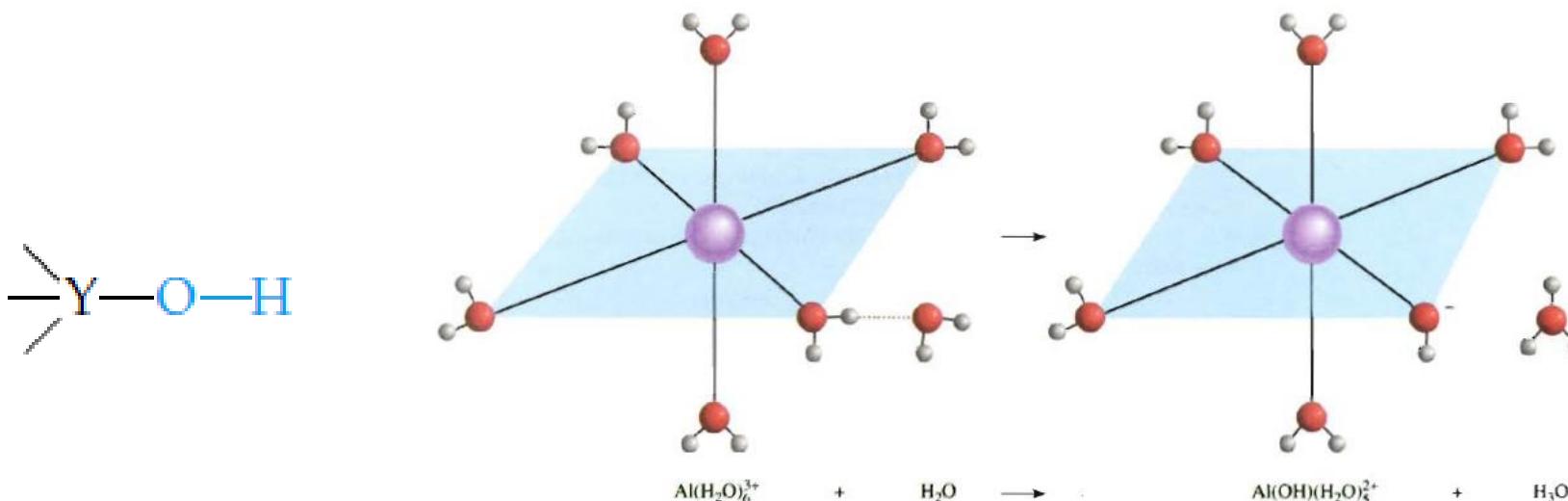
**pH=5.12 ; % hidrólisis= 0.0075%**

## 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 ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$  y el  $\text{Be}^{+2}$ ) y las sales conjugadas de ácidos fuertes también producen disoluciones ácidas.

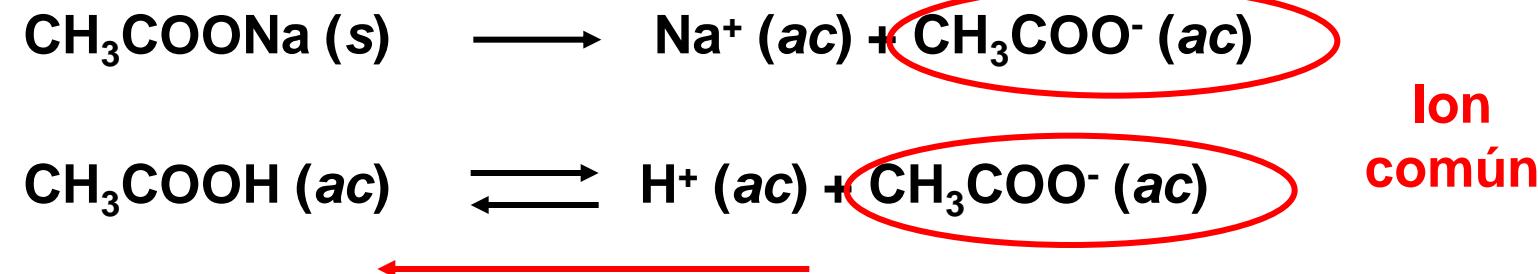


Propiedades ácido – base de las sales			
Tipo de sal	Ejemplos	Iones que se hidrolizan	pH de la disolución
Catión de una base fuerte; anión de un ácido fuerte	NaCl, KI, KNO <sub>3</sub>	Ninguno	=7
Catión de una base fuerte; anión de un ácido débil	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na, KNO <sub>2</sub>	Anión	>7
Catión de una base débil; anión de un ácido fuerte	NH <sub>4</sub> Cl, 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 ~7 Ka~Kb >7 Ka>Kb
Cationes pequeños con alta carga y anión de ácido fuerte	AlCl <sub>3</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Catión hidratado	<7

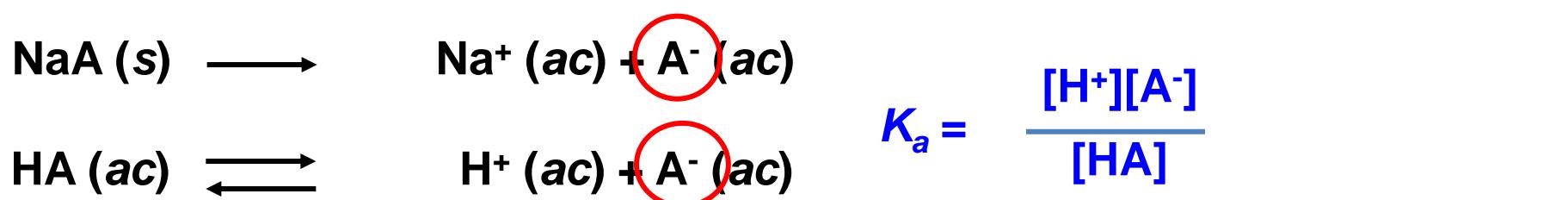
El **efecto del ion común** es el desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion común con la sustancia disuelta.

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

Considere la mezcla de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (electrólito fuerte) y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido débil).



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



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

Ecuación de  
Henderson-Hasselbalch

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

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

¿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!  $K_a = 1.7 \times 10^{-4}$

	HCOOH (ac)	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup> (ac) + HCOO <sup>-</sup> (ac)
Inicial (M)	0.30		0.00 0.52
Cambio (M)	-x		+x +x
Equilibrio (M)	0.30 - x		x 0.52 + x

Efecto del ion común

$$0.30 - x \approx 0.30$$

$$0.52 + x \approx 0.52$$

$$\text{HCOOH } pK_a = 3.77$$

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

$$\text{pH} = 3.77 + \log \frac{[0.52]}{[0.30]} = 4.01$$

Una *disolución amortiguadora* es una disolución de:

1. Un ácido débil o una base débil
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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{CH}_3\text{COONa}$

---

Adicionar ácido fuerte



Adicionar base fuerte



¿Cuál de los sistemas siguientes son amortiguadores?

(a) KF/HF; (b) KBr/HBr; (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$

(a) KF es un ácido débil y  $\text{F}^-$  es una base conjugada  
disolución amortiguadora

(b) HBr es un ácido fuerte  
disolución no amortiguadora

(c)  $\text{CO}_3^{2-}$  es una base débil y  $\text{HCO}_3^-$  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)	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup> (ac) + HCOO <sup>-</sup> (ac)
<b>Inicial (M)</b>	<b>0.30</b>		<b>0.00</b>
<b>Cambio (M)</b>	<b>-x</b>		<b>+x</b>
<b>Equilibrio (M)</b>	<b>0.30 - x</b>		<b>x</b>
<b><math>K_a = 1.7 \times 10^{-4}</math></b>			<b><math>0.52 + x</math></b>

**Efecto del ion común**

$$0.30 - x \approx 0.30$$

$$0.52 + x \approx 0.52$$

$$\text{HCOOH } pK_a = 3.77$$

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

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



- a) Determinar el pH de una disolución que contiene 0.500 mol/L de HClO y 0.350 mol/L de NaClO (Ka:  $3.00 \times 10^{-8}$ ):
- b) Determinar el pH de 1.00 L de la disolución anterior luego de agregar 0.150 moles de NaOH

Ka HClO:  $3.00 \times 10^{-8}$

Calcule el pH del sistema amortiguador **0.30 mol/L NH<sub>3</sub>/0.36 mol/L NH<sub>4</sub>Cl**. ¿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?**



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{p}K_a = 9.25$$

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

principio (moles)	0.029	0.001	0.024
-------------------	-------	-------	-------



fin (moles)	0.028	0.0	0.025
-------------	-------	-----	-------

$$\text{volumen final} = 80.0 \text{ mL} + 20.0 \text{ mL} = 100 \text{ mL}$$

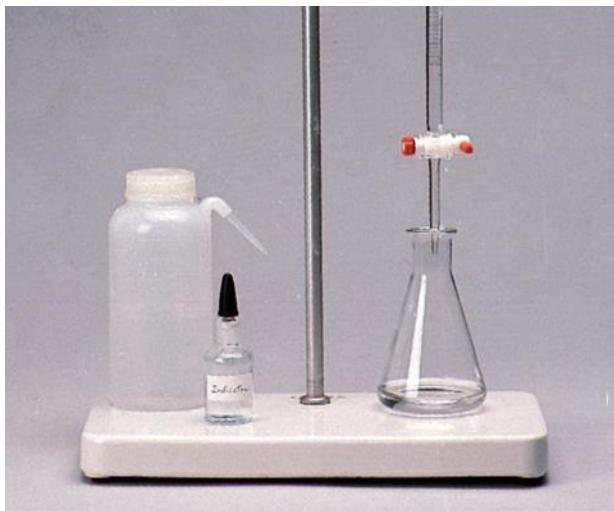
$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0.028}{0.10} \quad [\text{NH}_3] = \frac{0.025}{0.10}$$

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

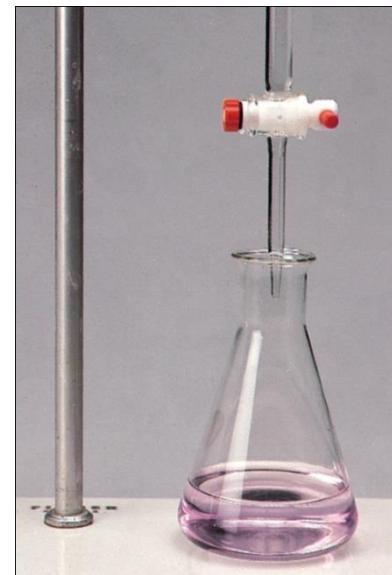
En una **TITULACIÓN** una disolución de concentración exactamente conocida se agrega gradualmente adicionando a otra disolución de concentración desconocida hasta que la reacción química entre las dos disoluciones está completa.

**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**



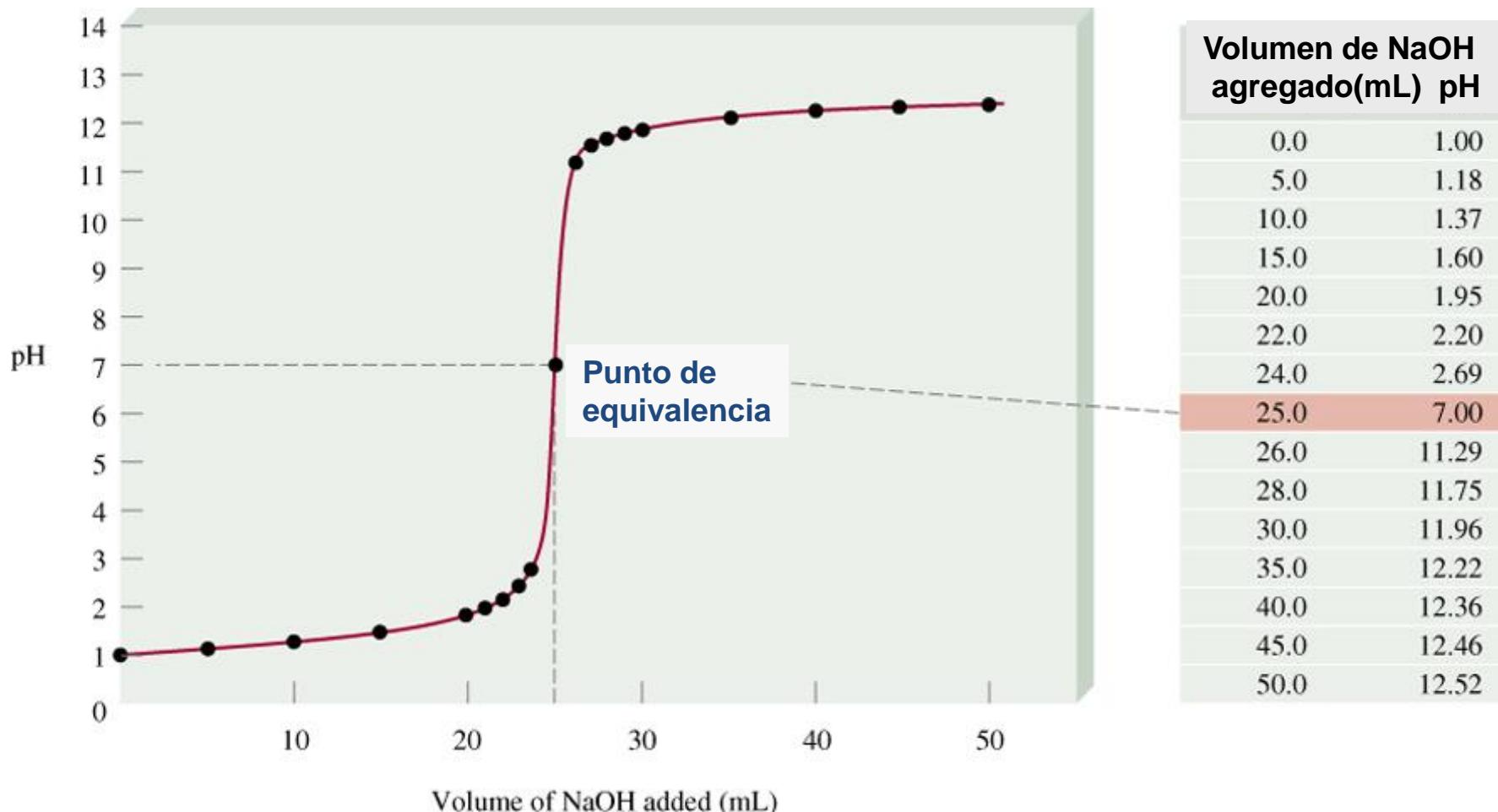
## Ciertos compuestos cambian de color dependiendo la acidez de la disolución

	Intervalo de pH del cambio de color							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Violeta de metilo	Amarillo		Violeta					
Azul de timol		Rojo		Amarillo	Amarillo		Azul	
Naranja de metilo			Rojo		Amarillo			
Rojo de metilo				Rojo		Amarillo		
Azul de bromotimol					Amarillo		Azul	
Fenolftaleína					Incoloro		Rosa	
Amarillo de alizarina R						Amarillo		Rojo

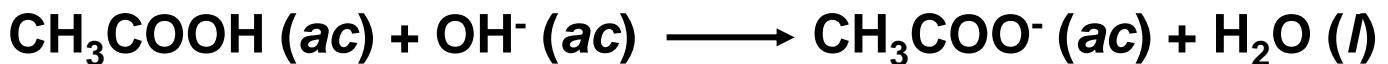
## Titulación ácido fuerte- base fuerte



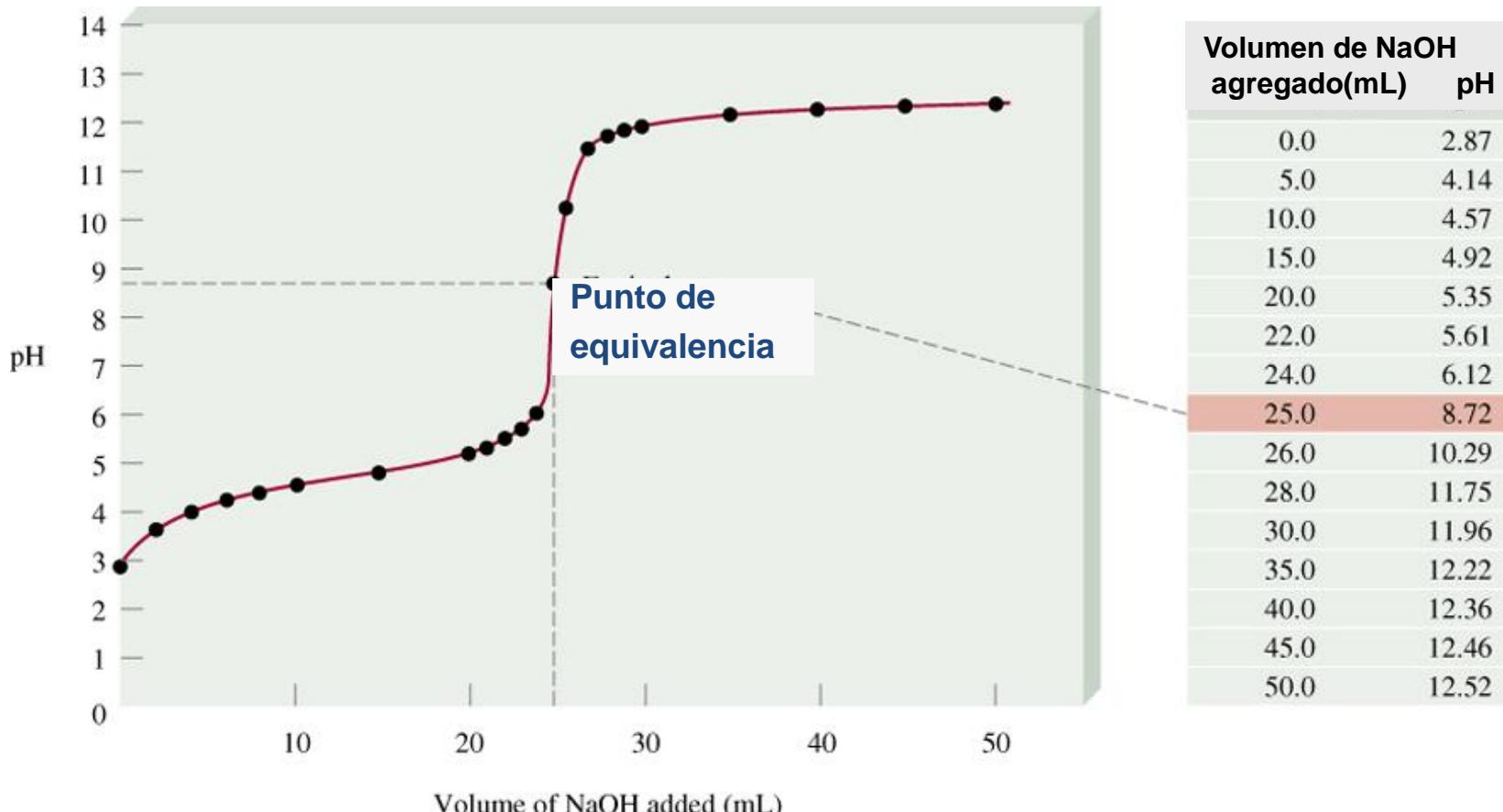
0.10 mol/L NaOH agrega a 25 mL de 0.10 mol/L HCl



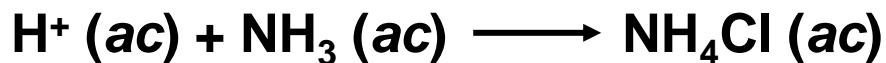
## Titulación ácido débil- base fuerte



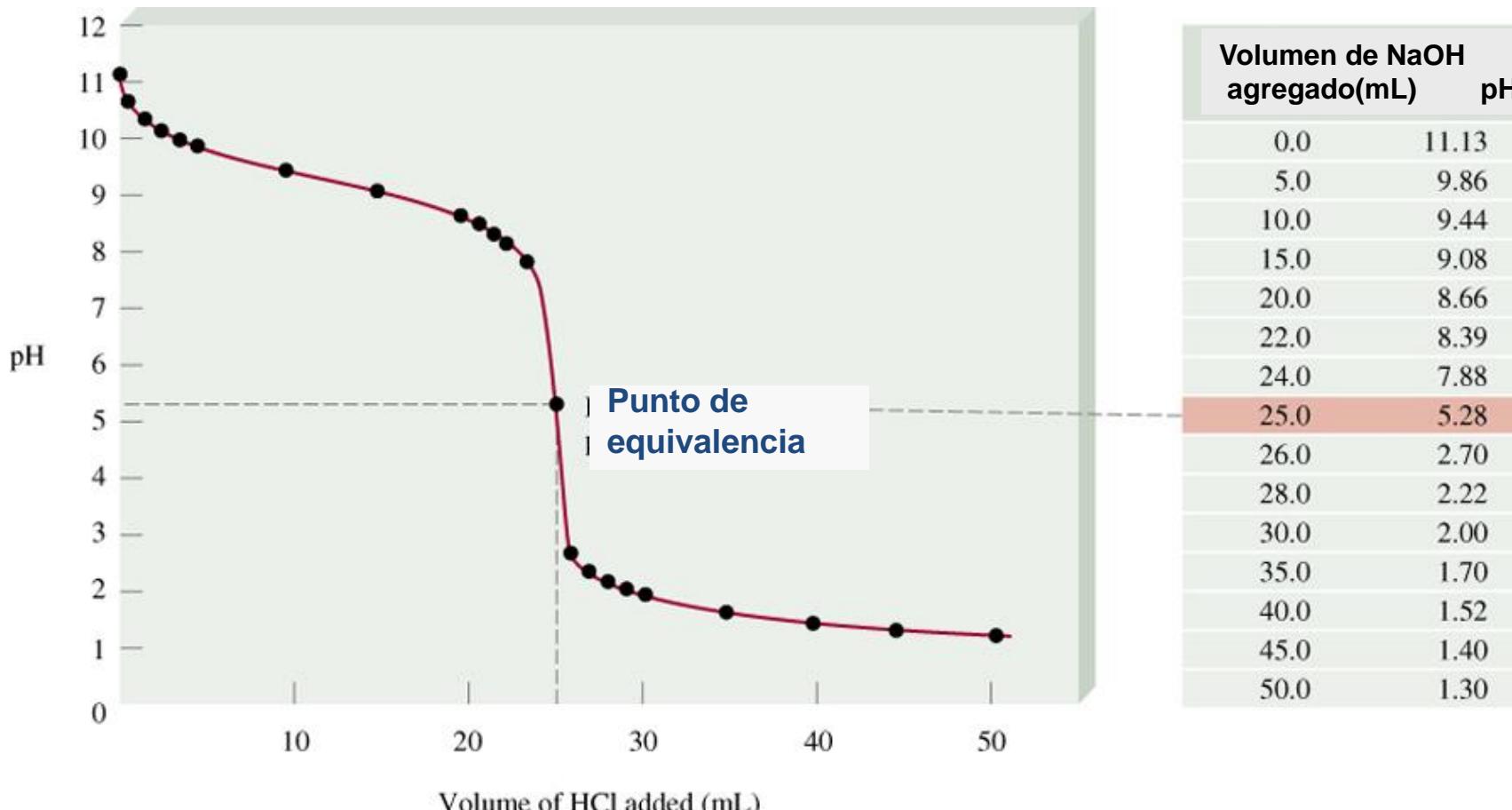
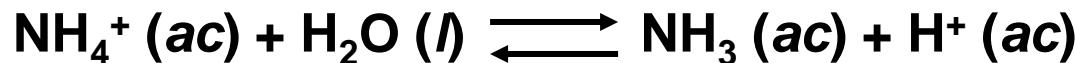
**En el punto de equivalencia ( $\text{pH} > 7$ ):**



## Titulación ácido fuerte-base débil



En el punto de equivalencia(pH < 7):



Exactamente 100 mL de 0.100 mol/L HNO<sub>2</sub> son valorados con una disolución de 0.100 mol/L NaOH. ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia?  $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$

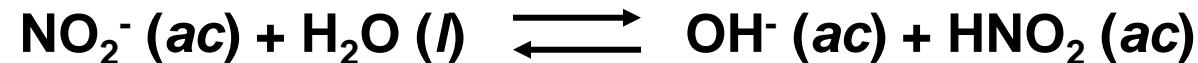
principio (moles) 0.01 0.01



fin (moles) 0.0 0.0 0.01

Volumen final = 200 mL

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{0.01}{0.200} = 0.05 \text{ M}$$



Inicial(mol/L)	0.05	0.00	0.00
Cambio(mol/L)	-x	+x	+x
Equilibrio(mol/L)	0.05 - x	x	x

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{x^2}{0.05-x} = 2.2 \times 10^{-11} \quad \text{pOH} = 5.98$$

$$0.05 - x \approx 0.05 \quad x = 1.05 \times 10^{-6} = [\text{OH}^-] \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.02$$

Determinar el pH en los siguientes puntos de la titulación:

- a) 10.0 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.2 mol/l y 0.0 mL de NaOH 0.4 mol/L
- b) 10.0 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.2 mol/l y 2.5 mL de NaOH 0.4 mol/L
- c) 10.0 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.2 mol/l y 4.0 mL de NaOH 0.4 mol/L
- d) 10.0 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.2 mol/l y 5.0 mL de NaOH 0.4 mol/L
- e) 10.0 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.2 mol/l y 7.0 mL de NaOH 0.4 mol/L

( $K_a: 1.80 \times 10^{-5}$ )

## Tarea

Se prepara una disolución amortiguadora disolviendo 20.0 g de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y 20.0 g de acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) en suficiente agua hasta obtener 2.00 Litros de disolución. ( $K_a: 1.8 \times 10^{-5}$ )

- a) Determinar el pH de la disolución
- b) Determinar el pH luego de agregar 0.05 moles de HCl

## Tarea

Determinar el pH de las siguientes disoluciones:

- a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.1 mol/L ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )
- b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.05 mol/L ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ )

## Tarea

Se tiene una disolución amortiguadora de acido láctico 0.75 mol/L ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ) y lactato de sodio 0.25 mol/L ( $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ), el  $K_a$  del ácido es  $1.4 \times 10^{-4}$ . Determinar el pH de la disolución cuando se añaden 0.05 moles de HCl a 1L de la disolución amortiguadora

## Tarea

Determinar el pH de las siguientes disoluciones:

- a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.1 mol/L ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )
- b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.05 mol/L ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ )

Se tiene una disolución amortiguadora de ácido láctico 0.75 mol/L ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ) y lactato de sodio 0.25 mol/L ( $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ), el  $K_a$  del ácido es  $1.4 \times 10^{-4}$ . Determinar el pH de la disolución cuando se añaden 0.05 moles de HCl a 1L de la disolución amortiguadora

Se prepara una disolución amortiguadora disolviendo 20.0 g de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y 20.0 g de acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) en suficiente agua hasta obtener 2.00 Litros de disolución. ( $K_a: 1.8 \times 10^{-5}$ )

- a) Determinar el pH de la disolución
- b) Determinar el pH luego de agregar 0.05 moles de HCl