

Equilibrios en Disolución

Tema 17

Cristina Díaz Oliva
Dpto Química Física Aplicada.

Equilibrios en Disolución

- Equilibrios Ácido–Base
 - El agua y la escala de pH
 - Fuerza de los ácidos y las bases
 - Propiedades ácido–base de las sales
 - Efecto del ion común
 - Disoluciones reguladoras
 - Reacciones de neutralización y curvas de valoración

Equilibrios en Disolución

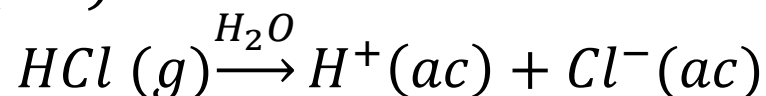
- Equilibrios de Solubilidad
 - Producto de solubilidad
 - Efecto del ion común
 - Precipitación fraccionada
- Equilibrios de Formación de Complejos

EQUILIBRIOS ÁCIDO–BASE

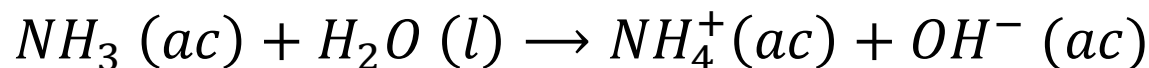
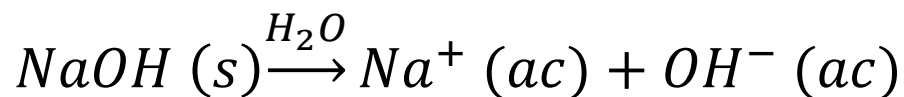
Equilibrios ácido-base

□ *Teoría de Arrhenius*

- Ácido: Sustancia que al disolverse en agua produce protones (H^+)



- Base: Sustancia que al disolverse en agua produce iones hidróxido (OH^-)

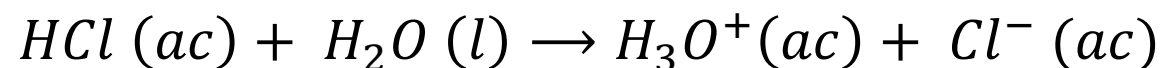


- Limitaciones: Definiciones específicas para el agua

Equilibrios ácido-base

□ *Teoría de Brønsted-Lowry*

- Ácido: Sustancia capaz de **donar** protones
- Base: Sustancia capaz de **aceptar** protones



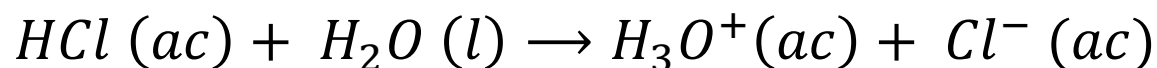
ácido

base

Equilibrios ácido-base

□ *Teoría de Brønsted-Lowry*

- Ácido: Sustancia capaz de **donar** protones
- Base: Sustancia capaz de **aceptar** protones



ácido

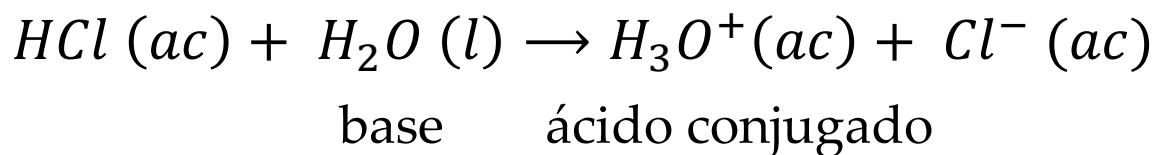
base conjugada

- Introduce el concepto par ácido-base conjugado:
 - Una sustancia solo puede actuar como ácido si hay una base que acepte sus protones

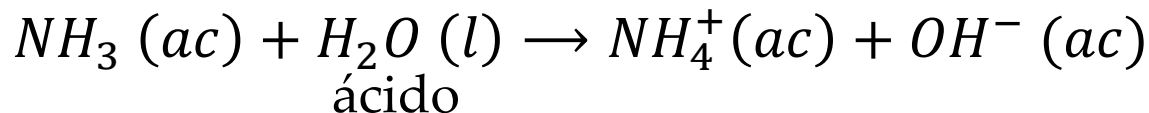
Equilibrios ácido-base

□ *Teoría de Brønsted-Lowry*

- Ácido: Sustancia capaz de **donar** protones
- Base: Sustancia capaz de **aceptar** protones



- Introduce el concepto par ácido-base conjugado
 - Una sustancia solo puede actuar como ácido si hay una base que acepte sus protones
 - Una sustancia puede ser anfiprótica: actuar como donante o aceptor de protones. Por ejemplo, el agua



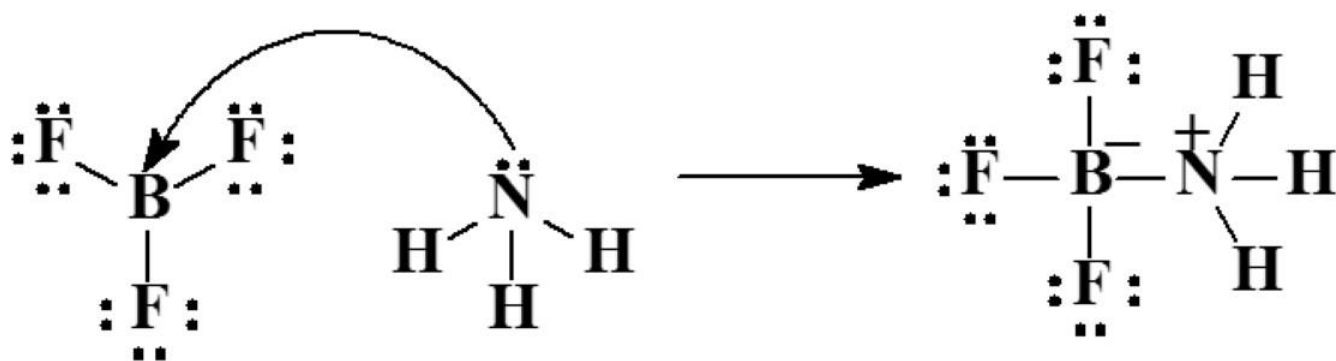
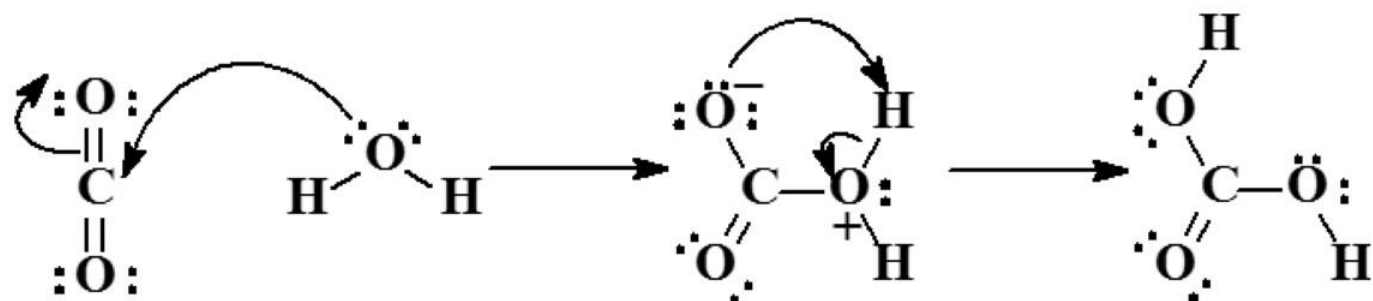
Equilibrios ácido-base

□ *Teoría de Lewis*

- Ácido: Sustancia capaz de **aceptar** un par de electrones
 - Base: Sustancia que puede **donar** un par de electrones
- ## □ Más amplia que la de Brønsted-Lowry.
- Extiende el concepto ácido-base a las reacciones de gases y sólidos
 - Implica formación de enlaces covalentes coordinados y aductos.

Equilibrios ácido-base

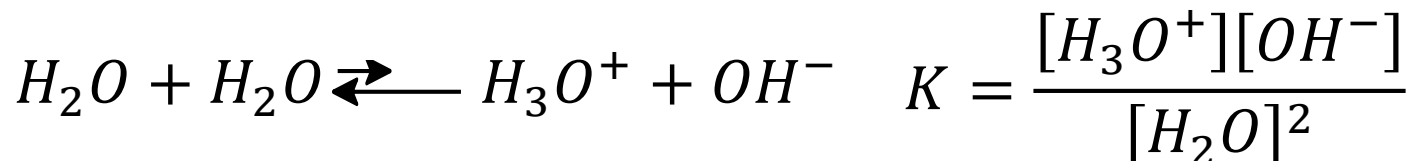
□ Teoría de Lewis



Equilibrios ácido-base

Ionización del agua

- Autoionización (o autoprotolisis): transferencia de protones entre sus moléculas:



- Solo una pequeña fracción de moléculas se ioniza ($[H_2O] = cte$)

$$K[H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

(producto iónico del agua)

Equilibrios ácido-base

Ionización del agua

- En agua pura a 25°C, $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

- K_w es una cte de equilibrio (depende de T)
 - A 60°C: $K_w = 9.6 \times 10^{-14}$
 - A 100°C: $K_w = 5.5 \times 10^{-13}$
 - La autoprotolisis es endotérmica
- Adición de un ácido: $\uparrow [H_3O^+]$ y $\downarrow [OH^-]$
- Adición de una base: $\uparrow [OH^-]$ y $\downarrow [H_3O^+]$

Equilibrios ácido-base

Ionización del agua. Escala de pH

- Para expresar la acidez o basicidad de una disolución

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$pOH = -\log [OH^-] \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$pK_w = -\log K_w$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

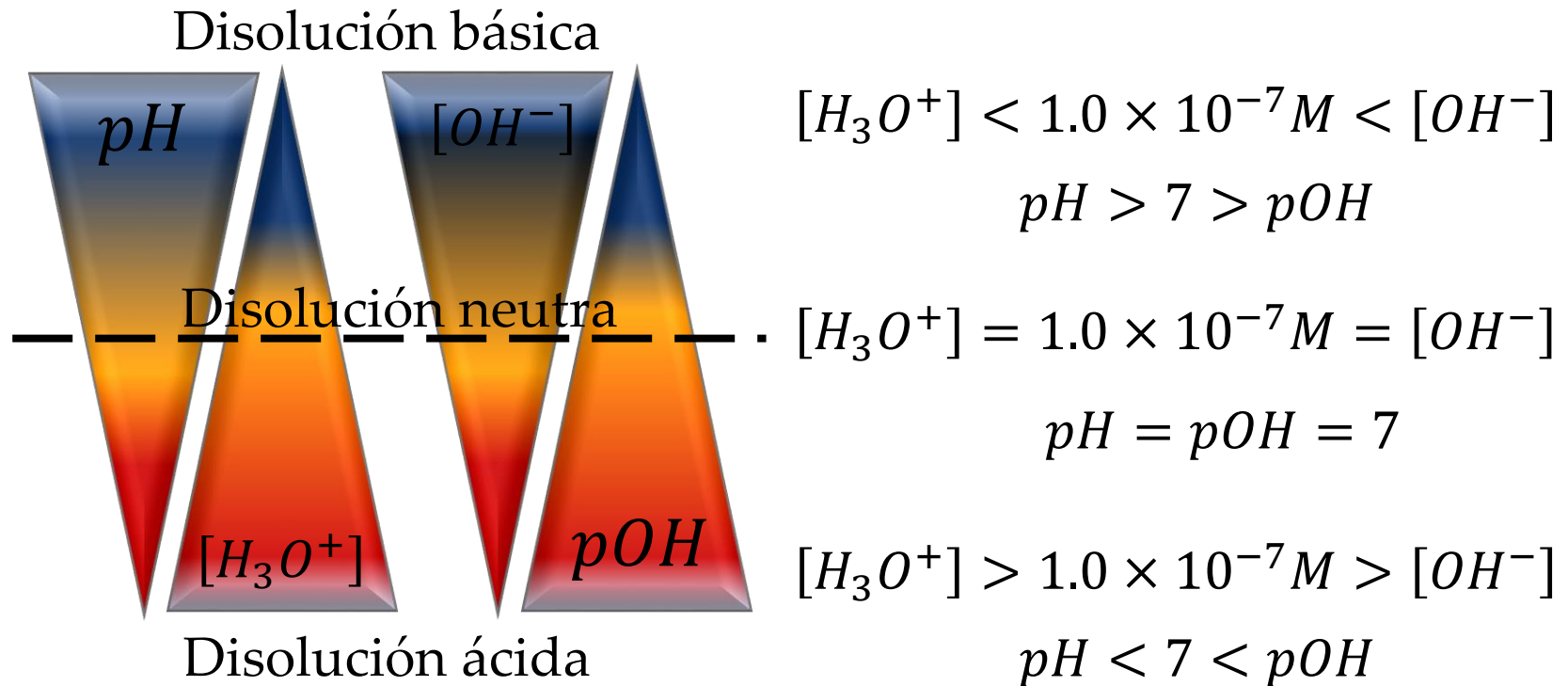
$$\log K_w = -\log ([H_3O^+][OH^-]) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

Equilibrios ácido-base

Ionización del agua. Escala de pH

- Para cualquier disolución acuosa, a 25°C, se cumple:



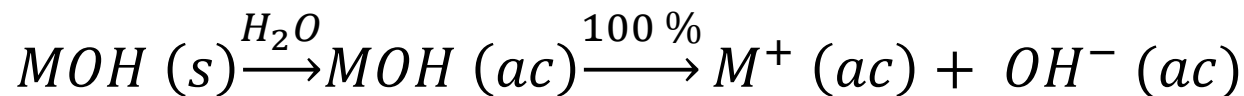
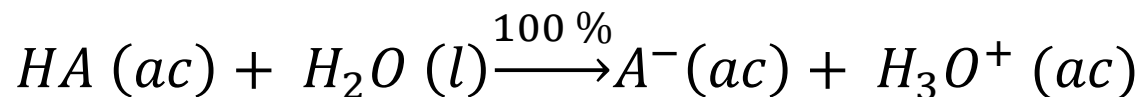
Equilibrios ácido-base

Fuerza de ácidos y bases

- Los ácidos/bases tienen distintas capacidades de donar/aceptar protones
 - Disoluciones de distintos ácidos/bases de igual concentración pueden tener distinto pH

Ácidos y Bases Fuertes

- Se ionizan completamente en agua



Equilibrios ácido-base

Fuerza de ácidos y bases

Ácidos y Bases Fuertes

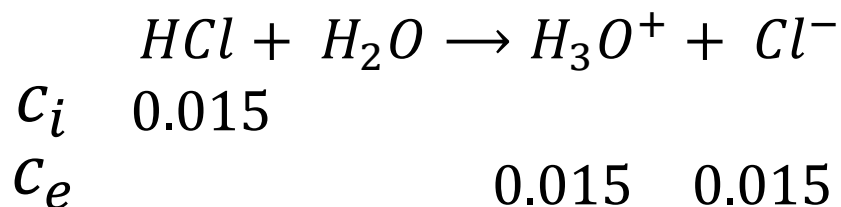
- La mayoría son:
 - Ácidos inorgánicos: HCl , HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4
 - Hidróxidos de metales alcalinos: $NaOH$, KOH
- Son la única fuente significativa de H_3O^+ / OH^- en disolución acuosa (salvo en disoluciones muy diluidas)

Equilibrios ácido-base

Fuerza de ácidos y bases

Ácidos y Bases Fuertes

- Ej.: Cálculo del pH de una disolución HCl 0.015 M



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.015 \text{ M}$$

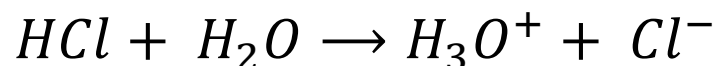
$$\text{pH} = -\log 0.015 = \mathbf{1.8} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 6.7 \times 10^{-13} \text{ M}$$

Equilibrios ácido-base

Fuerza de ácidos y bases

Ácidos y Bases Fuertes

- Ej.: Cálculo del pH de una disolución HCl $1.0 \times 10^{-8} M$
- Se trata de una disolución muy diluida



$$C_i \quad 1.0 \times 10^{-8}$$

$$C_e \quad \quad \quad 1.0 \times 10^{-8} \quad 1.0 \times 10^{-8}$$

$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-8} M \quad pH \neq 8 \quad (\text{básico ??})$$

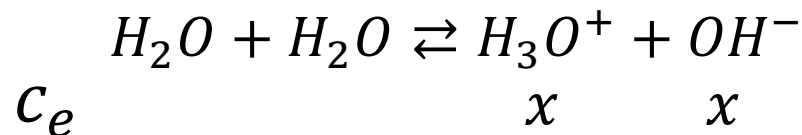
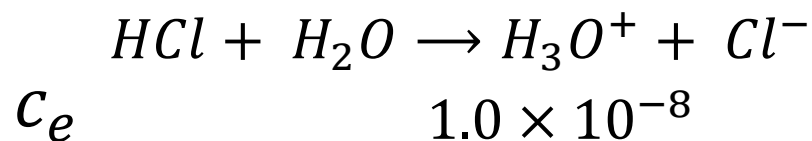
- Hay dos fuentes de iones H_3O^+

Equilibrios ácido-base

Fuerza de ácidos y bases

Ácidos y Bases Fuertes

- Ej.: Cálculo del pH de una disolución HCl $1.0 \times 10^{-8} M$



$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (x + 10^{-8})x$$

$$x = 9.5 \times 10^{-8} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.05 \times 10^{-7} M \quad \text{pH} = \mathbf{6.98}$$

Equilibrios ácido-base

Fuerza de ácidos y bases

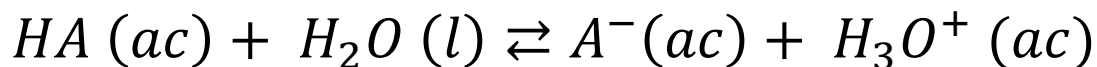
Ácidos y Bases Débiles

- Son la mayoría de los existentes en la naturaleza.
- Se ionizan de forma limitada (están parcialmente disociados)
- Los ácidos y sus bases conjugadas están en equilibrio en disolución
- Su fuerza se expresa mediante la constante de equilibrio

Equilibrios ácido-base

Fuerza de ácidos y bases

Ácidos y Bases Débiles



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

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

(constante de acidez
o constante de ionización) $pK_a = -\log K_a$



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

(constante de basicidad)

$$pK_b = -\log K_b$$

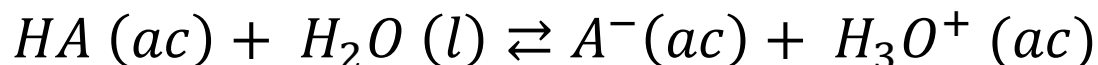
↑ fuerza: ↑ K y ↓ pK

Equilibrios ácido-base

Ácidos y Bases Débiles. Grado de Ionización

- Otra forma de expresar la fuerza de un ácido o base

$$\alpha = \frac{[\text{ácido (base) ionizado}]_{\text{equilibrio}}}{[\text{ácido (base)}]_{\text{inicial}}} \times 100$$



$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_{\text{inicial}}} \times 100 = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_{\text{inicial}}} \times 100$$

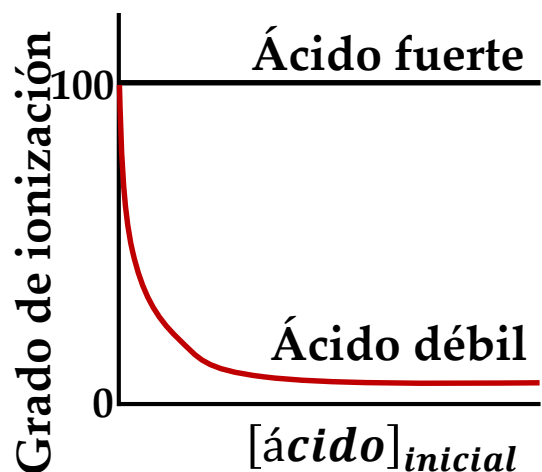


$$\alpha = \frac{[BH^+]}{[B]_{\text{inicial}}} \times 100 = \frac{[OH^-]}{[B]_{\text{inicial}}} \times 100$$

Equilibrios ácido-base

Ácidos y Bases Débiles. Grado de Ionización

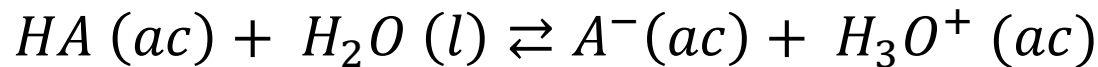
- Cuánto más fuerte es un/a ácido/base mayor es su porcentaje de ionización
- α depende de la concentración inicial.
 - A mayor dilución, mayor es el grado de ionización



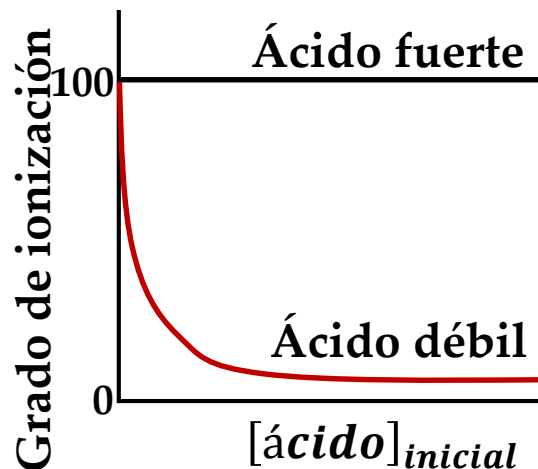
- A concentraciones muy bajas todos los ácidos/bases (fuertes y débiles) están casi completamente ionizados

Equilibrios ácido-base

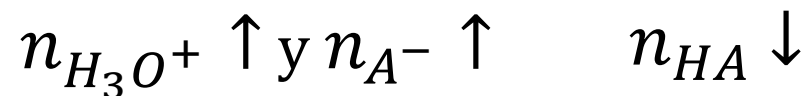
Ácidos y Bases Débiles. Grado de Ionización



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{\frac{n_{H_3O^+}}{V} \frac{n_{A^-}}{V}}{\frac{n_{HA}}{V}} = \frac{n_{H_3O^+} n_{A^-}}{n_{HA}} \frac{1}{V}$$



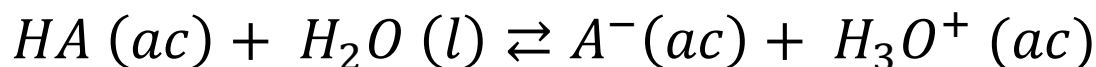
- Al aumentar la dilución: $V \uparrow$ y $1/V \downarrow$.
- Para que K_a se mantenga cte, debe aumentar $\frac{n_{H_3O^+} n_{A^-}}{n_{HA}}$



Equilibrios ácido-base

Ácidos y Bases Débiles. Grado de Ionización

- Si $\frac{[\text{ácido}]_i}{K_a} > 100$ es posible suponer que $[\text{ácido}]_e = [\text{ácido}]_i$



$$c_i \quad [HA]_i$$

$$c_e \quad [HA]_i - x \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_a = \frac{x x}{[HA]_i - x} \approx \frac{x^2}{[HA]_i} \qquad x = \sqrt{K_a [HA]_i}$$

$$\alpha = \frac{x}{[HA]_i} \times 100 = \sqrt{\frac{K_a}{[HA]_i}} \times 100$$

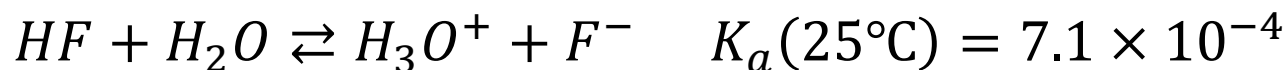
- Aproximación válida si

$$\frac{[\text{ácido}]_i}{K_a} > 100$$

Equilibrios ácido-base

Cálculo del pH de una disolución de ácido débil

- Ej.: Calcular el pH de una disolución de HF **0.50 M**



$$C_i \quad 0.50$$

cambio	$-x$		$+x$	$+x$	$\frac{[HF]_i}{K_a} = \frac{0.50}{7.1 \times 10^{-4}} = 704 > 100$
C_e	$0.50 - x$		x	x	

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0.5 - x} = 7.1 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0.5} \quad x = [H_3O^+] = 1.88 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$pH = 1.72$

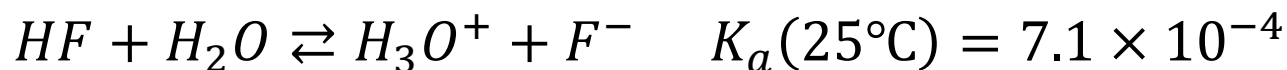
$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[HF]_i} = \frac{1.88 \times 10^{-2}}{0.5} \times 100 = 3.8\% < 5\%$$

aproximación válida

Equilibrios ácido-base

Cálculo del pH de una disolución de ácido débil

- Ej.: Calcular el pH de una disolución de HF **0.010 M**



$$C_i \quad 0.010$$

$$\begin{array}{l} \text{cambio} \quad -x \qquad \qquad \qquad +x \quad +x \\ C_e \quad 0.010 - x \qquad \qquad \quad x \quad x \end{array} \quad \frac{[HF]_i}{K_a} = \frac{0.010}{7.1 \times 10^{-4}} = 14 < 100$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0.01 - x} = 7.1 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0.010} \quad x = [H_3O^+] = 2.66 \times 10^{-3} \text{ M} \\ pH = 2,57$$

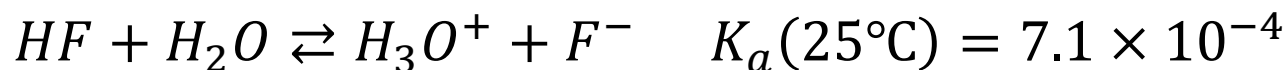
$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[HF]_i} = \frac{2.66 \times 10^{-3}}{0.010} \times 100 = 27\% > 5\%$$

**aproximación
no válida**

Equilibrios ácido-base

Cálculo del pH de una disolución de ácido débil

- Ej.: Calcular el pH de una disolución de HF **0.010 M**



$$C_i \quad 0.010$$

cambio $-x$ $+x$ $+x$

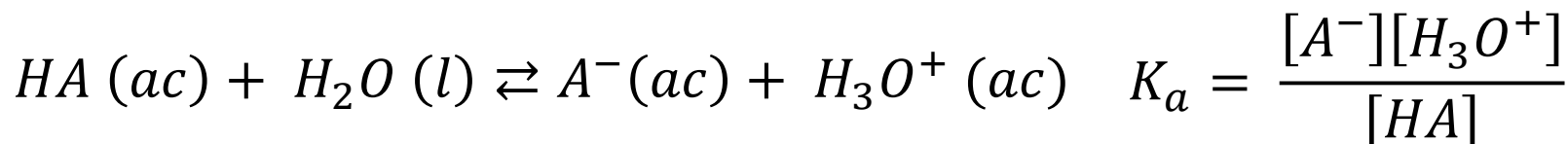
$$C_e \quad 0.010 - x \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

Hay que resolver la ecuación
$$K_a = \frac{x \cdot x}{0.01 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

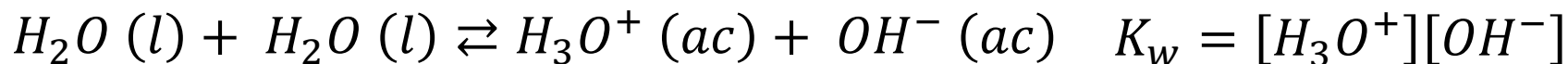
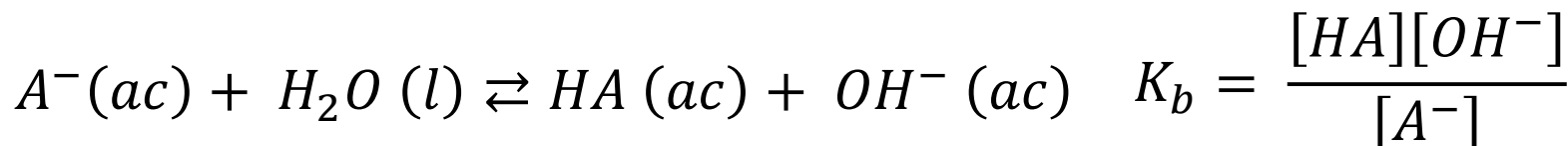
$$x = [H_3O^+] = 2.33 \times 10^{-3} M \quad pH = \mathbf{2.63} \quad [HF]_e = 0.0077 M$$
$$\alpha = \mathbf{23\%}$$

Equilibrios ácido-base

Relación $K_a - K_b$



+



$$K_a \times K_b = \frac{\cancel{[A^-]}[H_3O^+]}{\cancel{[HA]}} \frac{\cancel{[HA]}[OH^-]}{\cancel{[A^-]}} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$K_a \times K_b = K_w$$

$$\log(K_a \times K_b) = -\log K_a - \log K_b = -\log K_w$$

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

Equilibrios ácido-base

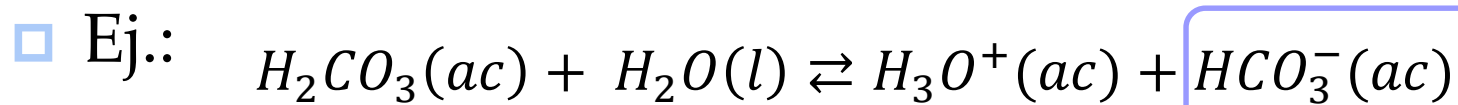
Ácidos y bases polipróticos

- Ácido poliprótico: puede donar más de un protón
 - Dipróticos: H_2SO_4 , H_2CO_3 Triprótico: H_3PO_4
- Base poliprótica: puede aceptar más de un protón
 - Diprótica: CO_3^{2-} Triprótica: PO_4^{3-}
- Se ionizan por etapas: pierden/aceptan un protón cada vez
 - Cada etapa se caracteriza por su constante de ionización
 - K_{a_1} , K_{a_2} , K_{a_3}

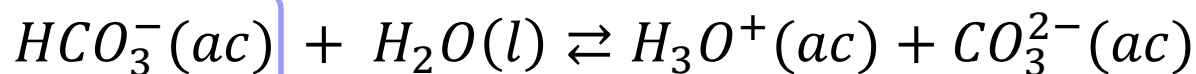
Equilibrios ácido-base

Ácidos y bases polipróticos

base conjugada



$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 1.5 \times 10^{-4}$$



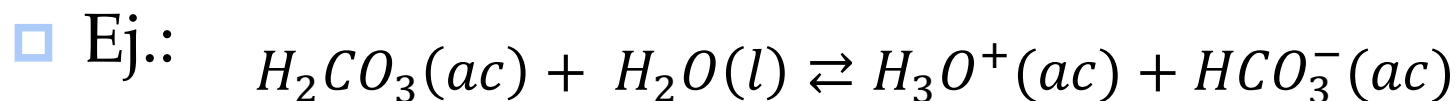
ácido

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

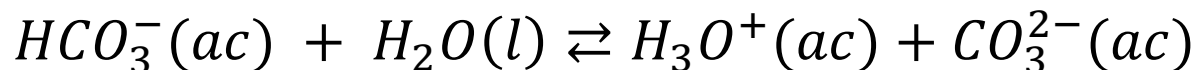
- Las especies intermedias son anfipróticas

Equilibrios ácido-base

Ácidos y bases polipróticos



$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 1.5 \times 10^{-4}$$



$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

- Las especies intermedias son anfipróticas
- $K_{a_1} \gg K_{a_2} \gg K_{a_3} \gg \dots$ (el ácido que se disocia en cada etapa sucesiva es progresivamente más débil)

Equilibrios ácido-base

Ácidos y bases polipróticos

- Si el ácido es débil en la 1ª ionización:

$$[\text{anión}]_{1^{\text{a}} \text{ ionización}} \ll [\text{ácido}]_{\text{inicial}}$$

$$[H_3O^+]_{2^{\text{a}} \text{ ionización}} \text{ despreciable}$$

- El pH lo determina la K_{a_1} (se considera como un ácido monoprótico débil)

- Ej.: *Para una disolución de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) 0.50 M*

$$K_{a_1} = 5.9 \times 10^{-2} \quad K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5}$$

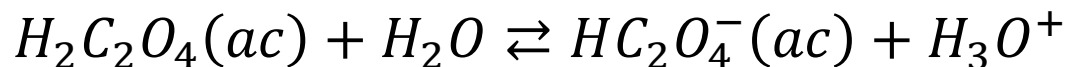
- Calculamos el pH y la concentración de todas las especies en el equilibrio

Equilibrios ácido-base

Ácidos y bases polipróticos

□ 1ª ionización:

$$K_{a_1} = 5.9 \times 10^{-2}$$



$$C_i \quad 0.50$$

$$C_e \quad 0.50 - x \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$\frac{[\text{ácido}]_i}{K_a} = \frac{0.50}{5.9 \times 10^{-2}} = 8.5 < 100 \text{ (aproximación no válida)}$$

$$K_{a_1} = 5.9 \times 10^{-2} = \frac{[HC_2O_4^-][H_3O^+]}{[H_2C_2O_4]} = \frac{x \cdot x}{0.5 - x}$$

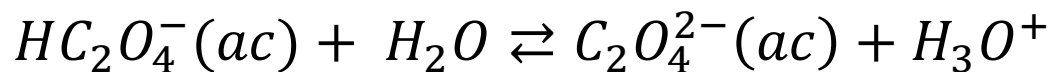
$$x = [H_3O^+] = [HC_2O_4^-] = 0.14 \text{ M} \quad \left(\alpha = \frac{0.14}{0.5} \times 100 = 28\% \right)$$

Equilibrios ácido-base

Ácidos y bases polipróticos

□ 2ª ionización:

$$K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5}$$



$$C_i \quad 0.14 \qquad \qquad \qquad 0.14$$

$$C_e \quad 0.14 - y \qquad \qquad \qquad y \qquad \qquad y$$

$$\frac{[\text{ácido}]_i}{K_a} = \frac{0.14}{6.4 \times 10^{-5}} = 2187 > 100 \text{ (aproximación válida)}$$

$$K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5} = \frac{[C_2O_4^{2-}][H_3O^+]}{[HC_2O_4^-]} = \frac{y(0.14 + y)}{0.14 - y}$$

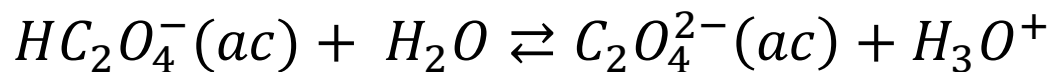
■ Suponemos que $y \ll 0.14 M$

Equilibrios ácido-base

Ácidos y bases polipróticos

□ 2ª ionización:

$$K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5}$$



$$C_i \quad 0.14 \qquad \qquad \qquad 0.14$$

$$C_e \quad 0.14 - y \qquad \qquad y \qquad \qquad y$$

$$K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5} = \frac{[C_2O_4^{2-}][H_3O^+]}{[HC_2O_4^-]} = \frac{(0.14 + y)y}{0.14 - y} \cong \frac{0.14y}{0.14}$$

$$\frac{0.14y}{0.14} = y = K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5} M = [H_3O^+] = [C_2O_4^{2-}]$$

$$\alpha = \frac{6.4 \times 10^{-5}}{0.14} \times 100 = 0.05\%$$

Equilibrios ácido-base

Ácidos y bases polipróticos

□ 1ª ionización:

$$[H_3O^+] = [HC_2O_4^-] = 0.14 M$$

□ 2ª ionización:

$$[H_3O^+] = [C_2O_4^{2-}] = 6.4 \times 10^{-5} M$$

$([H_3O^+])_{1ª \text{ ionización}} \gg ([H_3O^+])_{2ª \text{ ionización}}$ (no es significativa)

■ Acidez condicionada por la 1ª ionización

$$[H_3O^+] = 0.14 M = [HC_2O_4^-] \quad pH = 0.85$$

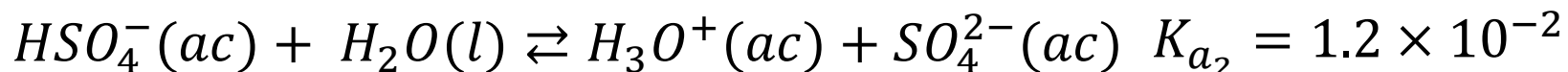
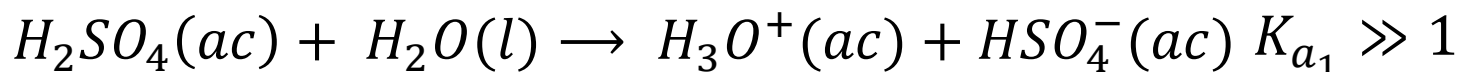
$$[H_2C_2O_4] = 0.50 - 0.14 = 0.36 M$$

$$[C_2O_4^{2-}] = 6.4 \times 10^{-5} M$$

Equilibrios ácido-base

Ácidos y bases polipróticos. Excepción: H_2SO_4

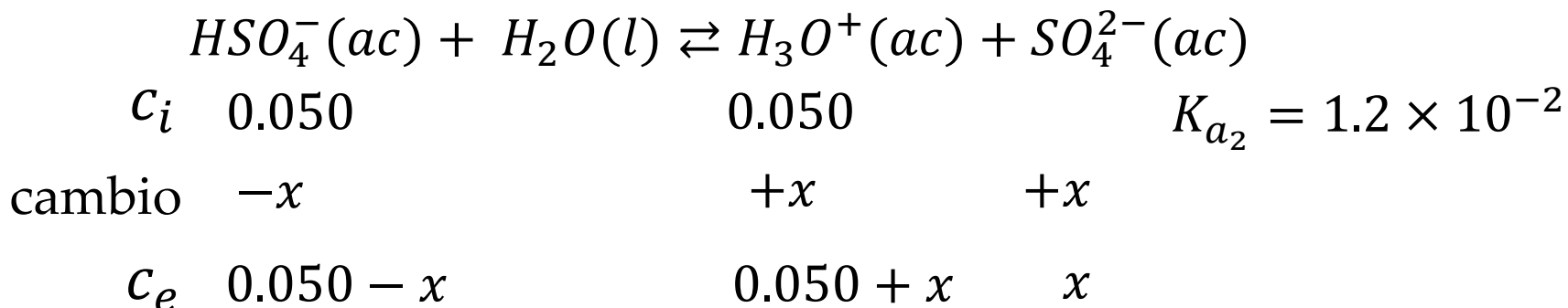
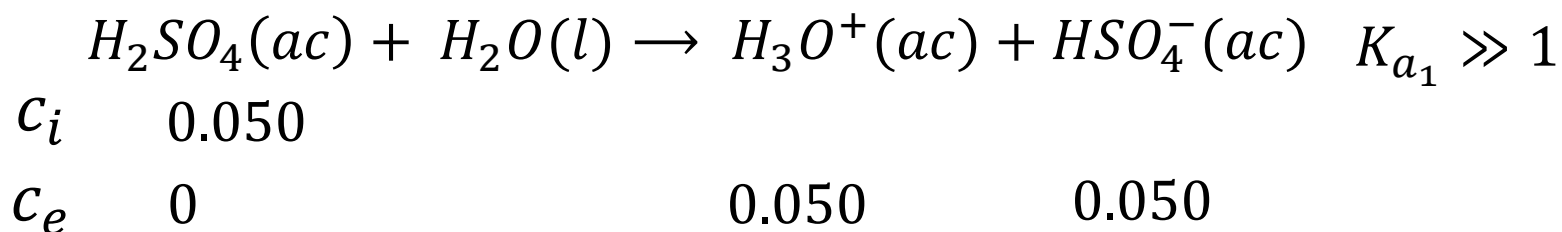
- Se comporta como un ácido fuerte en su primera ionización
- La segunda desprotonación contribuye levemente a la molaridad de H_3O^+
- El pH global será ligeramente menor que el debido a la primera desprotonación



Equilibrios ácido-base

Ácidos y bases polipróticos. Excepción: H_2SO_4

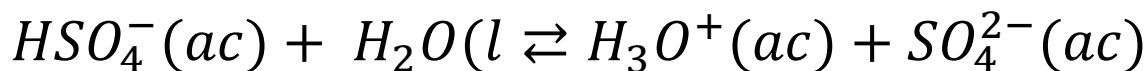
□ Ej.: Cálculo del pH de una disolución de H_2SO_4 0.050 M



Equilibrios ácido-base

Ácidos y bases polipróticos. Excepción: H_2SO_4

□ Ej.: Cálculo del pH de una disolución de H_2SO_4 0.050 M



$$C_i \quad 0.050 \qquad 0.050 \qquad K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-2}$$

$$\text{cambio} \quad -x \qquad +x \qquad +x$$

$$C_e \quad 0.050 - x \qquad 0.050 + x \qquad x$$

$$K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{(0.050 + x)x}{(0.050 - x)} \qquad x^2 + 0.062x - 6 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = 8.5 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = (0.050 + 8.5 \times 10^{-3})M \quad \boxed{pH = 1.23}$$

■ Teniendo en cuenta solo la primera ionización $\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = 0.050 M \\ pH = 1.30 \end{array} \right.$

Equilibrios ácido-base

Propiedades ácido-base de las sales

□ Sales:

- Electrolitos fuertes, se disocian completamente en agua formando iones.
- Estos iones pueden reaccionar con el agua, generando un ácido o base débiles (que alteran el pH de la disolución)
- Esta reacción es la **hidrólisis de la sal**

Equilibrios ácido-base

Propiedades ácido-base de las sales

□ Sales de *ácido fuerte y base fuerte*:

- No se hidrolizan
- Disolución $pH = 7$
- Cationes de bases fuertes: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
- Aniones de ácidos fuertes: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-

Equilibrios ácido-base

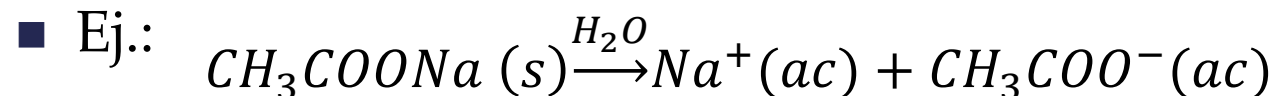
Propiedades ácido-base de las sales

- Sales de *ácido débil* y *base fuerte*:
 - Se hidrolizan
 - Disolución $pH > 7$ (básica)
 - Anión actúa como base
- Sales de *ácido fuerte* y *base débil*:
 - Se hidrolizan
 - Disolución $pH < 7$ (ácida)
 - Cation actúa como ácido

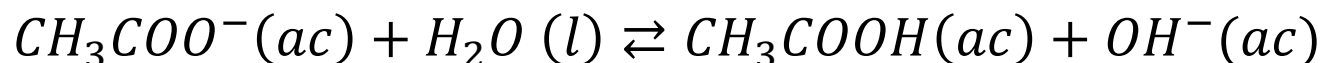
Equilibrios ácido-base

Propiedades ácido-base de las sales

□ Sales de *ácido débil* y *base fuerte*:



- CH_3COO^- : base conjugada del ácido débil CH_3COOH . Se hidroliza



- La constante de la reacción de hidrólisis
- $$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$
- El porcentaje de hidrólisis

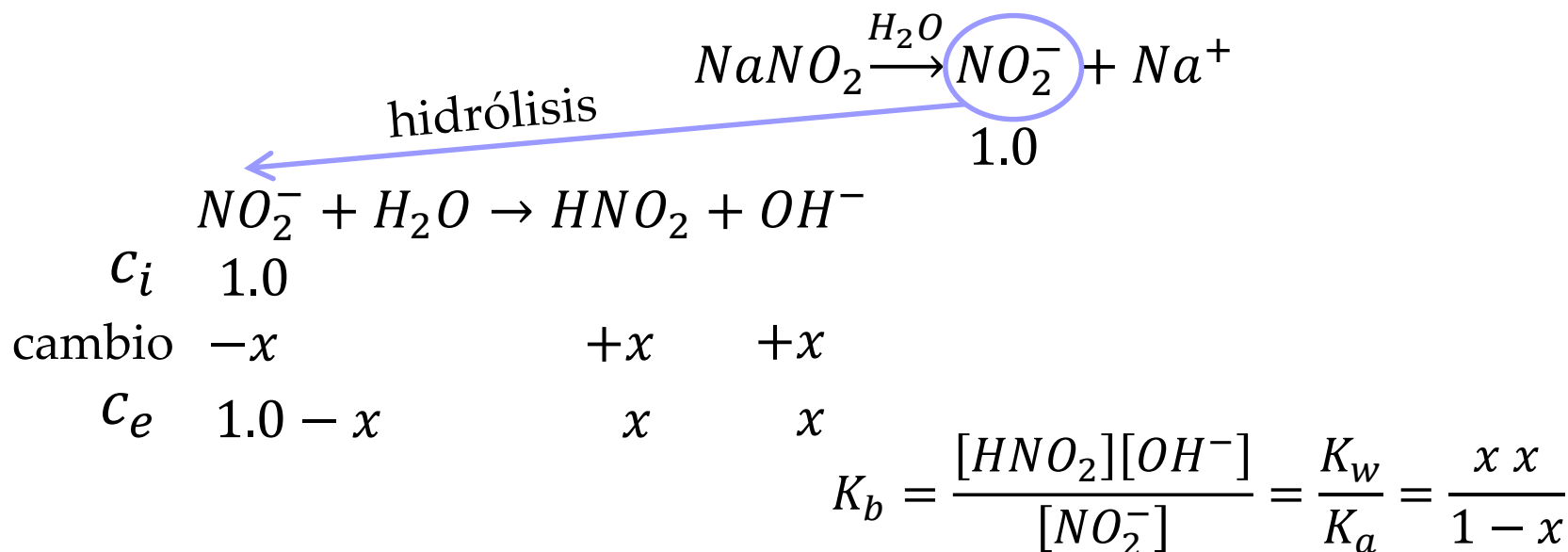
$$\% \text{ hidrólisis} = \frac{[CH_3COO^-]_{hidroliz}}{[CH_3COO^-]_i} \times 100 = \frac{[OH^-]_e}{[CH_3COO^-]_i} \times 100$$

Equilibrios ácido-base

Propiedades ácido-base de las sales

□ Sales de ácido débil y base fuerte:

- Ejercicio: Calcular el pH de una disolución 1.0 M de nitrito sódico, NaNO_2 , sabiendo que $K_a(\text{HNO}_2) = 4.6 \times 10^{-4}$



Equilibrios ácido-base

Propiedades ácido-base de las sales

□ Sales de *ácido débil* y *base fuerte*:

- *Ejercicio: Calcular el pH de una disolución 1.0 M de nitrito sódico, NaNO_2 , sabiendo que $K_a(\text{HNO}_2) = 4.6 \times 10^{-4}$*

$$K_b = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x x}{1 - x} \quad \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.6 \times 10^{-4}} = \frac{x^2}{1 - x} \cong x^2$$

$$x = [\text{OH}^-] = 4.66 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$p\text{OH} = 5.33 \quad \alpha = \frac{4.66 \times 10^{-6}}{1} \times 100 = 0.00047\%$$

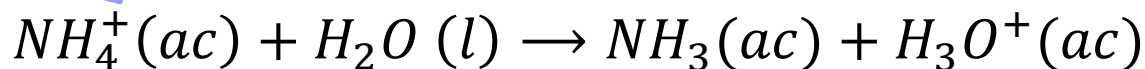
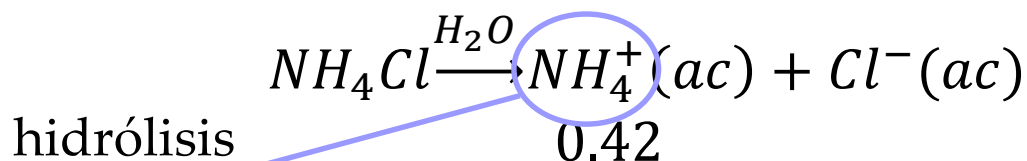
$$\boxed{p\text{H} = 8.67}$$

Equilibrios ácido-base

Propiedades ácido-base de las sales

□ Sales de *ácido fuerte* y *base débil*:

- *Ejercicio: Calcular el pH de una disolución 0.42 M de NH_4Cl , sabiendo que $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$*



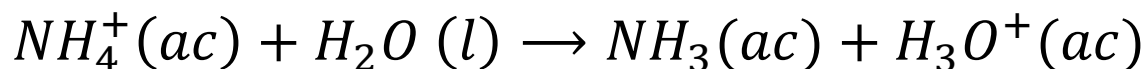
C_i	0.42		
cambio	$-x$	$+x$	$+x$
C_e	$0.42 - x$	x	x

Equilibrios ácido-base

Propiedades ácido-base de las sales

□ Sales de *ácido fuerte* y *base débil*:

- *Ejercicio: Calcular el pH de una disolución 0.42 M de NH_4Cl , sabiendo que $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$*



C_i	0.42		
cambio	$-x$	$+x$	$+x$
C_e	$0.42 - x$	x	x

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{x x}{0.42 - x} \approx \frac{x^2}{0.42}$$

$$x = [H_3O^+] = 1.53 \times 10^{-5} M \quad \alpha = \frac{1.53 \times 10^{-5}}{0.42} \times 100 = 0.0036\%$$

$$pH = 4.82$$

Equilibrios ácido-base

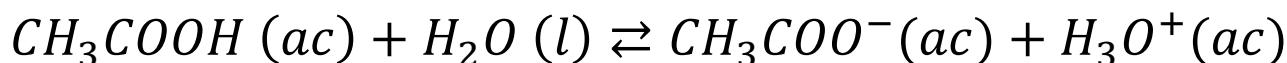
Propiedades ácido-base de las sales

- Sales de *ácido débil* y *base débil*:
 - Se hidrolizan
 - Cationes actúan como ácidos
 - Aniones actúan como bases
 - pH de la disolución dependerá de los valores relativos de K_a y K_b de los iones
 - $K_a < K_b$: Disolución básica (mayor % hidrólisis del anión)
 - $K_a > K_b$: Disolución ácida (mayor % hidrólisis del catión)
 - $K_a = K_b$: Disolución esencialmente neutra

Equilibrios ácido-base

Efecto del ion común

- *“Desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion común con la sustancia disuelta”*
 - Impide la ionización de ácidos y bases débiles y determina el pH de la disolución
 - Ej.: *Disolución 0.2 M de ácido acético ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)*



$$C_i \quad 0.2$$

$$\text{cambio} \quad -x$$

$$C_e \quad 0.2 - x$$

$$+x$$

$$+x$$

$$x$$

$$x$$

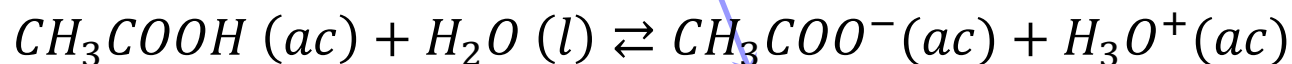
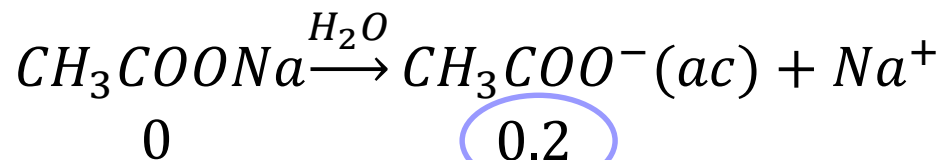
$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.2 - x} \approx \frac{x^2}{0.2} \quad x = [H_3O^+] = 1.9 \times 10^{-3} M$$

$$pH = 2.72$$

Equilibrios ácido-base

Efecto del ion común

- Ej.: *Disolución de ácido acético y acetato sódico, ambos de concentración 0.2 M ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)*



C_i	0.2	0.2	
cambio	$-x$	$+x$	$+x$
C_e	$0.2 - x$	$0.2 + x$	x

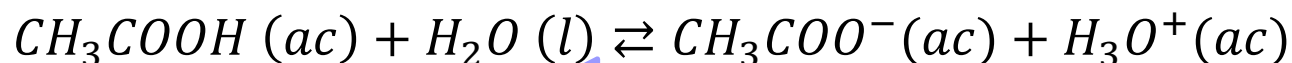
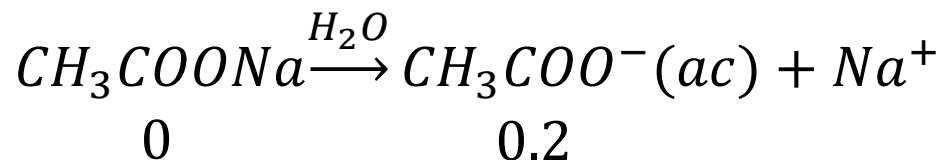
$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.2 + x)x}{0.2 - x} \approx \frac{0.2x}{0.2} = x \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$\text{pH} = 4.74 > 2.72$

Equilibrios ácido-base

Efecto del ion común

- Ej.: Disolución de ácido acético y acetato sódico, ambos de concentración 0.2 M ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)



C_i	0.2	←	0.2	
cambio	$-x$		$+x$	$+x$
C_e	$0.2 - x$		$0.2 + x$	x

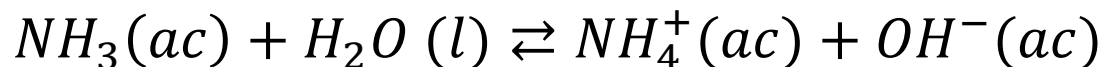
$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.2 + x)x}{0.2 - x} \approx \frac{0.2x}{0.2} = x \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$\text{pH} = 4.74 > 2.72$

Equilibrios ácido-base

Efecto del ion común

- Ej.: *Disolución de amoniaco 0.1 M* ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)



C_i	0.1		
cambio	$-x$	$+x$	$+x$
C_e	$0.1 - x$	x	x

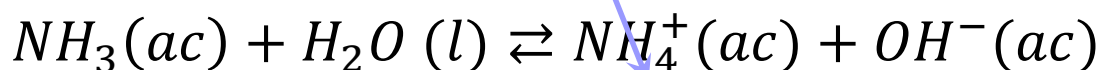
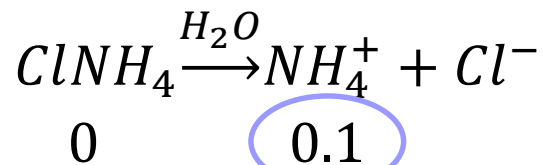
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0.1 - x} \approx \frac{x^2}{0.1}$$

$$x = [OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 1.34 \times 10^{-3} M \quad \boxed{pH = 11.1}$$

Equilibrios ácido-base

Efecto del ion común

- Ej.: Disolución de amoniaco y cloruro amónico, ambas de concentración 0.1 M ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)



C_i	0.1	0.1	
cambio	$-x$	$+x$	$+x$
C_e	$0.1 - x$	$0.1 + x$	x

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.1 + x)x}{0.1 - x} \approx \frac{0.1x}{0.1} = x$$

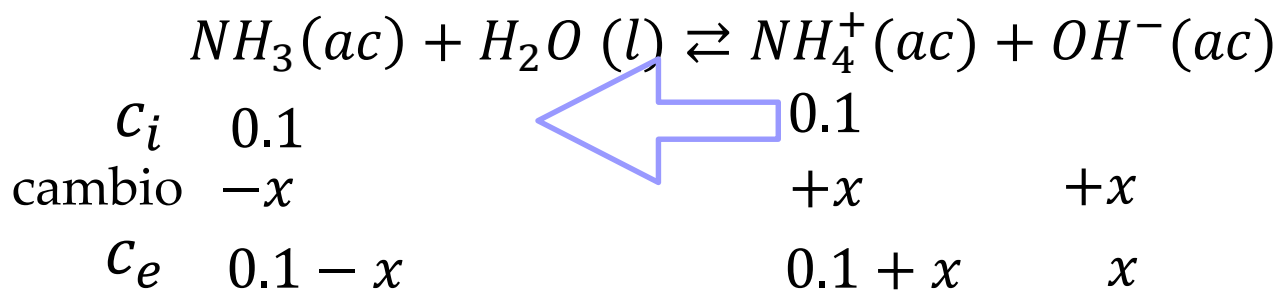
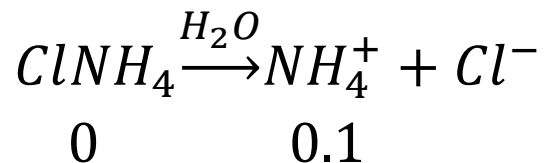
$x = [OH^-] = 1.8 \times 10^{-5} M$

$pH = 9.25 < 11.1$

Equilibrios ácido-base

Efecto del ion común

- Ej.: *Disolución de amoniaco y cloruro amónico, ambas de concentración 0.1 M ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)*



$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.1 + x)x}{0.1 - x} \approx \frac{0.1x}{0.1} = x$$

$x = [OH^-] = 1.8 \times 10^{-5} M$

$pH = 9.25 < 11.1$

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras

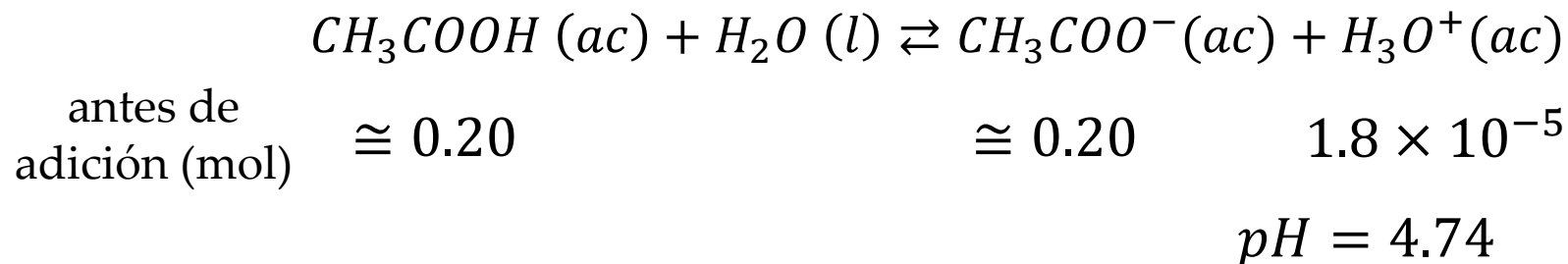
- Aquellas que contienen:
 - Un ácido débil y una sal de su base conjugada
 - Una base débil y una sal de su ácido conjugado
- También se denominan *amortiguadoras, tampón o buffer*
- Tienen la capacidad de resistir cambios en el pH cuando se les añaden pequeñas cantidades de un ácido o una base

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras

□ Ej.: A 1 L de la disolución anterior de ácido acético y acetato sódico 0.20 M ($pH = 4.74$) le añadimos:

■ **0.02 moles de NaOH(s)**

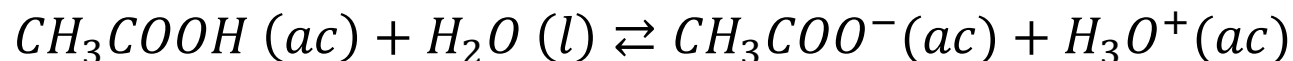
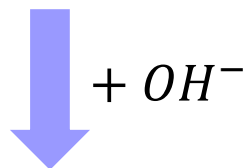


■ La base fuerte neutralizará una determinada cantidad de ácido

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras

- *0.02 moles de NaOH(s)*



antes de
adición (mol)

≅ 0.20

≅ 0.20

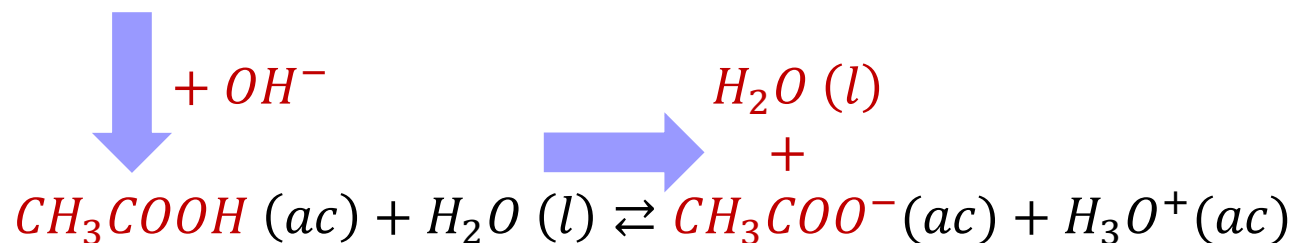
1.8×10^{-5}

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras

■ 0.02 moles de $\text{NaOH}(s)$

Consideramos $\Delta V = 0$

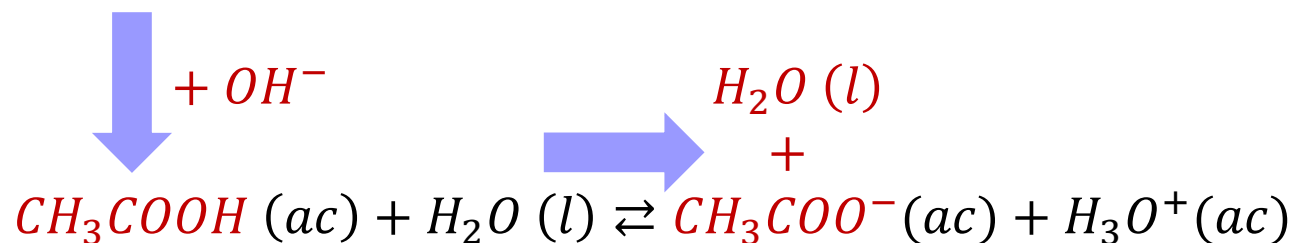


	$\cong 0.20$	$\cong 0.20$	1.8×10^{-5}
antes de adición (mol)			
cambio	-0.02	+0.02	x

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras

- 0.02 moles de $\text{NaOH}(s)$



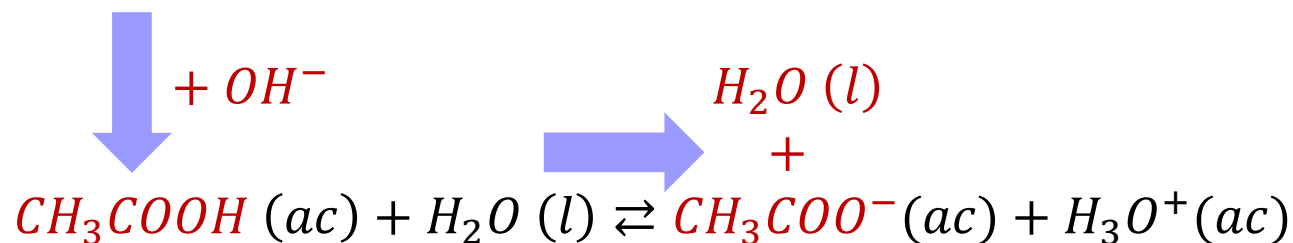
antes de adición (mol)	$\cong 0.20$	$\cong 0.20$	1.8×10^{-5}
cambio	-0.02	$+0.02$	x
después de adición (mol)	$\cong 0.18$	$\cong 0.22$	y

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras

- 0.02 moles de $\text{NaOH}(s)$



después de
adición (mol)

$\cong 0.18$

$\cong 0.22$

y

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.18}{0.22} = 1.47 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.83$$

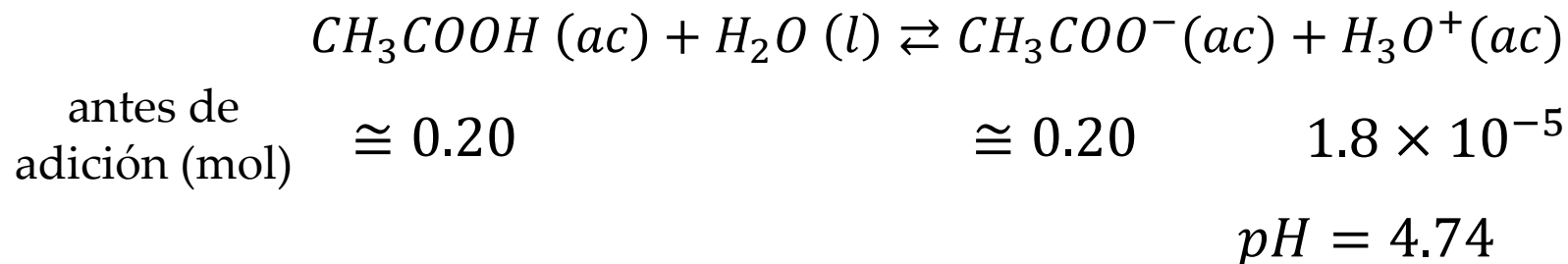
$$\Delta\text{pH} = 4.82 - 4.74 = 0.09$$

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras

□ Ej.: A 1 L de la disolución anterior de ácido acético y acetato sódico 0.20 M ($pH = 4.74$) le añadimos:

■ **0.02 moles de HCl**

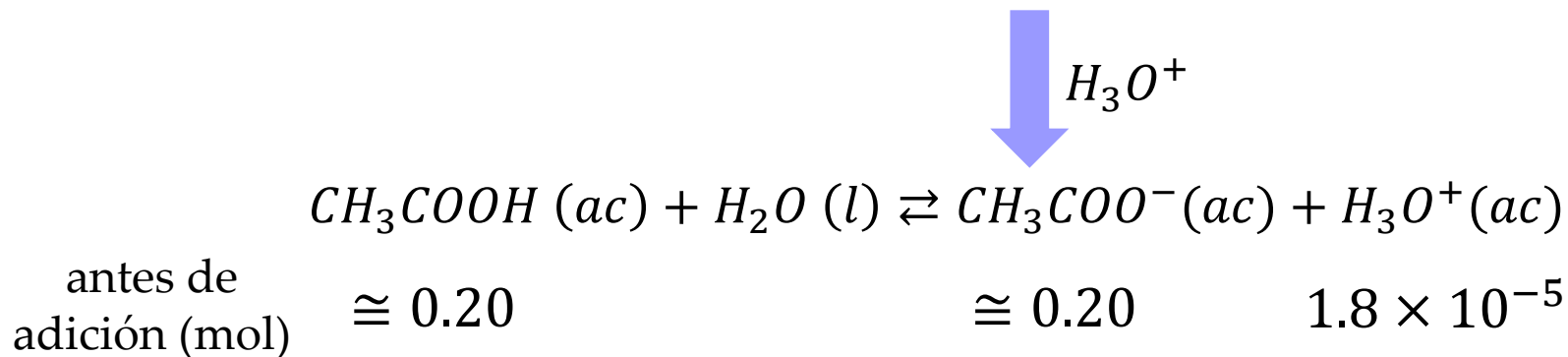


■ El ácido fuerte neutralizará una determinada cantidad de CH_3COO^-

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras

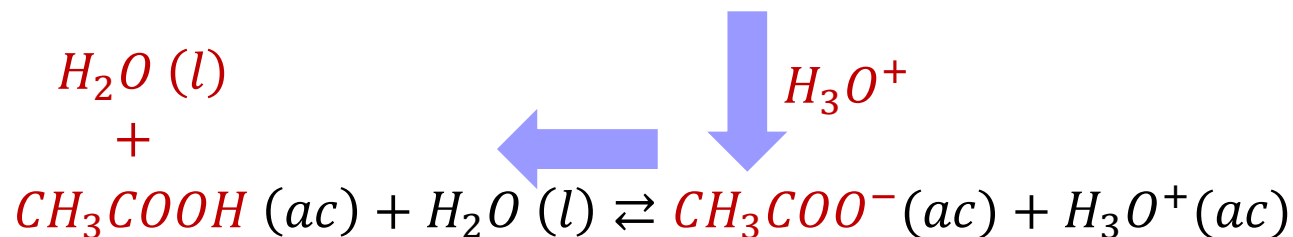
■ *0.02 moles de HCl*



Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras

■ 0.02 moles de HCl



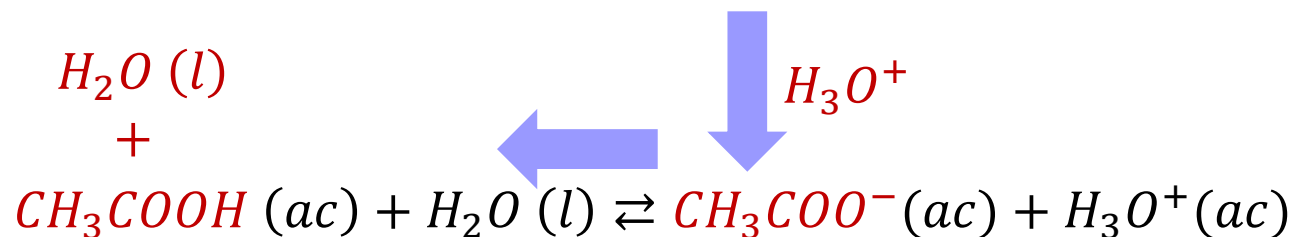
antes de adición (mol)	$\cong 0.20$	$\cong 0.20$	1.8×10^{-5}
cambio	+0.02	-0.02	x
después de adición (mol)	$\cong 0.22$	$\cong 0.18$	y

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad [H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras

■ 0.02 moles de HCl



después de
adición (mol)

$\cong 0.22$

$\cong 0.18$

y

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.22}{0.18} = 2.2 \times 10^{-5} M$$

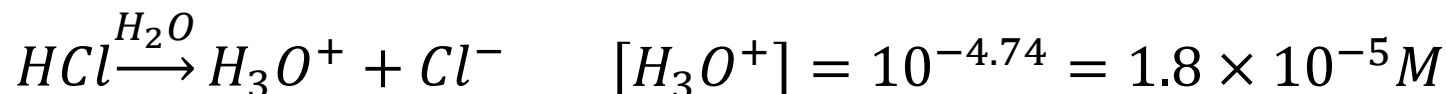
$$pH = 4.66 \quad \Delta pH = 4.74 - 4.66 = 0.08$$

Equilibrios ácido-base

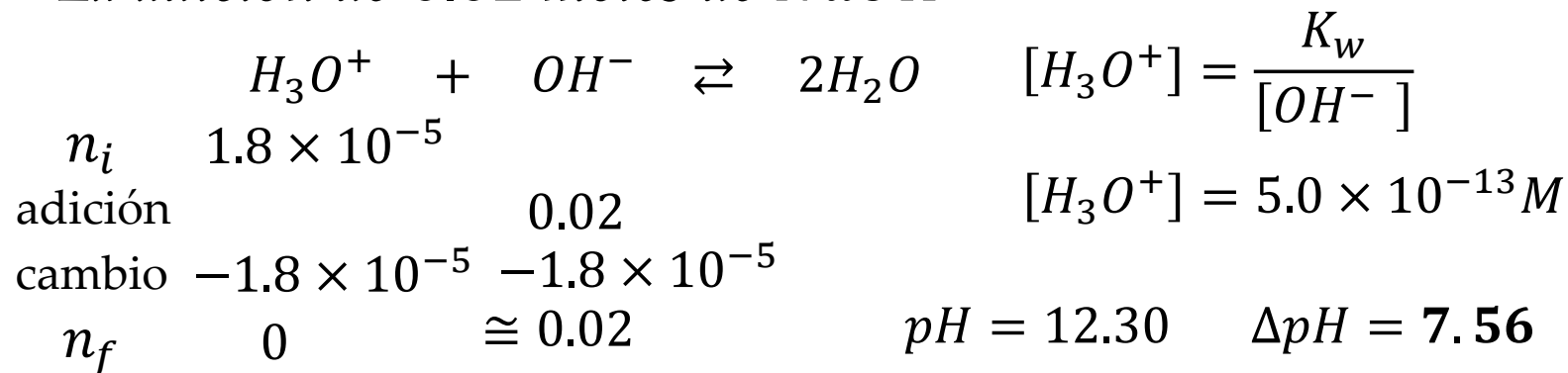
Disoluciones reguladoras

□ En ambos casos el cambio en el pH ha sido muy pequeño ($\Delta pH = 0,08$)

■ *En una disolución de HCl de pH = 4.74*

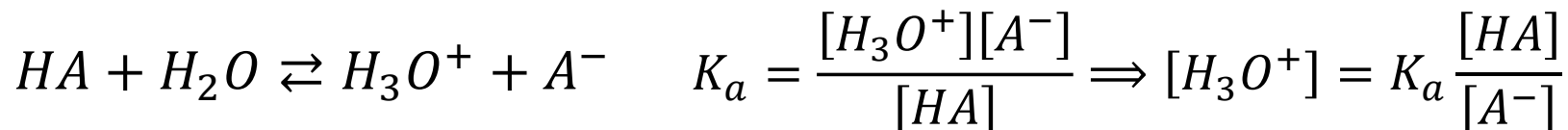


■ *La adición de 0.02 moles de NaOH*



Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras. Estabilidad del pH



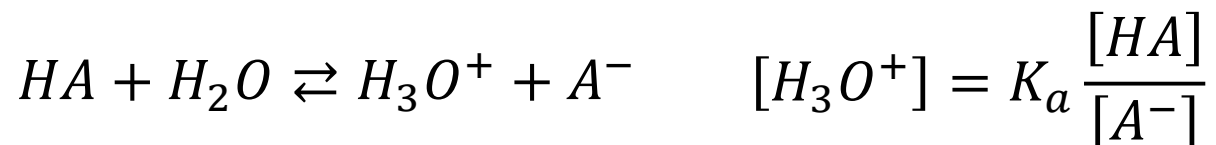
- Adición de OH^- : $HA \rightarrow A^- \Rightarrow [HA] \downarrow, [A^-] \uparrow$ y $\frac{[HA]}{[A^-]} \downarrow$
 - ▣ Si $[HA]_i$ y $[A^-]_i \gg [OH^-]_{añadido}$ el cambio en $\frac{[HA]}{[A^-]}$ será muy pequeño y el pH se mantendrá constante
- También mantienen el pH al diluirse:
 - ▣ $[HA]$ y $[A^-]$ disminuyen y $\frac{[HA]}{[A^-]}$ se mantiene constante

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch

- Permite calcular el pH de una disolución reguladora
 - *Disolución de ácido débil y la sal de su base conjugada*



$$\log [H_3O^+] = \log K_a + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conjugada]_i}{[ácido]_i}$$

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch

■ Solo es válida si:

□ $0.10 < \frac{[base\ conjugada]}{[ácido]} < 10$

□ $[HA] \text{ y } [A^-] > 100K_a: [HA]_e = [HA]_i \text{ y } [A^-]_e = [A^-]_i$

■ Ej.: Para CH_3COOH/CH_3COONa

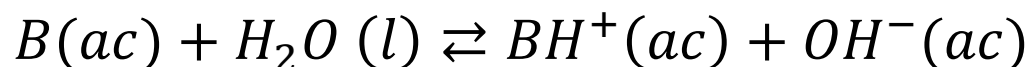
$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$$

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch

- *Disolución de base débil y la sal de su ácido conjugado*



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

$$pOH = pK_b + \log \frac{[BH^+]_i}{[B]_i}$$

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch

- *Disolución de base débil y la sal de su ácido conjugado*



$$pOH = pK_b + \log \frac{[BH^+]_i}{[B]_i} \quad pK_w - pH = pK_b + \log \frac{[BH^+]_i}{[B]_i}$$

$$pH = pK_w - pK_b - \log \frac{[BH^+]_i}{[B]_i}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]_i}{[BH^+]_i}$$

- Ej.: Para NH_3/NH_4^+Cl

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]_i}{[NH_4Cl]_i}$$

Equilibrios ácido-base

Disoluciones reguladoras.

Capacidad amortiguadora

- *“Máxima cantidad de ácido o base que puede agregarse antes de que la disolución amortiguadora pierda su capacidad de resistir cambios en el pH”*
 - El tampón se rompe cuando:
 - $[\text{ácido}] \geq 10[\text{base}]$ o $[\text{base}] \geq 10[\text{ácido}]$
 - La disolución es efectiva en el rango de $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$
 - Si $[\text{ácido}] = 10[\text{base}]$: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log 0.1 = \text{p}K_a - 1$
 - Si $[\text{base}] = 10[\text{ácido}]$: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log 10 = \text{p}K_a + 1$

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base

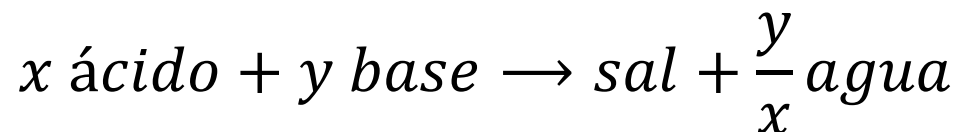
- Procedimiento utilizado para determinar la cantidad de ácido (base) que contiene una disolución.
- La disolución de ácido (base) de concentración desconocida se hace reaccionar con una disolución de base (ácido) de concentración conocida hasta completar la reacción de neutralización.
- La disolución de concentración conocida (disolución valorante, patrón o estándar) se añade lentamente desde una bureta.

http://www.qfa.uam.es/labqui/index_enlaces.html

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base

- La concentración de la disolución desconocida se determina conociendo:
 - El volumen y la concentración de la disolución valorante
 - la estequiometria de la reacción
 - el volumen de la disolución desconocida



$$y (M_{\text{ácido}} V_{\text{ácido}}) = x (M_{\text{base}} V_{\text{base}})$$

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base

- El punto de equivalencia (o punto estequiométrico)
 - Es el punto en el que la reacción se ha completado
 - Se pone de manifiesto:
 - Midiendo los cambios de pH mediante un pH-metro y representándolos en una *curva de valoración*
 - Por el cambio de color de un *indicador ácido-base*



Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

□ Es la representación gráfica del pH de la disolución en función del volumen de disolución valorante añadido

■ *Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte*

■ Ej.: Valoración de 25.0 mL de HCl 0.100 M con NaOH 0.100 M



□ *Antes de la adición de NaOH*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.100 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}(\text{iniciales}) = M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = 0.100 \times 25.0 = 2.5 \text{ mmol}$$

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte*

▣ *Después de la adición de 10.0 mL de NaOH 0.100 M*

$$n_{OH^-}(\text{añadidos}) = 0.100 \times 10.0 = 1 \text{ mmol}$$

▣ *Reaccionan con la misma cantidad de H_3O^+*

$$n_{H_3O^+} = n_{H_3O^+}(\text{iniciales}) - n_{OH^-}(\text{añadidos}) = 1.5 \text{ mmol}$$

$$[H_3O^+] = \frac{n_{H_3O^+}}{V_{\text{total disolución}}} = \frac{1.5 \text{ mmol}}{(25 + 10)\text{mL}} = 0.0429 \text{ M}$$

$$pH = 1.37$$

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte*

□ *Después de la adición de 25.0 mL de NaOH 0.100 M*

$$n_{OH^-}(\text{añadidos}) = 0.100 \times 25.0 = 2.5 \text{ mmol}$$

- Cantidad necesaria para neutralizar los 2.5 mmol de H_3O^+ iniciales. Se ha llegado al punto de equivalencia

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$$

$$pH = 7$$

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte*

□ *Después de la adición de 35.0 mL de NaOH 0.100 M*

$$n_{OH^-}(\text{añadidos}) = 0.100 \times 35.0 = 3.5 \text{ mmol}$$

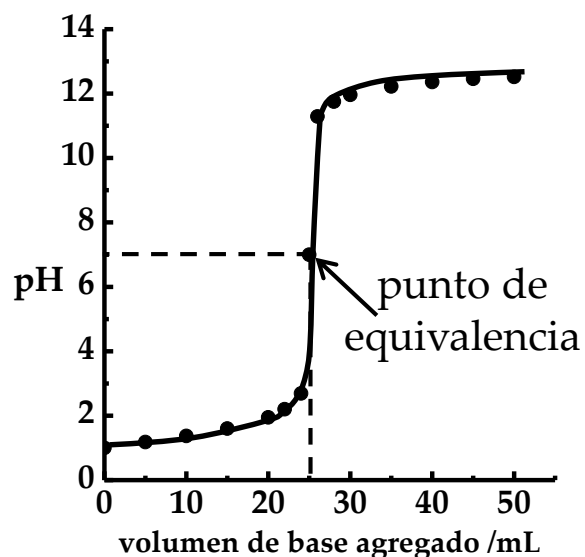
$$n_{OH^-}(\text{exceso}) = 3.5 - 2.5 = 1 \text{ mmol}$$

$$[OH^-] = \frac{1 \text{ mmol}}{(25 + 35) \text{ mL}} = 0.0167 \text{ M} \quad \boxed{pH = 12.22}$$

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte*

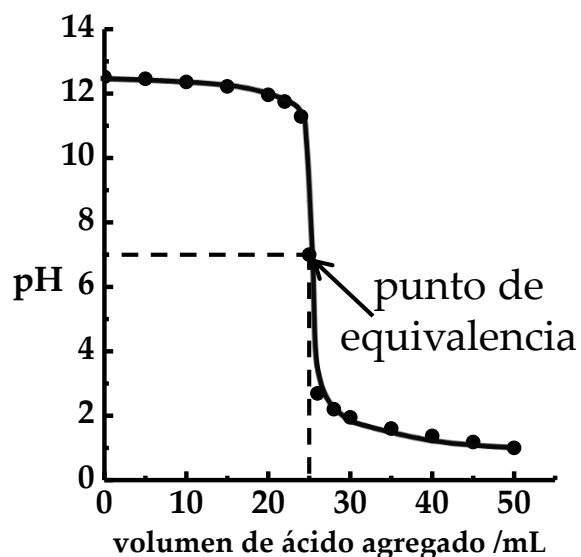


- El pH tiene un valor bajo al comienzo
- Aumenta lentamente hasta justo cerca del punto de equivalencia
- En el punto de equivalencia aumenta bruscamente (la cantidad de H_3O^+ es muy baja y una pequeña cantidad de OH^- provoca un cambio brusco)
- Después del punto de equivalencia el pH aumenta solo ligeramente

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de una base fuerte con un ácido fuerte*

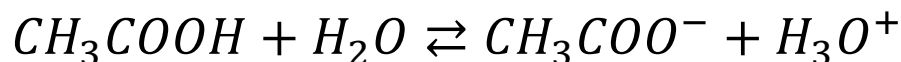


- Se obtiene una curva que es imagen especular de la anterior.
- El pH es inicialmente alto y va disminuyendo en el transcurso de la valoración

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

- *Valoración de un ácido débil con una base fuerte*
- Ej.: Valoración de 25.0 mL de CH_3COOH 0.100 M con KOH 0.100 M ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)
 - ▢ *Antes de la adición de KOH*



$$c_e \quad 0.100 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0.100} \quad x = [H_3O^+] = 1.34 \times 10^{-3} M$$

$$pH = 2.87$$

$$n_{CH_3COOH}(\text{iniciales}) = 0.1 \times 25.0 \text{ mL} = 2.5 \text{ mmol}$$

$$n_{H_3O^+} = n_{CH_3COO^-} = 1.34 \times 10^{-3} \times 25.0 \text{ mL} = 0.0335 \text{ mmol} \cong 0$$

Equilibrios ácido-base

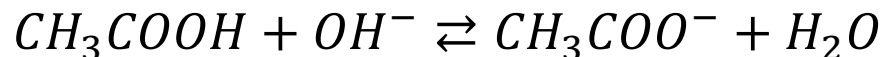
Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de un ácido débil con una base fuerte*

▣ *Después de la adición de 15.0 mL de KOH 0.100 M*

$$n_{OH^-}(\text{añadidos}) = 0.100 \times 15.0 \text{ mL} = 1.5 \text{ mmol}$$

▣ Reaccionan con CH_3COOH en la reacción de neutralización



$$n_i \quad 2.5 \text{ mmol}$$

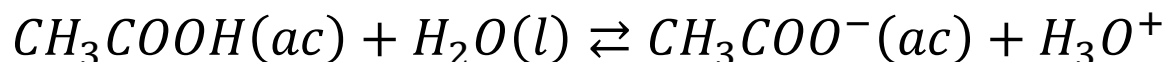
$$\text{adición} \quad 1.5 \text{ mmol}$$

$$n_f \quad 1 \text{ mmol} \quad 1.5 \text{ mmol}$$

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

- *Valoración de un ácido débil con una base fuerte*
 - ▣ *Después de la adición de 15.0 mL de KOH 0.100 M*



$$\begin{array}{l} c_i \\ c_e \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{1.0 \text{ mmol}}{(25 + 15)\text{mL}} \\ \frac{1.0 \text{ mmol}}{(25 + 15)\text{mL}} - x \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{1.5 \text{ mmol}}{(25 + 15)\text{mL}} \\ \frac{1.5 \text{ mmol}}{(25 + 15)\text{mL}} + x \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ x \end{array}$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} \approx \frac{\left(\frac{1.5}{40} + x\right)x}{\left(\frac{1.0}{40} - x\right)} = 1.5x \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$pH = 4.92$

Equilibrios ácido-base

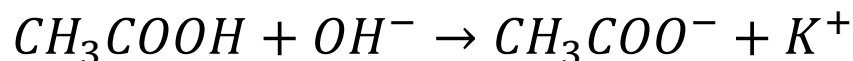
Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de un ácido débil con una base fuerte*

▣ *Después de la adición de 25.0 mL de KOH 0.100 M*

$$n_{OH^-}(\text{añadidos}) = 0.100 \times 25.0 \text{ mL} = 2.5 \text{ mmol}$$

- ▣ Cantidad necesaria para neutralizar los 2.5 mmol de CH_3COOH iniciales. Se ha alcanzado el punto de equivalencia



$$n_{CH_3COO^-}(\text{formados}) = 2.5 \text{ mmol}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{2.5 \text{ mmol}}{(25 + 25) \text{ mL}} = 0.0500 \text{ M}$$

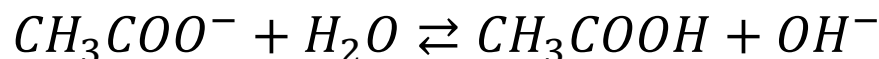
- ▣ El CH_3COO^- se hidroliza en presencia de agua

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de un ácido débil con una base fuerte*

▣ *Después de la adición de 25.0 mL de KOH 0.100 M*



$$C_i \quad 0.0500$$

$$C_e \quad 0.0500 - x \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{0.0500 - x} \approx \frac{x^2}{0.0500}$$

$$x = [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times 0.0500} = 5.27 \times 10^{-6} M \quad \boxed{pH = 8.72}$$

$pH > 7$ en el punto de equivalencia

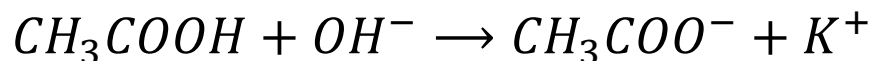
Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de un ácido débil con una base fuerte*

▣ *Después de la adición de 50.0 mL de KOH 0.100 M*

$$n_{OH^-}(\text{añadidos}) = 0.100 \times 50.0 \text{ mL} = 5 \text{ mmol}$$



$$n_i \quad 2.5 \text{ mmol}$$

$$\text{adición} \quad 5 \text{ mmol}$$

$$n_f \quad 0 \quad 2.5 \text{ mmol} \quad 2.5 \text{ mmol}$$

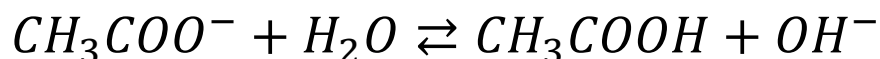
$$n_{OH^-}(\text{exceso}) = 5 - 2.5 = 2.5 \text{ mmol}$$

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ Valoración de un ácido débil con una base fuerte

▣ Después de la adición de 50.0 mL de KOH 0.100 M



$$C_i \quad \frac{2.5 \text{ mmol}}{(25 + 50)\text{mL}}$$

$$C_e \quad \frac{2.5 \text{ mmol}}{(25 + 50)\text{mL}} - x \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{\frac{2.5}{75} - x} \approx \frac{x^2}{\frac{2.5}{75}}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 4.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

■ Esta $[\text{OH}^-]$ es muy pequeña comparada con los 2.5 mmol procedentes del KOH añadido en exceso

Equilibrios ácido-base

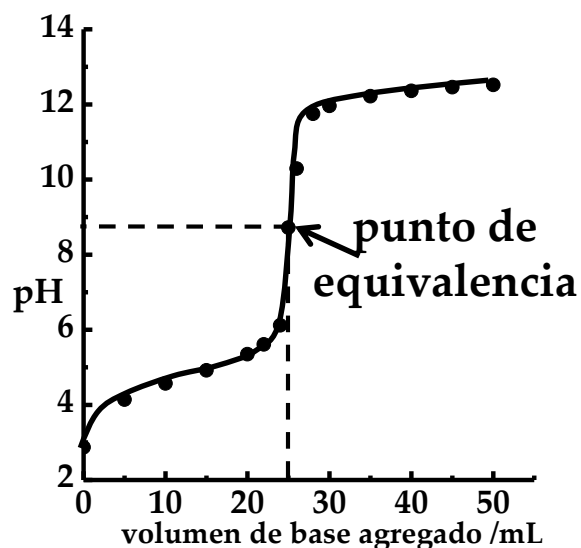
Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ Valoración de un ácido débil con una base fuerte

- Después de la adición de 50.0 mL de KOH 0.100 M

$$[OH^-] = \frac{2.5 \text{ mmol}}{75 \text{ mL}} = 0.0333 \text{ M}$$

$$pH = 12.52$$



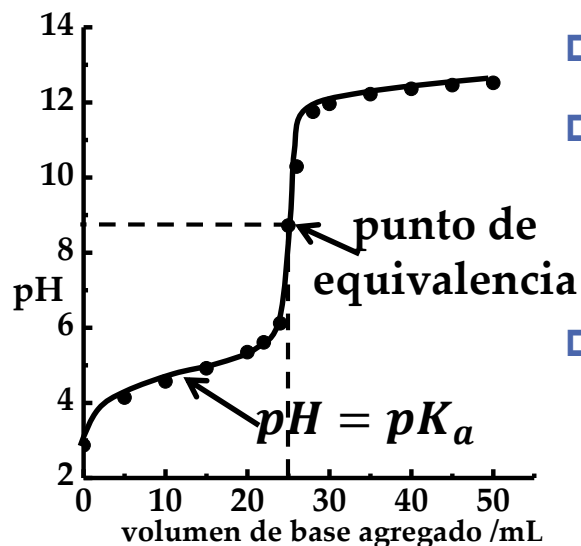
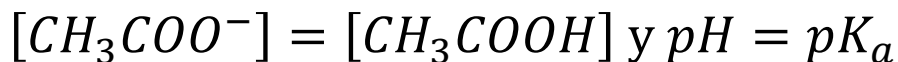
- Inicialmente: pH más alto que para el ácido fuerte. Aumento de pH más pronunciado (el anión formado es un ion común que reduce la ionización del ácido). A mitad del punto de equivalencia la pendiente es mínima.

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ Valoración de un ácido débil con una base fuerte

- En esta zona es una disolución reguladora (en el punto medio la capacidad amortiguadora es máxima)

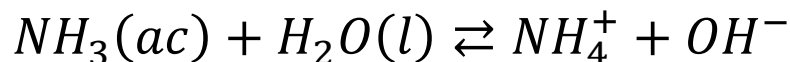


- En el punto de equivalencia: $pH > 7$
- La región vertical del punto de equivalencia más corta que para ácido fuerte
- Después del punto de equivalencia: curva idéntica a la del ácido fuerte-base fuerte (pH determinado por $[OH^-]$ sin reaccionar).

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

- *Valoración de una base débil con un ácido fuerte*
- Ej.: Valoración de 25.0 mL de NH_3 0.100 M con HCl 0.100 M
 - *Antes de la adición de HCl*



$$C_i \quad 0.100$$

$$C_e \quad 0.100 - x \qquad \qquad x \qquad x$$

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0.100} \qquad x = [OH^-] = 1.34 \times 10^{-3} M$$

$$pH = 11.13$$

$$n_{NH_3}(iniciales) = 25 \times 0.100 = 2.5 \text{ mmol}$$

Equilibrios ácido-base

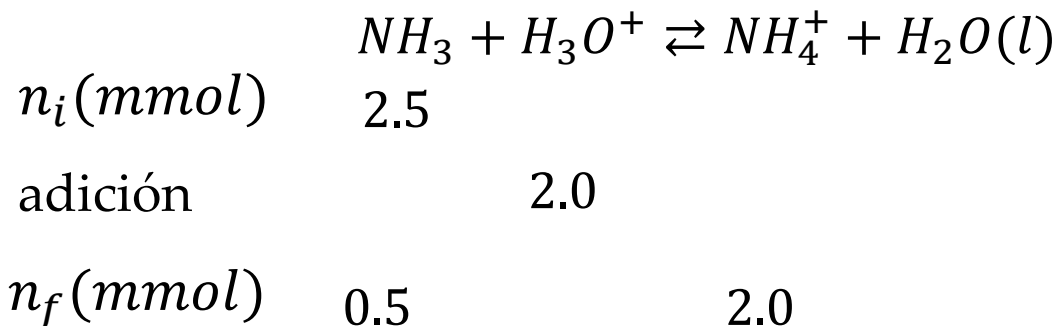
Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de una base débil con un ácido fuerte*

▣ *Después de la adición de 20.0 mL de HCl 0.100 M*

$$n_{H_3O^+}(\text{añadidos}) = 0.100 \times 20.0 = 2.0 \text{ mmol}$$

▣ Reaccionan con el NH_3 en la reacción de neutralización

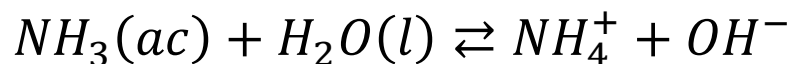


▣ Tenemos una disolución amortiguadora

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

- *Valoración de una base débil con un ácido fuerte*
 - ▣ *Después de la adición de 20.0 mL de HCl 0.100 M*



c_i	$\frac{0.5 \text{ mmol}}{(25 + 20) \text{ mL}}$	$\frac{2.0 \text{ mmol}}{(25 + 20) \text{ mL}}$	
c_e	$\frac{0.5}{45} - x$	$\frac{2.0}{45} + x$	x

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} \approx \frac{\left(\frac{2.0}{45}\right)x}{\left(\frac{0.5}{45}\right)} = 4x$$
$$x = [\text{OH}^-] = 4.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 8.65$$

Equilibrios ácido-base

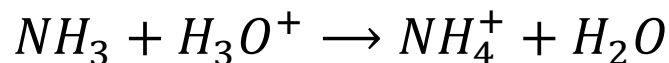
Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de una base débil con un ácido fuerte*

▣ *Después de la adición de 25.0 mL de HCl 0.100 M*

$$n_{H_3O^+}(\text{añadidos}) = 0.100 \times 25.0 = 2.5 \text{ mmol}$$

- Cantidad necesaria para neutralizar los 2.5 mmol de NH_3 iniciales. Se ha alcanzado el punto de equivalencia



$$n_{NH_4^+}(\text{formados}) = 2.5 \text{ mmol}$$

$$[NH_4^+] = \frac{2.5 \text{ mmol}}{(25 + 25) \text{ mL}} = 0.0500 \text{ M}$$

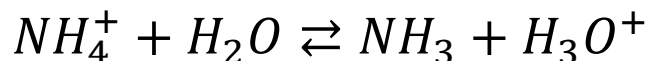
- El NH_4^+ se hidroliza en presencia de agua

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ *Valoración de una base débil con un ácido fuerte*

▣ *Después de la adición de 25.0 mL de HCl 0.100 M*



$$c_i \quad 0.0500$$

$$c_e \quad 0.0500 - x \quad \quad x \quad \quad x$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{0.0500 - x} \approx \frac{x^2}{0.0500}$$

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times 0.0500} = 5.27 \times 10^{-6} M \quad \boxed{pH = 5.28}$$

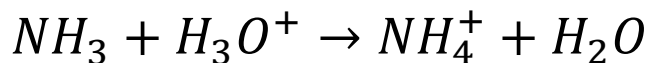
Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Curvas de valoración

■ Valoración de una base débil con un ácido fuerte

▣ Después de la adición de 50.0 mL de HCl 0.100 M

$$n_{H_3O^+}(\text{añadidos}) = 0.100 \times 50.0 \text{ mL} = 5 \text{ mmol}$$

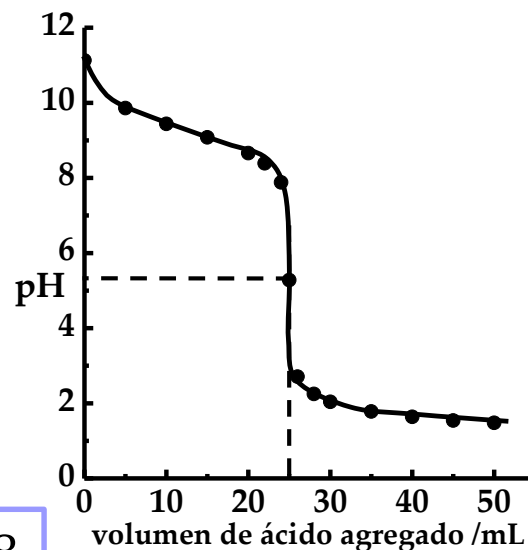


$$\begin{array}{l} n_i(\text{mmol}) \quad 2.5 \\ \text{adición} \quad \quad \quad 5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} n_f(\text{mmol}) \quad 0 \\ n_{H_3O^+}(\text{exceso}) = 5 - 2.5 = 2.5 \text{ mmol} \end{array}$$

$$[H_3O^+] = \frac{2.5 \text{ mmol}}{(25 + 50) \text{ mL}} = 0.0333 \text{ M} \quad \text{determina el pH}$$

$pH = 1.48$



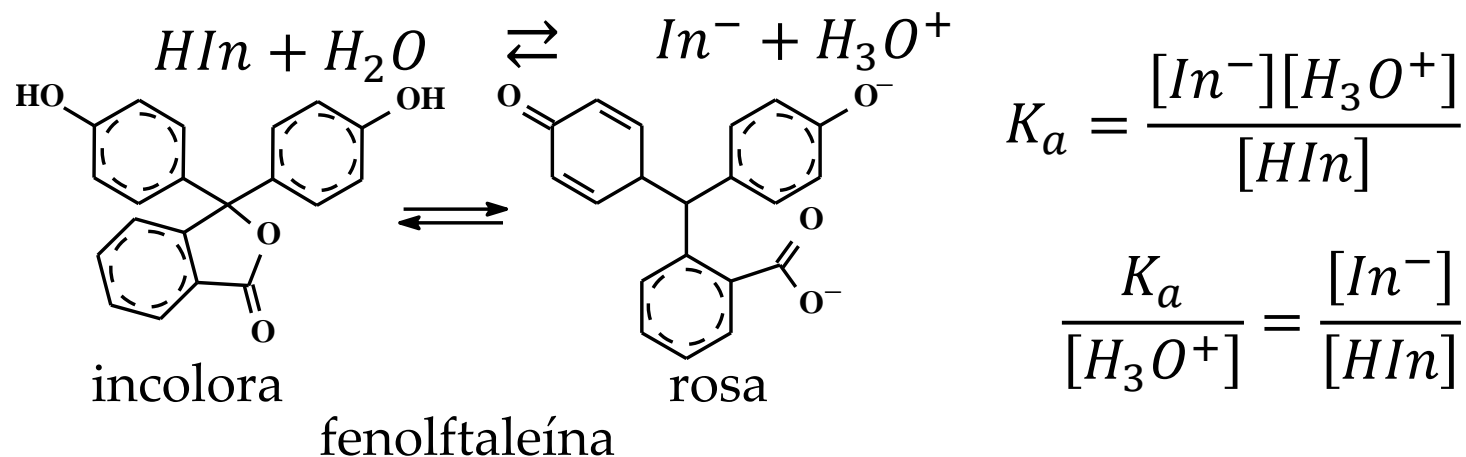
Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Indicadores ácido-base

□ Sustancias orgánicas complejas de carácter ácido o básico débil.

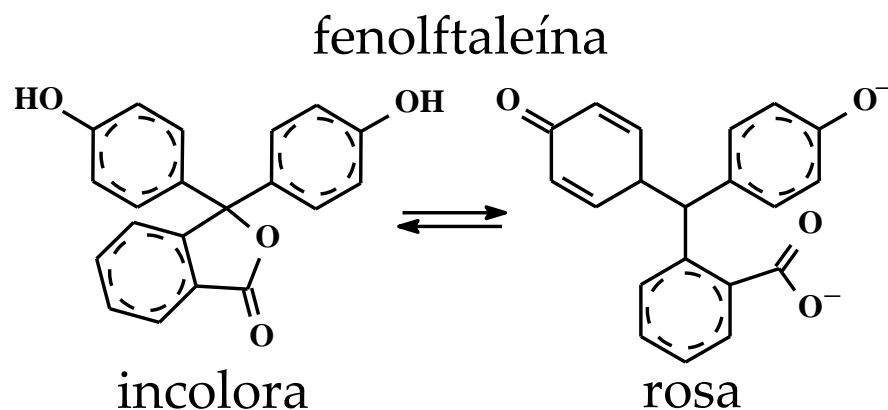
■ Color diferente en medio ácido (HIn) y básico (In^-)

□ Equilibrio de ionización afectado por $[H_3O^+]_{disolución}$

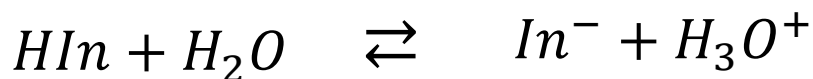


Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Indicadores ácido-base



$$\frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]}$$



- Si $[H_3O^+] \uparrow$: $[HIn] \uparrow$ y $[In^-] \downarrow$: desplaza hacia forma ácida
- Si $[H_3O^+] \downarrow$: $[HIn] \downarrow$ y $[In^-] \uparrow$: desplaza hacia forma básica

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Indicadores ácido-base

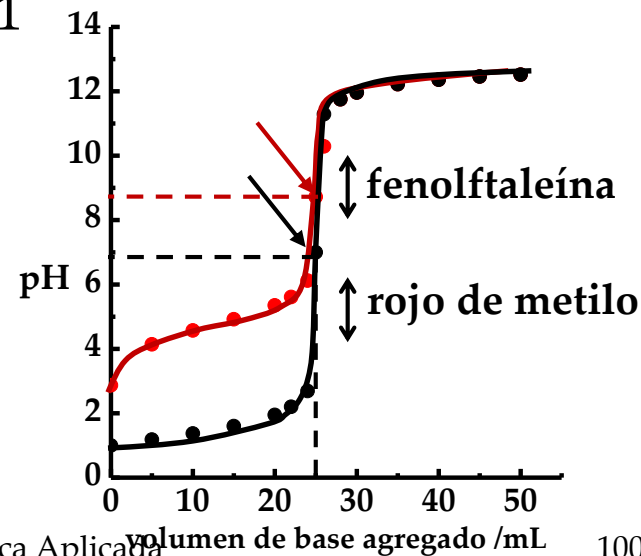
- El color de la disolución depende de las proporciones relativas de $[HIn]$ y $[In^-]$:
 - Si $\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10$: predomina color forma ácida
 - Si $\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 0.1$: predomina color forma básica
- El cambio de color depende de su pK_a
 - Si $[HIn] \approx [In^-]$: $pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} = pK_a + \log 1 = pK_a$
 - Si $[HIn] = 10 [In^-]$: $pH = pK_a - 1$
 - Si $[HIn] = 0.1 [In^-]$: $pH = pK_a + 1$

$$pH = pK_a \pm 1$$

Equilibrios ácido-base

Valoraciones ácido-base. Indicadores ácido-base

- El cambio de color:
 - Se produce en el intervalo de dos unidades de pH
 - Indica el punto final de la valoración
 - El punto final de la valoración debe estar próximo al punto de equivalencia: $pK_a (In) = pH \pm 1$
 - Fenolftaleína (8–10): indicador adecuado tanto para HCl como para CH_3COOH
 - Rojo de metilo (4.4–6.2): no es adecuado para CH_3COOH . Cambio de color fuera del punto de equivalencia.



EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD

Equilibrios de solubilidad

□ Solubilidad:

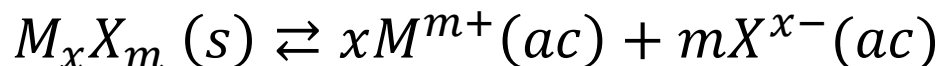
- Máxima cantidad de soluto que se disuelve en un determinado disolvente a una temperatura específica
 $\left(\frac{g}{L}, \frac{mol}{L}\right)$

□ Disolución saturada:

- contiene la máxima cantidad de soluto que es posible disolver.
- Si existe mayor cantidad, precipita y se establece un equilibrio dinámico entre la parte disuelta y no disuelta (equilibrio heterogéneo)

Equilibrios de solubilidad

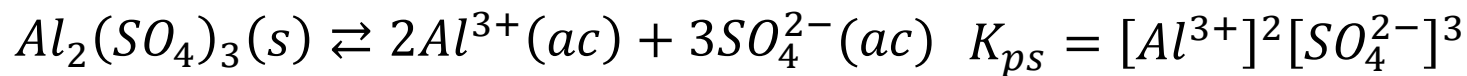
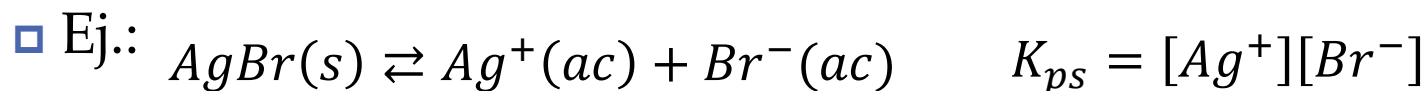
- Para una sal (M_xX_m):



$$S_{M_xX_m} = \frac{[M^{m+}]}{x} = \frac{[X^{x-}]}{m}$$

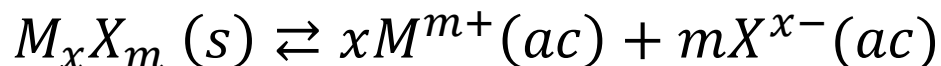
- La constante de equilibrio: *constante del producto del producto de solubilidad* o *producto de solubilidad*

$$K_{ps} = [M^{m+}]^x [X^{x-}]^m$$



Equilibrios de solubilidad

Relación Solubilidad–producto de solubilidad



xS

mS

$$K_{ps} = [M^{m+}]^x [X^{x-}]^m = (xS)^x (mS)^m$$

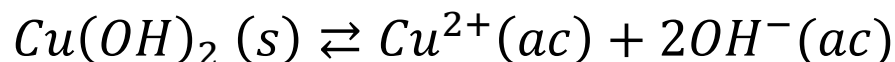
$$K_{ps} = x^x m^m S^{x+m}$$

$$S = \sqrt[x+m]{\frac{K_{ps}}{x^x m^m}}$$

Equilibrios de solubilidad

Relación Solubilidad–producto de solubilidad

- Ej.: *Calcular la solubilidad del hidróxido de cobre (II) (en g/L) sabiendo que su $K_{ps} = 2.2 \times 10^{-20}$*



$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s(2s)^2$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2.2 \times 10^{-20}}{4}} = 1.8 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

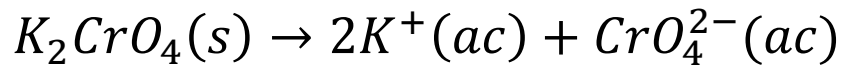
$$s = \frac{1.8 \times 10^{-7} \text{ mol Cu(OH)}_2}{1 \text{ L}} \times \frac{97.57 \text{ g}}{1 \text{ mol Cu(OH)}_2} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ g/L}$$

Equilibrios de solubilidad

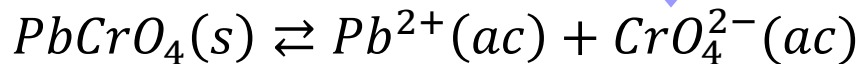
Efecto del ion común

- Desplazamiento de la posición del equilibrio de solubilidad por la adición de un compuesto con un ion común con la sal disuelta

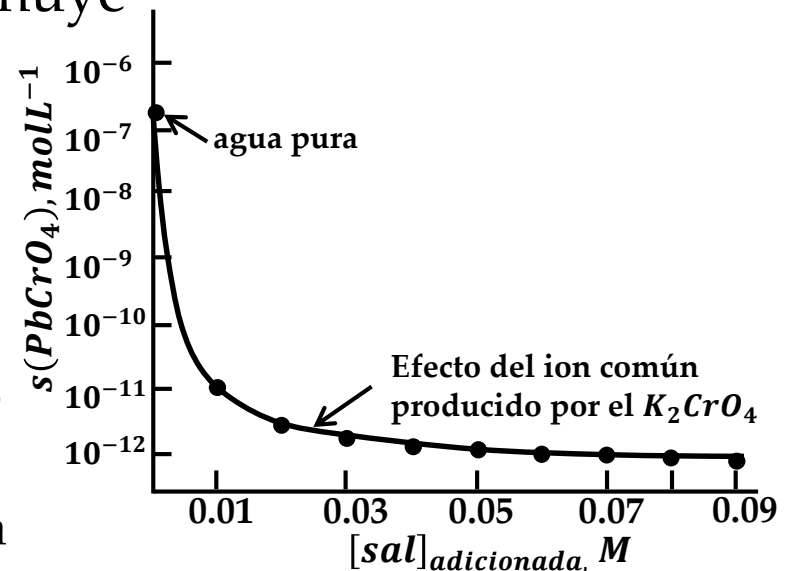
- La solubilidad de la sal disminuye



La adición de CrO_4^{2-}
aumenta la $[CrO_4^{2-}]$



y desplaza el equilibrio a la izquierda



Equilibrios de solubilidad

Precipitación

- Conocidas las concentraciones de iones en disolución y la K_{ps} es posible predecir si se formará precipitado al mezclar dos disoluciones o añadir un compuesto soluble a una disolución

- En el equilibrio: $M_xX_m (s) \rightleftharpoons xM^{m+}(ac) + mX^{x-}(ac)$

$$K_{ps} = [M^{m+}]_e^x [X^{x-}]_e^m$$

- Cuando la concentración de iones no corresponde a una situación de equilibrio:

$$Q = [M^{m+}]_{no\ eq}^x [X^{x-}]_{no\ eq}^m \text{ (producto iónico)}$$

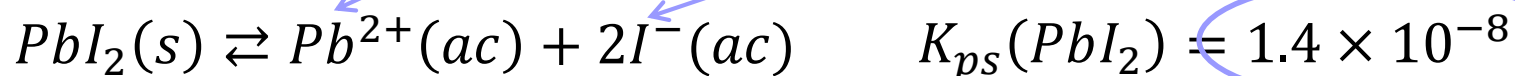
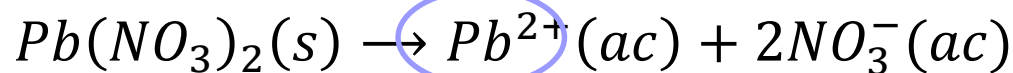
Equilibrios de solubilidad

Precipitación

- Si $Q < K_{ps}$: Disolución no saturada. No se forma precipitado
 - Si $Q = K_{ps}$: Disolución saturada. Sistema en equilibrio
 - Si $Q > K_{ps}$: Disolución sobresaturada. Se forma precipitado
-
- *¿Se formará precipitado al mezclar 200.0 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0.0200 M y 100.0 mL de KI 0.0100 M?*
 $K_{ps}(PbI_2) = 1.4 \times 10^{-8}$

Equilibrios de solubilidad

Precipitación



$$[Pb^{2+}] = \frac{200.0 \text{ mL} \times 0.0200 \text{ M}}{300.0 \text{ mL}} = 1.33 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[I^-] = \frac{100.0 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ M}}{300.0 \text{ mL}} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$Q > K_{ps}$$

$$Q = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (1.33 \times 10^{-2})(3.33 \times 10^{-3})^2 = 1.47 \times 10^{-7}$$

Sí habrá precipitado

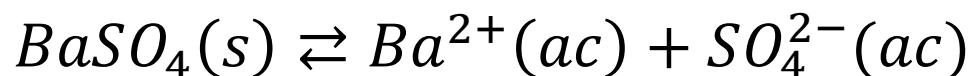
Equilibrios de solubilidad

Precipitación fraccionada

- Separación de los iones de una disolución por precipitación controlada.
 - Es óptima cuando $(Q > K_{ps})_{\text{especie 1}}$ y $(Q \ll K_{ps})_{\text{especie 2}}$
 - Ej.: Una disolución de Na_2SO_4 se añade gradualmente a una disolución que contiene 0.10 M de Ba^{2+} y 0.10 M de Ca^{2+} .
Calcular:
 - $[\text{SO}_4^{2-}]$ a la que empieza a precipitar BaSO_4
 - $[\text{SO}_4^{2-}]$ necesaria para que empiece a precipitar CaSO_4
 - Porcentaje de Ba^{2+} que permanece en disolución cuando comienza a precipitar CaSO_4

Equilibrios de solubilidad

Precipitación fraccionada



$$K_{ps}(BaSO_4) = 1.1 \times 10^{-10}$$

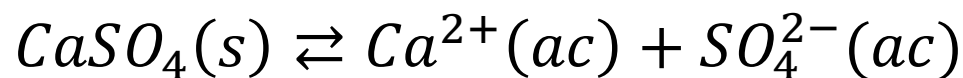
- Comienza a precipitar $BaSO_4$ cuando:

$$Q = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = K_{ps}(BaSO_4)$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}(BaSO_4)}{[Ba^{2+}]} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.1 \times 10^{-9} M$$

Equilibrios de solubilidad

Precipitación fraccionada



$$K_{ps}(CaSO_4) = 1.8 \times 10^{-5}$$

- Comienza a precipitar $CaSO_4$ cuando:

$$Q = [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] = K_{ps}(CaSO_4)$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}(CaSO_4)}{[Ca^{2+}]} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-4} M$$

Equilibrios de solubilidad

Precipitación fraccionada

- En ese momento la $[Ba^{2+}]$ en disolución será:

$$[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = K_{ps}(BaSO_4) = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{K_{ps}(BaSO_4)}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{1.8 \times 10^{-4}} = 6.1 \times 10^{-7} M$$

- Y el porcentaje de Ba^{2+} en disolución:

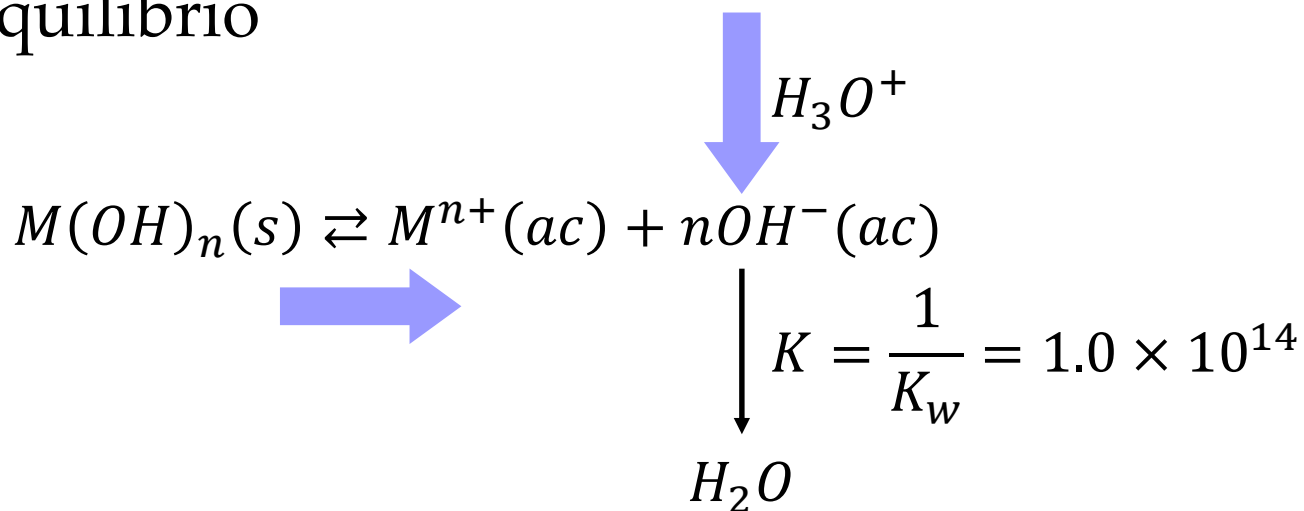
$$\% Ba^{2+}(disol) = \left(\frac{6.1 \times 10^{-7}}{0.1} \right) \times 100 = 6.1 \times 10^{-4} \%$$

- Se acepta que se ha producido la precipitación completa de un soluto si se ha podido separar el 99.9% (menos de 0.1% permanece en disolución)

Equilibrios de solubilidad

Disolución de precipitados

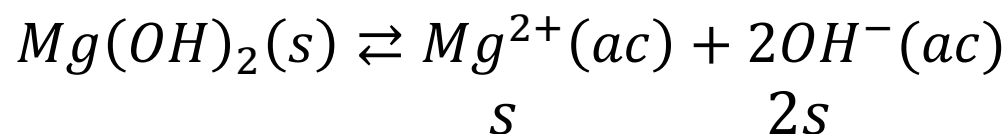
- Proceso opuesto a la precipitación. Eliminando uno de los iones, el precipitado se disuelve para alcanzar el equilibrio



Equilibrios de solubilidad

Disolución de precipitados

- Ej.: Una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ ($K_{ps} = 1.5 \times 10^{-11}$) tiene una solubilidad de:



$$K_{ps} = 1.5 \times 10^{-11} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{1.5 \times 10^{-11}}{4}} = [Mg^{2+}] = 1.6 \times 10^{-4} M$$

$$[OH^-] = 2 \times 1.6 \times 10^{-4} = 3.2 \times 10^{-4} M \Rightarrow pH = 10.51$$

Equilibrios de solubilidad

Disolución de precipitados

- Ej.: A pH 7 la solubilidad de $Mg(OH)_2$ ($K_{ps} = 1.5 \times 10^{-11}$) es:

- ▣ Si pH = 7 $[OH^-] = 10^{-7}$

$$s = [Mg^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[OH^-]^2} = \frac{1.5 \times 10^{-11}}{(10^{-7})^2} = 1.5 \times 10^3 M$$

- ▣ La solubilidad ha aumentado más de **9 millones** de veces al aumentar la acidez ($1.5 \times 10^3 / 1.6 \times 10^{-4}$)

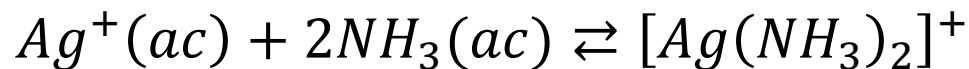
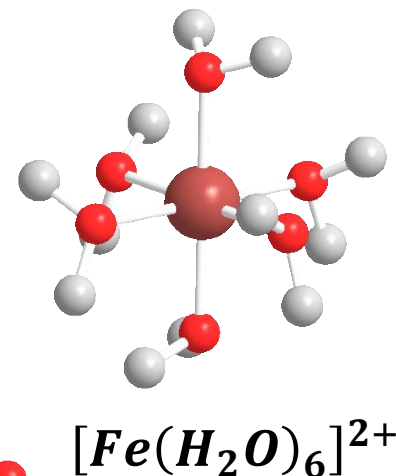
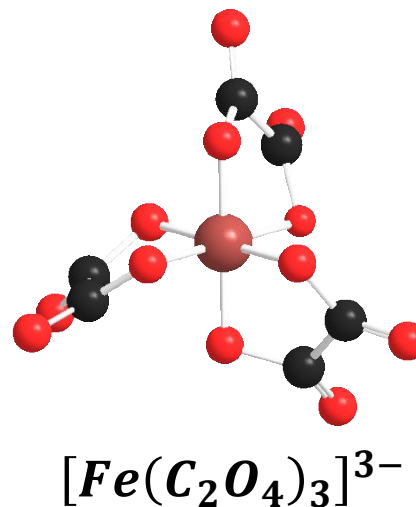
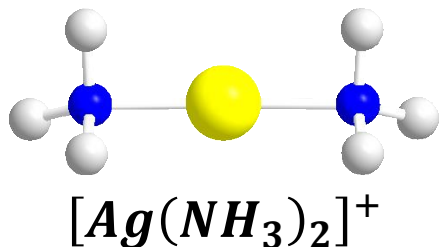
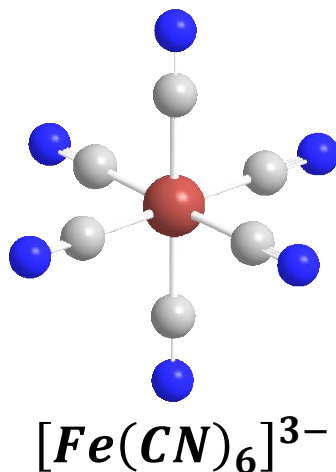
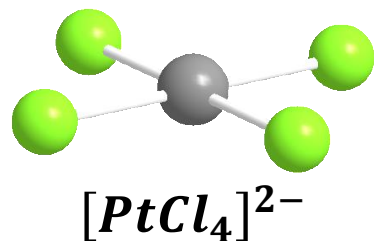
EQUILIBRIOS CON FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Equilibrios con formación de complejos

- Es posible aumentar la solubilidad de los compuestos iónicos poco solubles por formación de un *ion complejo*
 - Aducto formado cuando un ion metálico se une a una base de Lewis (ligando) mediante enlaces covalentes coordinados
 - Los ligandos pueden ser moléculas neutras (H_2O, NH_3) o un ion negativo (Cl^-, CN^-)
 - Los compuestos que contienen un ion complejo se denominan complejos de coordinación si son iónicos o compuestos de coordinación si son neutros

Equilibrios con formación de complejos

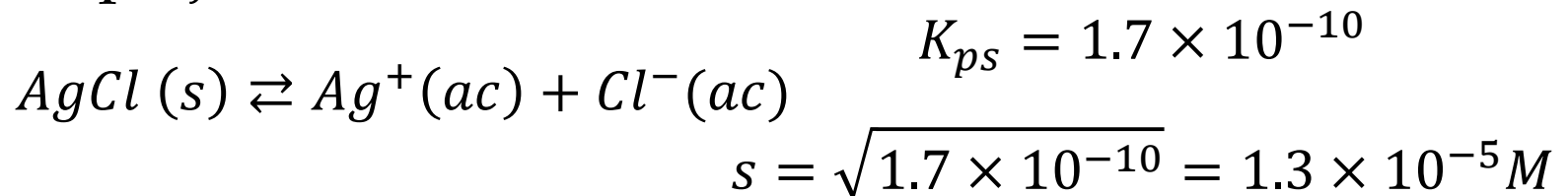
□ Ejemplos:



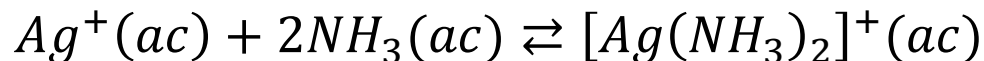
- Las constantes de equilibrio de formación de complejos son muy grandes (los iones complejos son muy estables)

Equilibrios con formación de complejos

- ¿Por qué aumenta la solubilidad la formación de complejos?



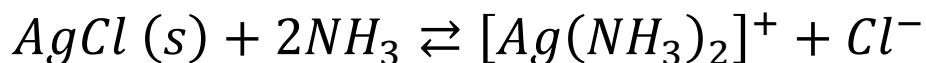
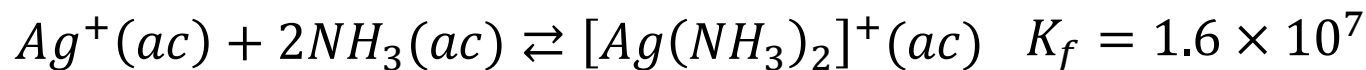
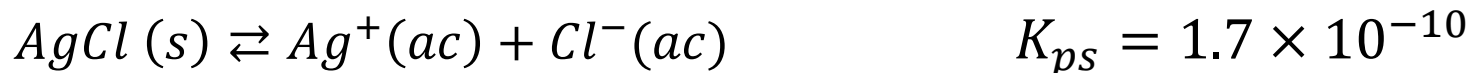
- Es muy poco soluble en agua.
- Su solubilidad no cambia por la adición de H_3O^+
- Se disuelve en NH_3 debido a la formación del ion complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$



$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1.6 \times 10^7$$

Equilibrios con formación de complejos

- Sumando ambas reacciones



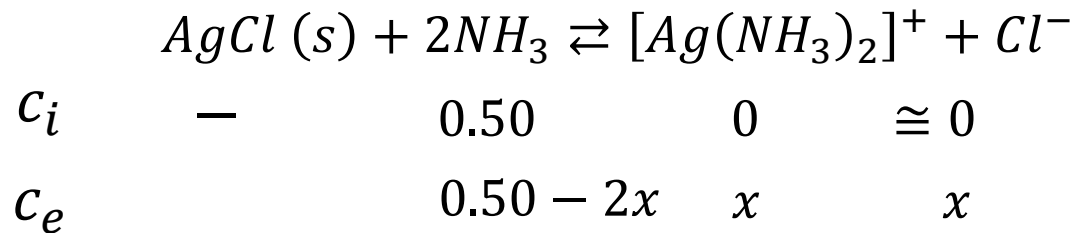
$$K = K_{ps}K_f = 1.7 \times 10^{-10} \times 1.6 \times 10^7 = 2.7 \times 10^{-3}$$

$$K = 2.7 \times 10^{-3} \gg K_{ps} = 1.7 \times 10^{-10}$$

- El $AgCl$ es más soluble en NH_3 que en H_2O
- Como $K \gg K_{ps}$, se espera que todos los iones Ag^+ de la disolución estarán en forma de complejo

Equilibrios con formación de complejos

- La solubilidad del $AgCl$ (s) en una disolución 0.50 M de NH_3 es



$$K = 2.7 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{(0.50 - 2x)^2}$$

$$x = [[Ag(NH_3)_2]^+] = [Cl^-] = 0.026 M$$

- ▣ Comparándola con la solubilidad en agua ($s = 1.3 \times$