



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



FCEN

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Naturaleza – Ciencia – Humanismo



EQUILIBRIO IÓNICO

2018



CARACTERÍSTICAS

ÁCIDOS:

- Tienen sabor agrio.
- Son corrosivos para la piel.
- Enrojecen ciertos colorantes vegetales.
- Disuelven sustancias
- Atacan a los metales desprendiendo H_2 .
- Pierden sus propiedades al reaccionar con bases.

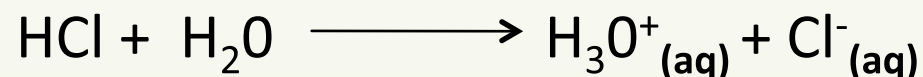
BASES:

- Tiene sabor amargo.
- Suaves al tacto pero corrosivos con la piel.
- Dan color azul a ciertos colorantes vegetales.
- Precipitan sustancias disueltas por ácidos.
- Disuelven grasas.
- Pierden sus propiedades al reaccionar con ácidos

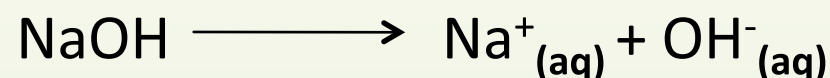
DEFINICIONES

Arrhenius (1883)

Ácido: Sustancia que en disolución acuosa libera H_3O^+ (H^+)



Base: Sustancia que en disolución acuosa entrega OH^-



Limitaciones:

- Sustancias con propiedades básicas que no contienen iones hidroxilo, por ejemplo NH_3 .
- Se limita a disoluciones acuosas.



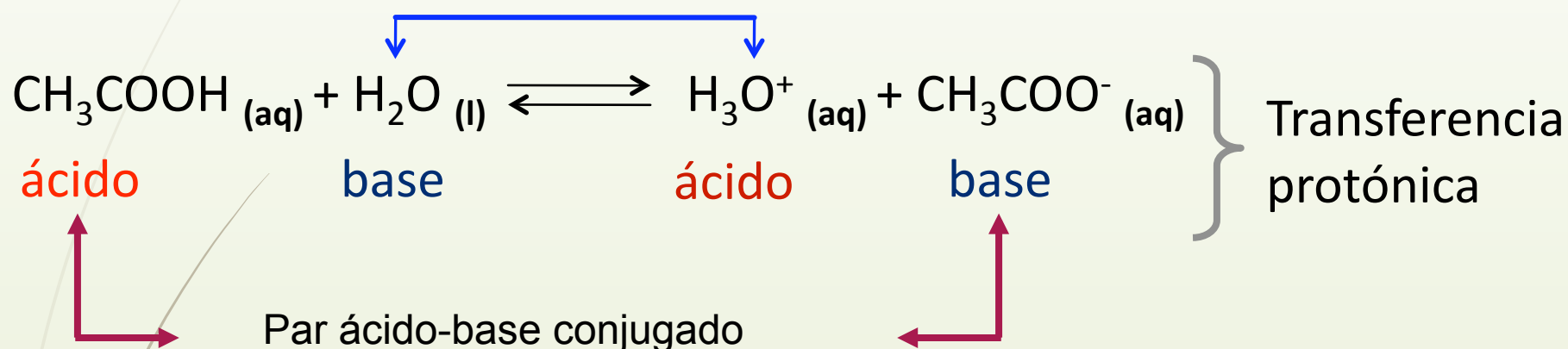
Se requiere una perspectiva más general

DEFINICIONES

Brönsted-Lowry (1923)

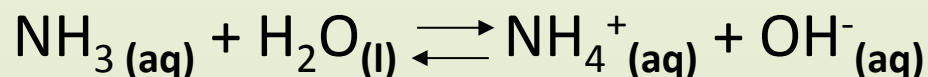
Ácido: Especie que tiende a ceder un ión H_3O^+

Base: Especie que tiende a aceptar un ión H_3O^+



Ventajas

- Ya no se limita a disoluciones acuosas.
- Se explica el comportamiento básico de NH_3 .



Sustancia **anfótera**
(puede actuar como ácido o como base)

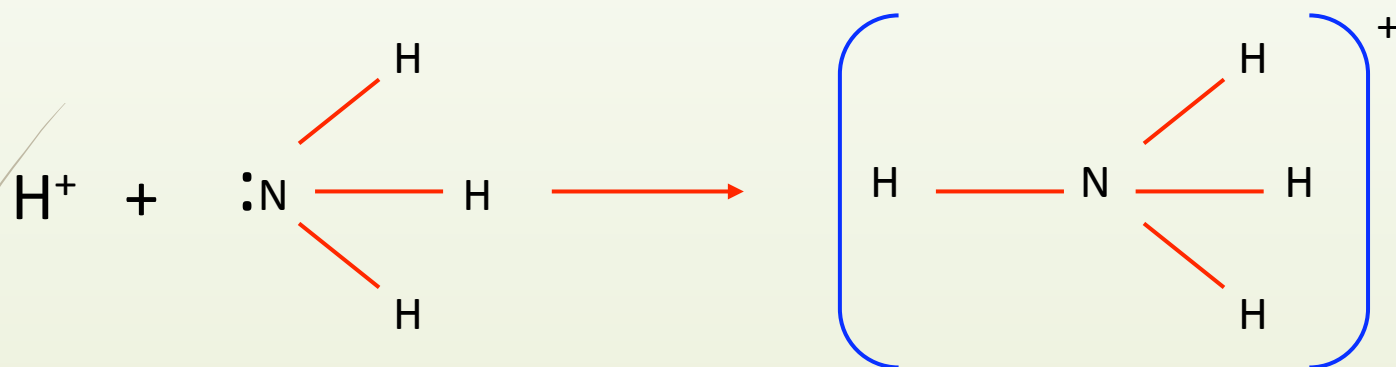
Fuerza relativa de pares conjugados ácido-base		
Ácido		Base conjugada
HClO_4 HI HBr HCl H_2SO_4 HNO_3	Ácidos fuertes. Se suponen disociados al 100% en disolución acuosa.	ClO_4^-
		I^-
		Br^-
		Cl^-
		HSO_4^-
		NO_3^-
H_3O^+ HSO_4^- HF HNO_2 HCOOH CH_3COOH NH_4^+ HCN H_2O NH_3	Ácidos débiles. En el equilibrio hay una mezcla de moléculas de ácido no ionizadas, así como de iones H^+ y de base conjugada.	H_2O
		SO_4^{2-}
		F^-
		NO_2^-
		HCOO^-
		CH_3COO^-
		NH_3
		CN^-
OH^-		
NH_2^-		

Aumento de la fuerza básica

DEFINICIONES

Lewis (1923)

Para que una sustancia acepte un H^+ debe poseer un par de electrones no compartidos.

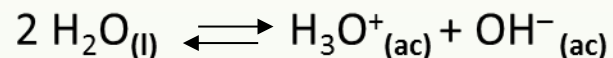


Ácido: Especie que puede aceptar pares de electrones.

Base: Especie que puede aportar pares de electrones.

Autoionización del agua

La experiencia demuestra que el agua tiene una pequeña conductividad eléctrica lo que indica que está parcialmente dissociado en iones (aproximadamente una de cada 500 millones de moléculas de agua se disocia):



Y su constantes es:

$$K = \frac{a\text{H}_3\text{O}^+ \cdot a\text{OH}^-}{a(\text{H}_2\text{O})^2}$$

En las soluciones acuosas diluidas, el agua es prácticamente pura y por lo tanto su actividad (a) puede considerarse igual a la unidad. La expresión resultante recibe el nombre de constante de autoprotólisis del agua y se escribe como K_w .

$$K_w = a\text{H}_3\text{O}^+ \cdot a\text{OH}^-$$

La actividad de un soluto en una solución diluida es aproximadamente igual a la molaridad respecto de la concentración estándar y por lo tanto una forma práctica de escribir la constante es:

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

En el agua pura, a 25 °C, las concentraciones de H_3O^+ y OH^- son iguales y por medio de experimentos se conoce que su valor es 1×10^{-7} .

$$K_w = [1 \times 10^{-7}] \cdot [1 \times 10^{-7}]$$

$$K_w = [1 \times 10^{-14}]$$

Concepto de pH

Con la finalidad de evitar trabajar con un amplio rango de valores surge el concepto de pH, que se define como:

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

Para el caso de agua pura, como $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$

$$\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

TIPOS DE DISOLUCIONES

Ácidas: $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} < 7$

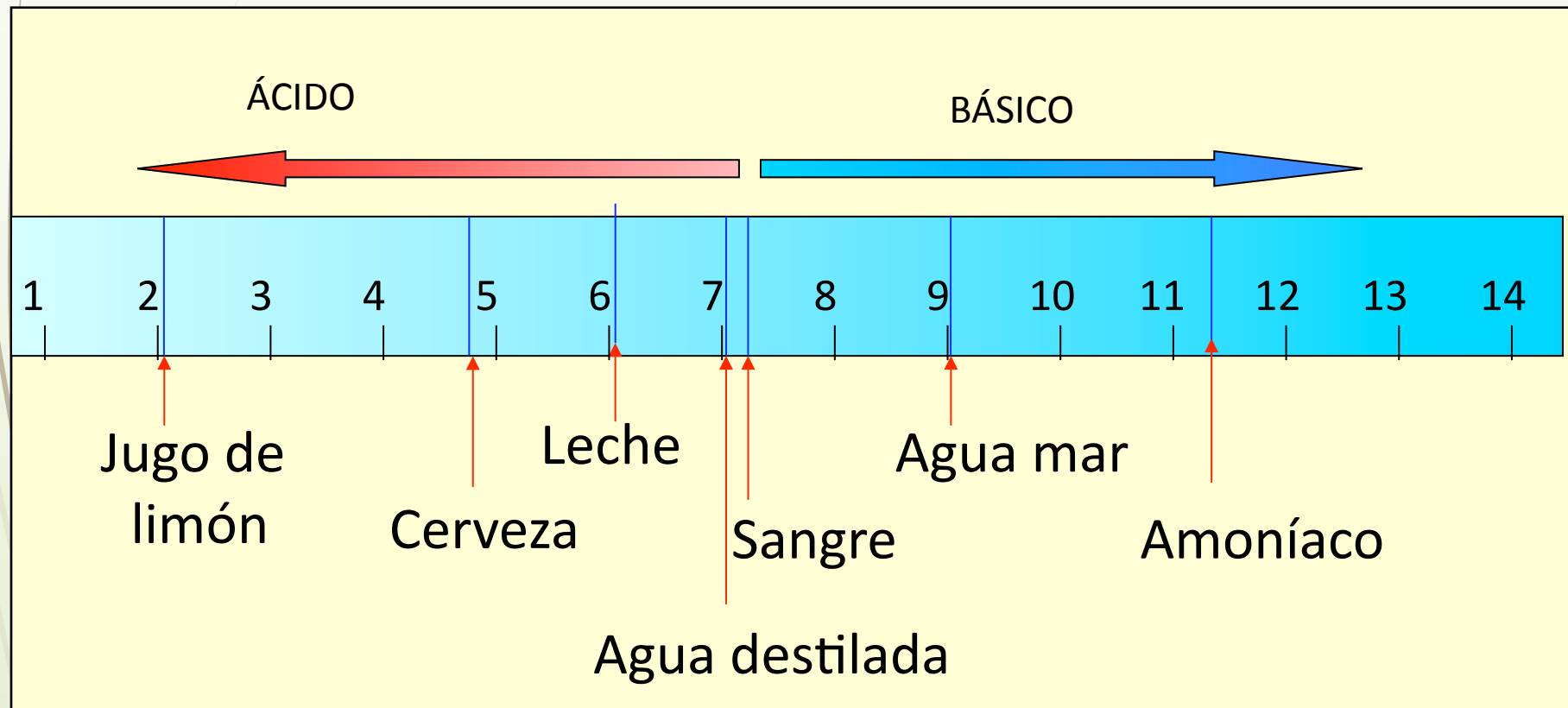
Básicas: $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} > 7$

Neutras: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7$

En todos los casos: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

Por lo tanto, si $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumenta (disociación de un ácido), entonces $[\text{OH}^-]$ debe disminuir para que el producto de ambas concentraciones conserve su valor igual a 10^{-14}

Escala de pH para sustancias comunes



Concepto de pOH

En el caso de soluciones básicas o alcalinas se utiliza el siguiente concepto:

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

Recordando que:

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

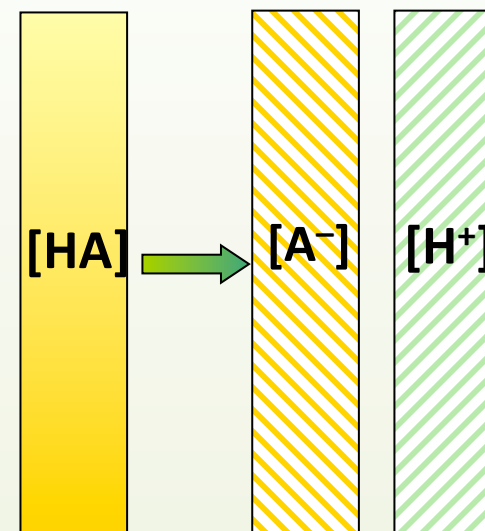
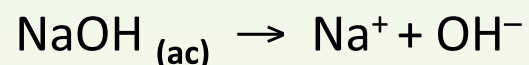
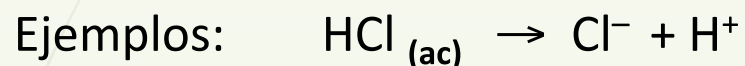
Operando matemáticamente, aplicando logaritmo decimal se obtiene, para una temperatura de 25 °C:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Electrolitos fuertes y débiles

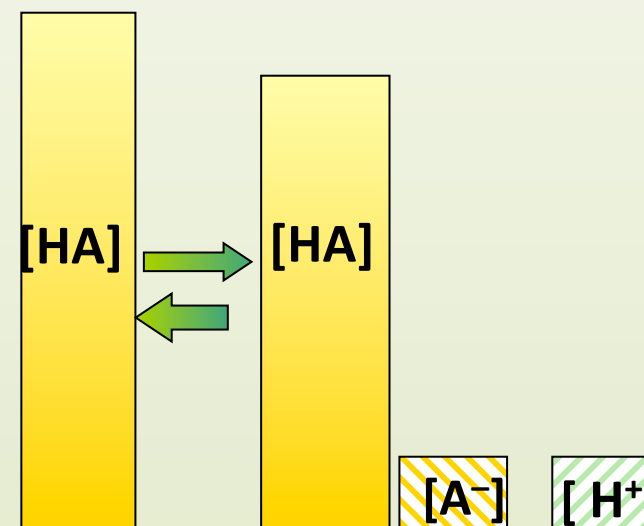
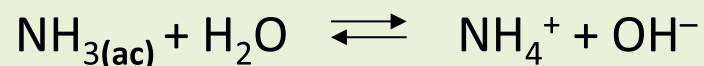
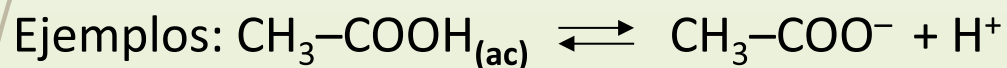
Electrolitos fuertes: ($\longrightarrow$)

Están totalmente disociados



Electrolitos débiles: ($\rightleftharpoons$)

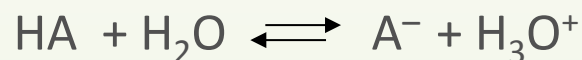
Están disociados parcialmente



Fuerza de ácidos

Fuerza de un ácido o una base: Es la mayor o menor tendencia a transferir o aceptar un protón, respectivamente.

En disoluciones acuosas diluidas ($[H_2O] \approx \text{constante}$) la fuerza de un ácido HA depende de la constante de equilibrio:



$$K_c = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]} \quad \Rightarrow \quad K_c \cdot [H_2O] = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

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



Constante de acidez

Fuerza de ácidos

Según el valor de K_a los ácidos pueden clasificarse como fuertes o débiles:

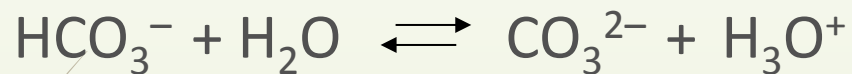
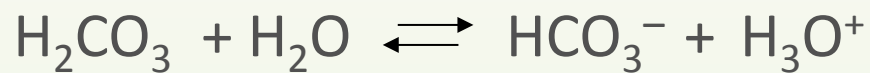
- Si $K_a > 100 \Rightarrow$ El ácido es **fuerte** y estará disociado casi en su totalidad.
- Si $K_a < 1 \Rightarrow$ El ácido es **débil** y estará sólo parcialmente disociado.

Por ejemplo, el ácido acético ($\text{CH}_3\text{—COOH}$) es un ácido débil ya que su $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Ácidos polipróticos

Son aquellos que pueden ceder más de un H^+ . Por ejemplo el H_2CO_3 que es diprótico.

Existen pues, tantos equilibrios como H^+ disocie:



$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

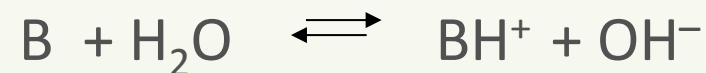
$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a2} = 5,7 \cdot 10^{-11}$$

Las constantes sucesivas siempre van disminuyendo.

Fuerza de bases

En disoluciones acuosas diluidas ($[H_2O] \approx \text{constante}$) la fuerza de una base BOH depende de la constante de equilibrio:



$$K_c = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B] \cdot [H_2O]} \Rightarrow K_c \cdot [H_2O] = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

$$K_c \times [H_2O] = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]} = K_b$$



Constante de basicidad

Fuerza de ácidos y bases

La fuerza de un ácido para donar un protón se mide a través de su K_a ; la fuerza de una base para aceptar un protón se mide por su K_b .

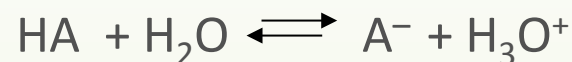
- Cuanto mayor es el valor de K_a o K_b mayor es la fuerza del ácido o de la base.

Relación entre K_a y K_b conjugada

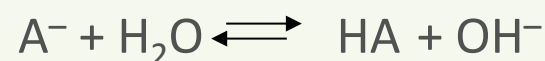
- Si un ácido es fuerte su base conjugada es débil.
- Si un ácido es débil su base conjugada es fuerte.
- A la constante del ácido o base conjugada en la reacción con el agua se le suele llamar **constante de hidrólisis (K_h)**.
- $K_h = K_a \cdot K_b$

Relación entre K_a y K_b conjugada

Equilibrio de disociación de un ácido:



Reacción de la base conjugada con el agua:



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

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

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

- Si un ácido es fuerte su base conjugada es débil.
- Si un ácido es débil su base conjugada es fuerte.
- A la constante del ácido o base conjugada en la reacción con el agua se le suele llamar **constante de hidrólisis (K_h)**.

Hidrólisis de sales

Comportamiento ácido–base de las sales

Neutras

Ácidas

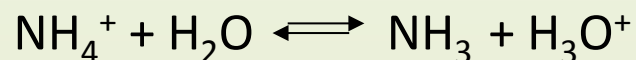
Básicas

Determinación cualitativa

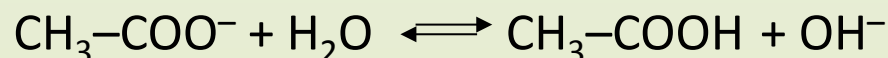
1. Disociar la sal en sus iones
2. Identificar su procedencia
3. Determinar cuáles se pueden hidrolizar
4. Plantear y analizar el equilibrio de hidrólisis

Es la reacción de los iones de una sal con el agua. Sólo es apreciable cuando estos iones proceden de un ácido o una base débil:

► Hidrólisis ácida (de un catión):



► Hidrólisis básica (de un anión):



Hidrólisis de sales

Es la reacción de los iones de una sal con el agua. Sólo es apreciable cuando estos iones proceden de un ácido o una base débil:

- ▶ Hidrólisis ácida (de un catión): $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
- ▶ Hidrólisis básica (de un anión): $\text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} + \text{OH}^-$

Tipos de hidrólisis

Según procedan el catión y el anión de un ácido o una base fuerte o débil, las sales se clasifican en:

- Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte.
Ejemplo: NaCl pH = 7
- Sales procedentes de ácido débil y base fuerte.
Ejemplo: NaCN pH > 7
- Sales procedentes de ácido fuerte y base débil.
Ejemplo: NH_4Cl pH < 7
- Sales procedentes de ácido débil y base débil.
Ejemplo: NH_4CN pH depende de K_a y K_b

VALORACIONES O TITULACIONES ÁCIDO-BASE

Se utilizan para determinar la concentración de un ácido o de una base en una disolución.

Una disolución que contiene una concentración conocida de base (o ácido) se hace reaccionar con una disolución de ácido (o de base) de concentración desconocida.

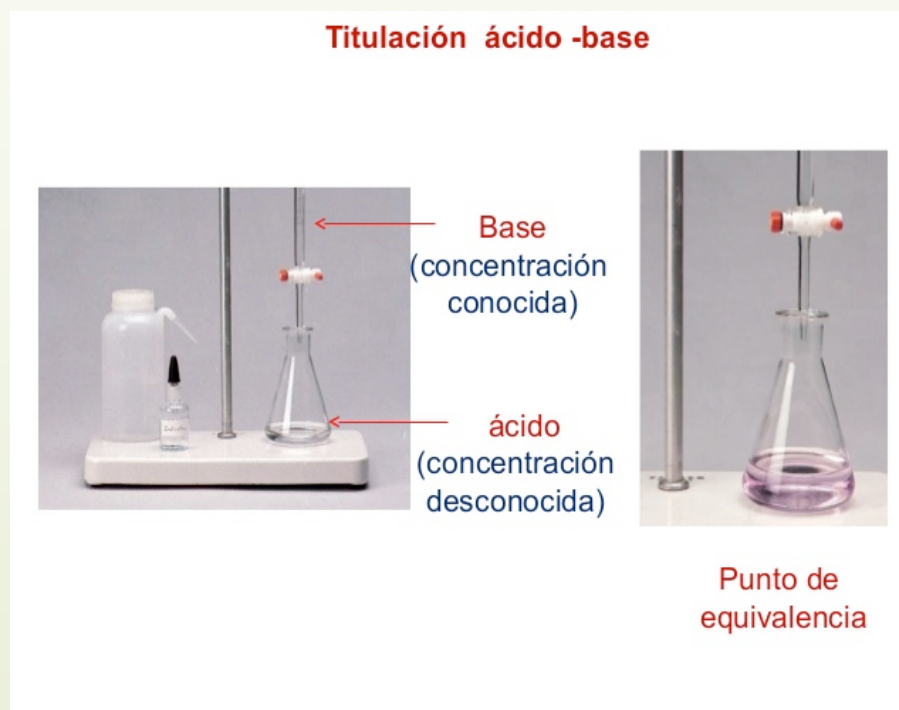
En un Erlenmeyer se coloca un volumen conocido de la sustancia que se desea titular o valorar (determinar su concentración) y se agregan gotas de indicador.

Se carga la bureta con la solución del reactivo titulante.

Se mide el volumen de la disolución de base (o ácido) necesario para que consuma (neutralice) todo el ácido (o base).

Cuando se observa cambio de color en la solución, se está en situación de **Punto Final**, se encuentra dentro de un intervalo de valores.

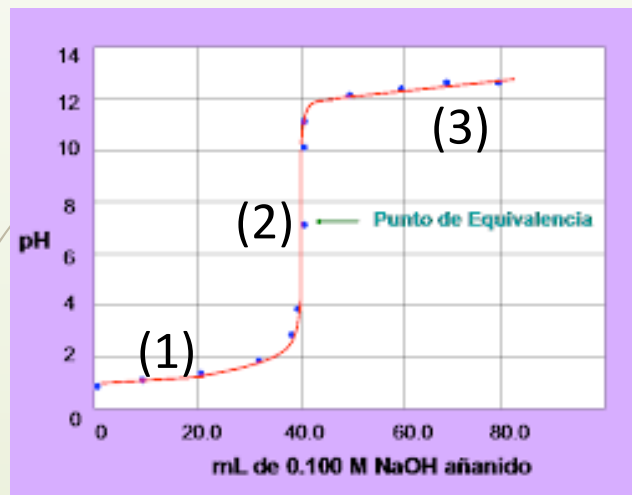
Cuando se logra la neutralización completa se ha alcanzado el **Punto de equivalencia**, que es un punto contenido dentro del rango del punto final.



CURVAS DE TITULACIÓN

Son representaciones gráficas de la variación del pH en el transcurso de la valoración:

- Permiten estudiar los diferentes casos de valoración.
- Ayudan a predecir el intervalo de pH en el cambio (Punto Final).
- Facilitan la selección del indicador.



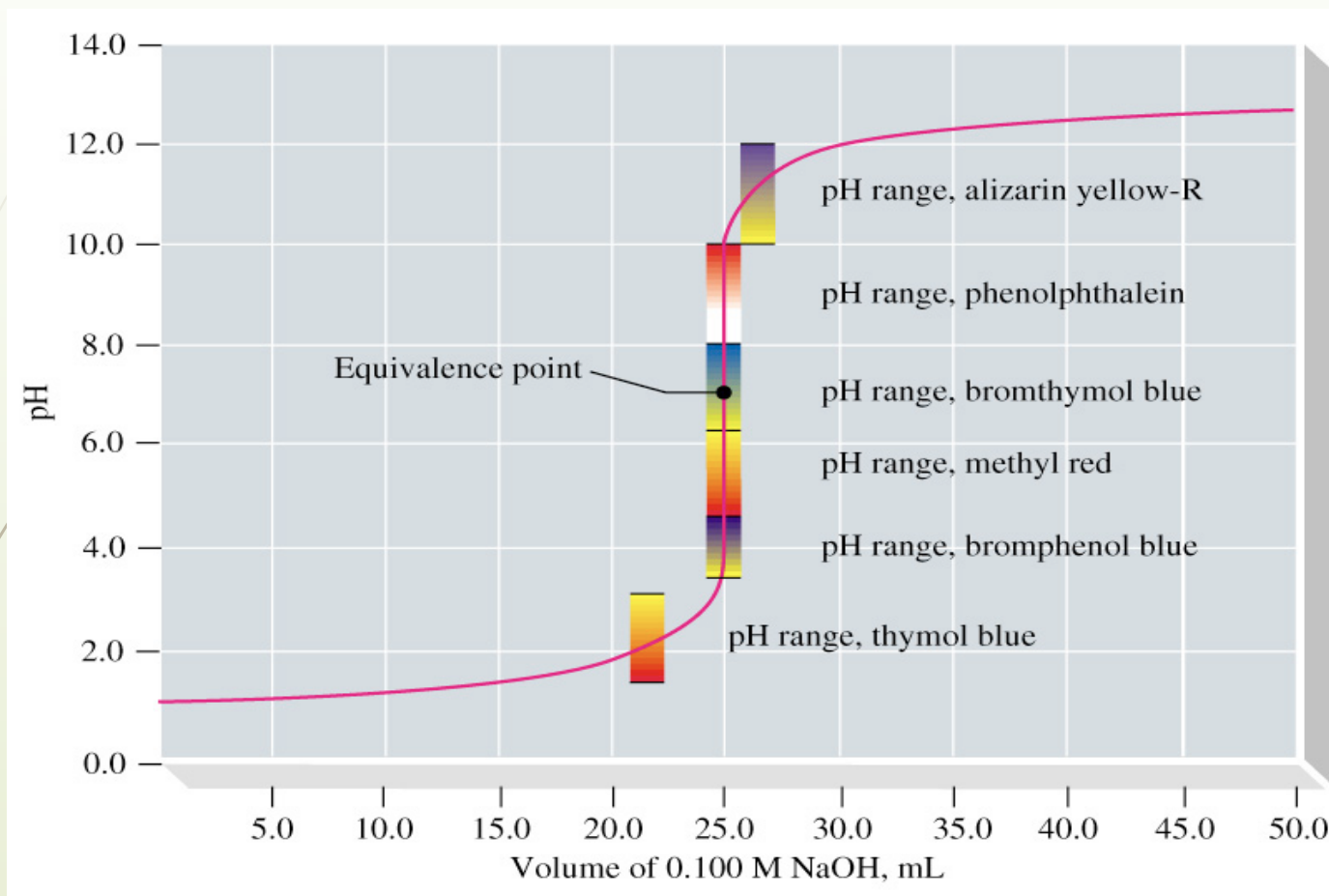
Hay que resaltar tres zonas:

- 1- **Antes** de alcanzar el **Punto de Equivalencia**
- 2- El **Punto de Equivalencia** (Dentro del rango del punto final registrado por el indicador)
- 3- **Después** del **Punto de Equivalencia**

Los casos más frecuentes son:

- a. Valoración de ácido fuerte con base fuerte.
- b. Valoración de base fuerte con ácido fuerte.
- c. Valoración de ácido o base débil con base o ácido fuerte.

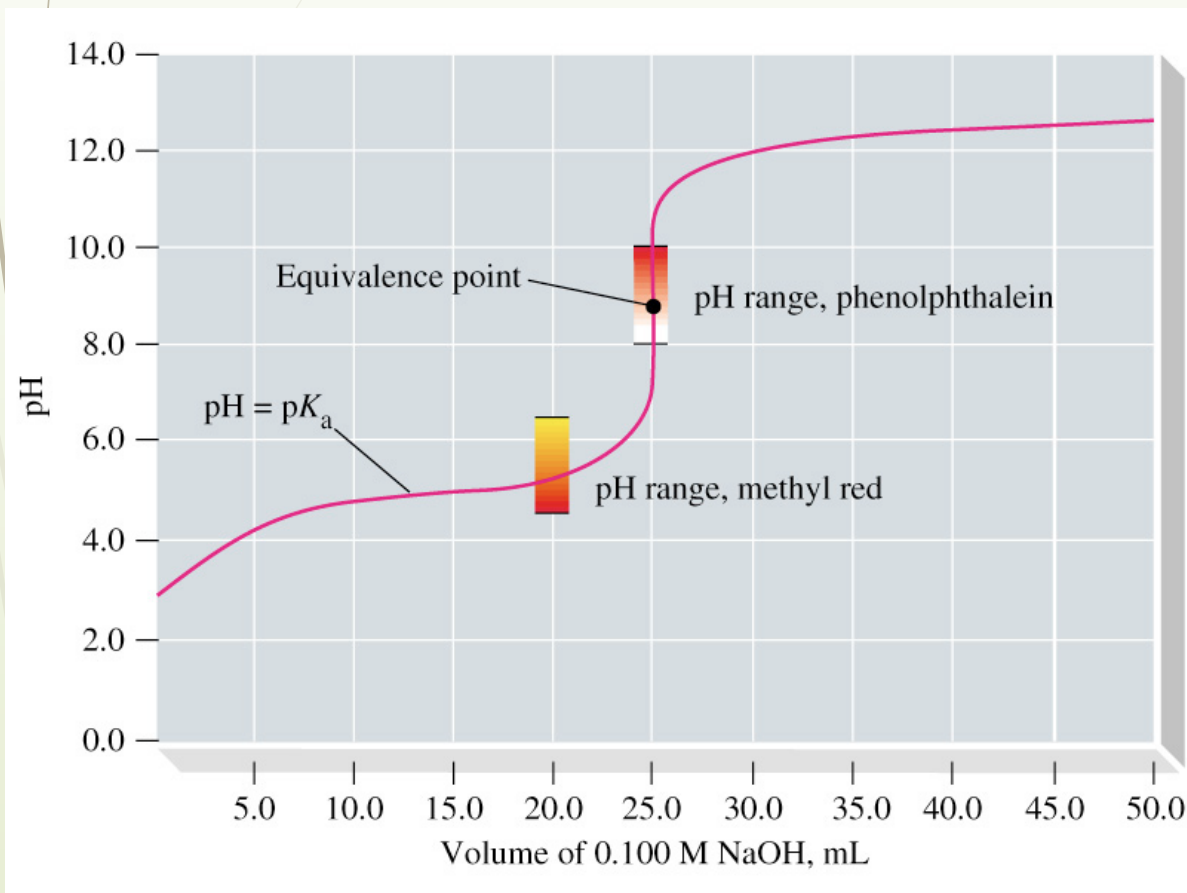
Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.



Es importante que el intervalo de viraje del indicador coincida con el salto de pH que se produce cuando alcanzamos el punto de equivalencia.

Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte:

La situación es distinta al caso anterior ya que para el cálculo del pH entran en juego distintos tipos de equilibrios dependiendo de la relación de concentraciones.



- El pH inicial lo fija la K_a o K_b .
- El pH se corresponde con el de la disolución reguladora o amortiguadora que se forma en el transcurso de la valoración.
- El pH en el Punto de Equivalencia se corresponde con el de la sal formada.
- El pH depende del exceso de base o ácido añadido.

pH en el punto de equivalencia

- Si se valora ácido fuerte con base fuerte (o al revés) $\text{pH} = 7$
- Si se valora ácido débil con base fuerte $\text{pH} > 7$
- Si se valora base débil con ácido fuerte $\text{pH} < 7$

*Se indica que se ha obtenido el punto de equivalencia mediante un **indicador apropiado**, es decir que cambie de color justo cuando la reacción llega al punto de equivalencia.*

INDICADORES:

Son sustancias orgánicas con propiedades ácido-base de carácter débil y cuyas formas disociadas (par conjugado) presentan coloraciones distintas o diferenciadas, pudiendo existir una gamma amplia de colores en la transición.

El mejor indicador es potenciométrico (electrodo de vidrio), pero se usan con frecuencia indicadores químicos.

Propiedades ideales:

Que posea carácter (ácido/base) más débil que el analito en estudio.

Que presente en concentraciones muy bajas no interfieran con la curva de valoración.

Que produzca cambios perceptibles y nítidos de color en el P.E.

