

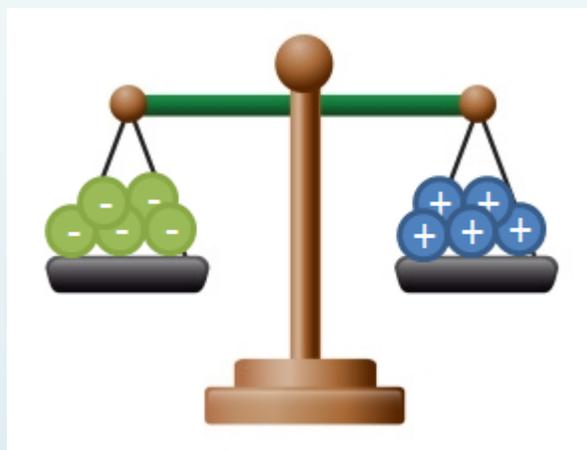


**UNCUYO**  
UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE CUYO



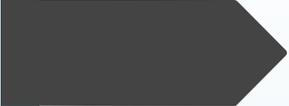
**FCEN**

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
Naturaleza – Ciencia – Humanismo



# EQUILIBRIO IÓNICO

2019



# 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}^+$ )

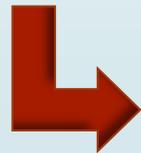


**Base:** Sustancia que en disolución acuosa entrega  $\text{OH}^-$



Limitaciones:

- Sustancias con propiedades básicas que no contienen iones hidroxilo, por ejemplo  $\text{NH}_3$ .
- Se limita a disoluciones acuosas.



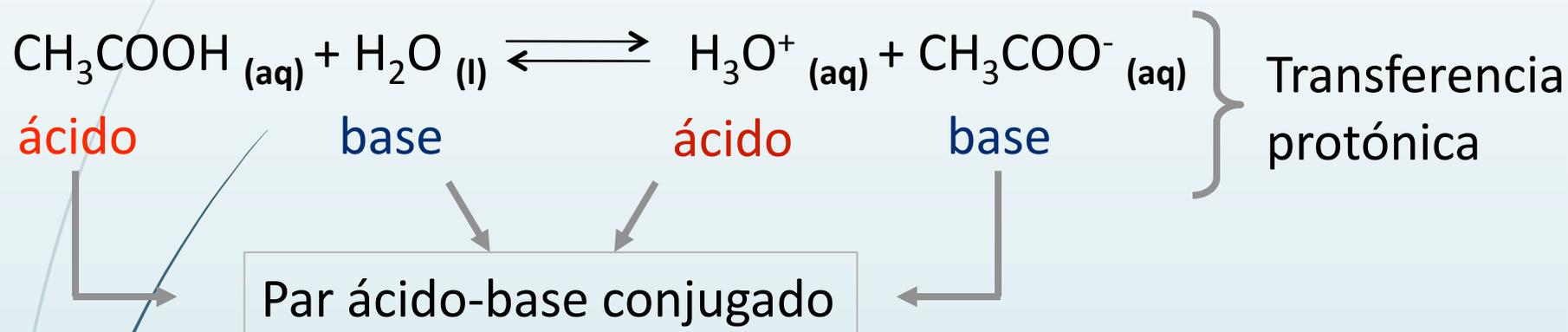
Se requiere una perspectiva más general

# DEFINICIONES

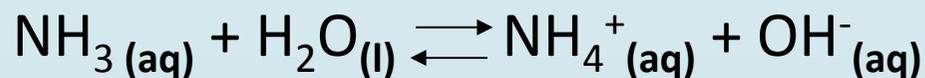
## Brönsted-Lowry (1923)

**Ácido:** Especie que tiende a ceder un ión  $\text{H}_3\text{O}^+$

**Base:** Especie que tiende a aceptar un ión  $\text{H}_3\text{O}^+$



- Ventajas {
- Ya no se limita a disoluciones acuosas.
  - Se explica el comportamiento básico de  $\text{NH}_3$ .



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

# Tabla de Brönsted

Fuerza relativa de pares conjugados ácido-base

Ácido		Base conjugada	
HClO <sub>4</sub>	<p>Ácidos fuertes. Se suponen disociados al 100% en disolución acuosa.</p>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
HI		I <sup>-</sup>	
HBr		Br <sup>-</sup>	
HCl		Cl <sup>-</sup>	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
HNO <sub>3</sub>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		H <sub>2</sub> O	
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
HF		<p>Ácidos débiles. En el equilibrio hay una mezcla de moléculas de ácido no ionizadas, así como de iones H<sup>+</sup> y de base conjugada.</p>	F <sup>-</sup>
HNO <sub>2</sub>			NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
HCOOH	HCOO <sup>-</sup>		
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>		
HCN	CN <sup>-</sup>		
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>		
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>		

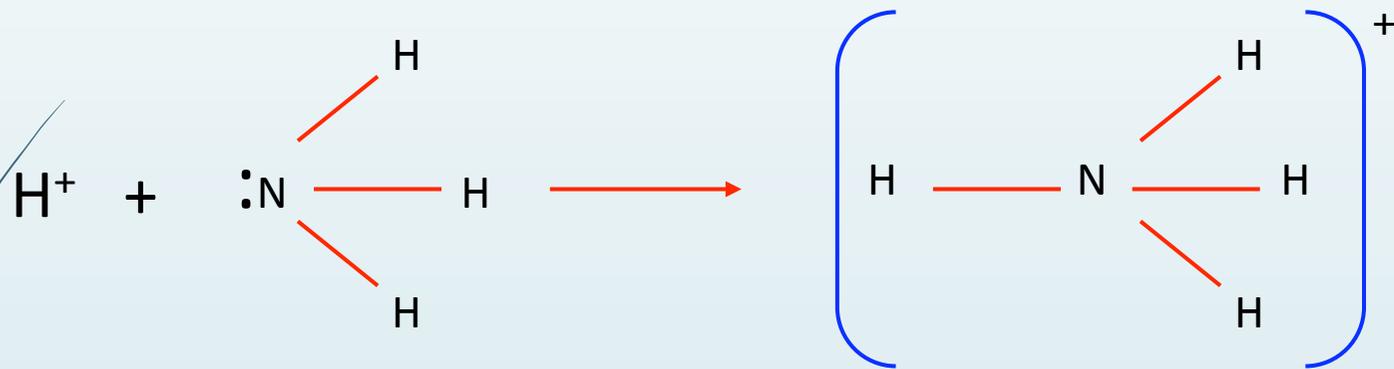
Aumento de la fuerza ácida

Aumento de la fuerza básica

# DEFINICIONES

## Lewis (1923)

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



**Base:** Especie que puede aportar pares de electrones.

Ejemplo:  $NH_3$

**Ácido:** Especie que puede aceptar pares de electrones.

Ejemplo:  $BF_3$

## Autoionización del agua

El agua tiene conductividad eléctrica pequeña, lo que indica que está parcialmente disociado en iones (aproximadamente una de cada 500 millones de moléculas de agua se disocia):



Y su constantes es:

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

En las soluciones acuosas diluidas, el agua es pura y prácticamente se encuentra sin disociar. La expresión resultante recibe el nombre de constante de autoprotólisis del agua y se escribe como  $K_w$ , Producto iónico del agua.

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

La constante de equilibrio ( $K$ ) se ha determinado con precisión y es igual a  $1,8 \times 10^{-16}$  M. La concentración del agua pura sin disociar es 55,55 M ( $1000 \text{ g}/18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$$1,8 \cdot 10^{-16} \times 55,55 = K_w$$

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} = [\text{OH}^-]$$

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

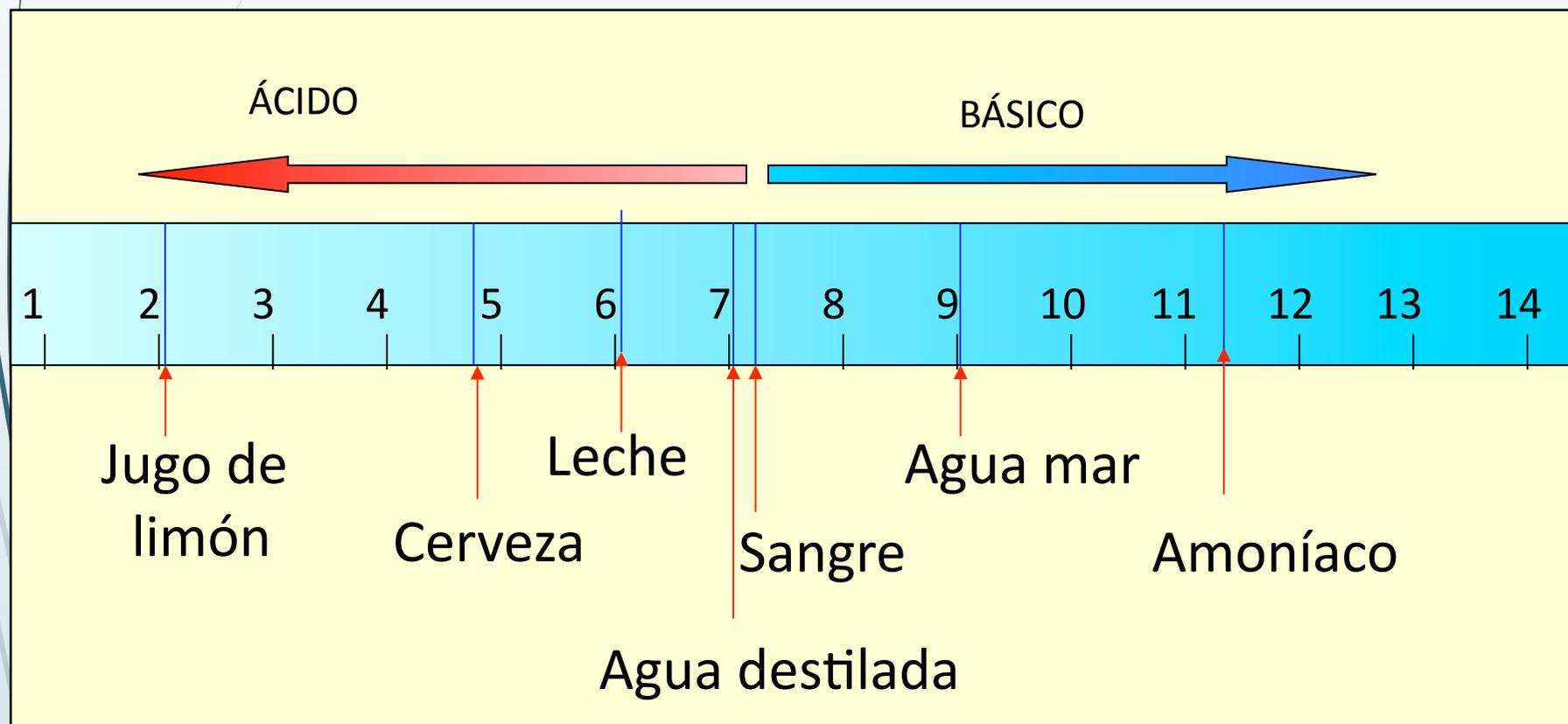
Neutras:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7$

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:

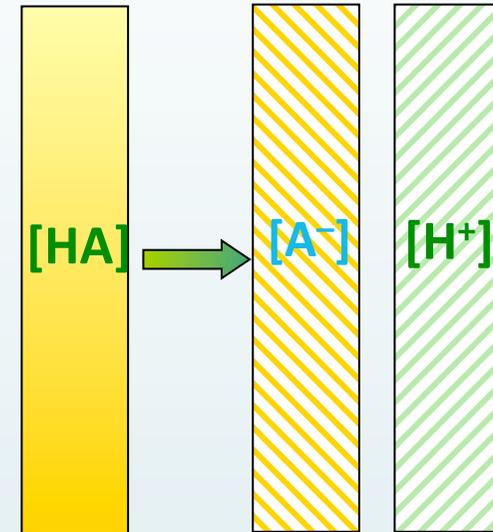
$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] + -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-14}$$

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

# Electrolitos fuertes y débiles

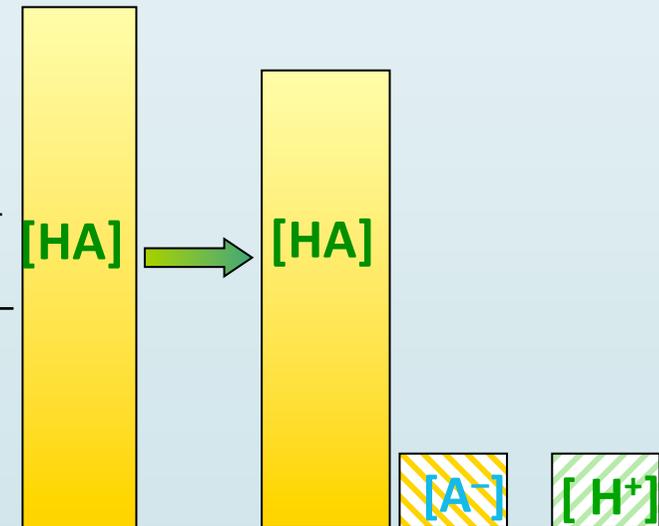
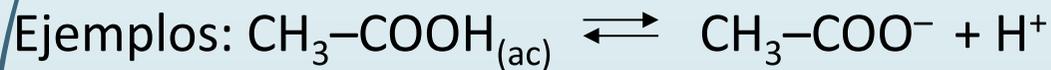
## Electrolitos fuertes: ( $\longrightarrow$ )

Están totalmente disociados



## Electrolitos débiles: ( $\rightleftharpoons$ )

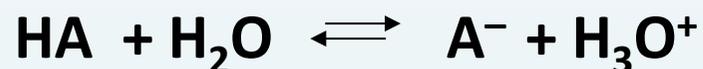
Están disociados parcialmente



# 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 ( $[H_2O] \approx$  constante) la fuerza de un ácido HA depende de la constante de equilibrio:



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

$$K_c \times [H_2O] = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]} = K_a \quad \text{Constante de acidez}$$

- 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.

# Fuerza de bases

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



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

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

## Fuerza de ácidos y bases (pK)

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  $K_b$ .

Las constantes de acidez y basicidad suelen informarse como sus logaritmos negativos mediante la definición:

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

- Cuanto mayor es el valor de  $K_a$  o  $K_b$  mayor es la fuerza del ácido o de la base.
- Igualmente, cuanto mayor es el valor de  $pK_a$  o  $pK_b$  más débil es el ácido o la base.

## El pH de las soluciones de ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

Para calcular el pH y la desprotonación porcentual de una solución de un ácido débil, se debe construir un cuadro de equilibrio y determinar la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  mediante el empleo de la constante de acidez ( $K_a$ ).

Ejemplo:

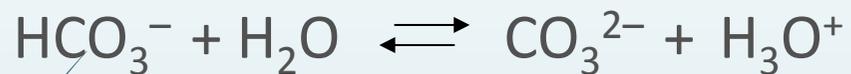
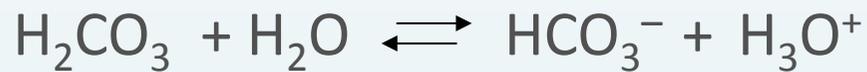
Calcule el pH y la desprotonación porcentual del ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) en 0,080 M siendo la  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ .

Para calcular el pH de una solución de una base débil, se debe construir un cuadro de equilibrio para calcular el pOH a partir del valor de la constante  $K_b$  y convertir dicho pOH en pH utilizando la relación  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

# Ácidos polipróticos

Son aquellos que pueden ceder más de un H<sup>+</sup>. Por ejemplo el H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que es diprótico.

Existen pues, tantos equilibrios como H<sup>+</sup> disocien:



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

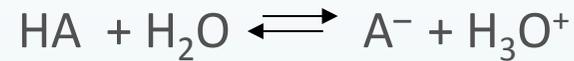
$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

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

Las constantes sucesivas siempre van disminuyendo.

# Relación entre $K_a$ y $K_b$ conjugada

Equilibrio de disociación de un ácido:



Reacción de la base conjugada con el agua:



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

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

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

- 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

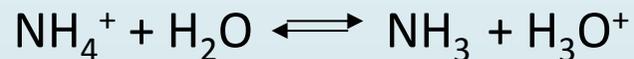
## Comportamiento ácido–base de las sales

### *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):



# 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       $\text{pH} = 7$
- Sales procedentes de ácido débil y base fuerte.  
Ejemplo: NaCN       $\text{pH} > 7$
- Sales procedentes de ácido fuerte y base débil.  
Ejemplo:  $\text{NH}_4\text{Cl}$        $\text{pH} < 7$
- Sales procedentes de ácido débil y base débil.  
Ejemplo:  $\text{NH}_4\text{CN}$        $\text{pH}$  depende de  $K_a$  y  $K_b$

## Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte.

### Ejemplo: NaCl

- **NO SE PRODUCE HIDRÓLISIS** ya que tanto el  $\text{Na}^+$  que es un ácido muy débil como el  $\text{Cl}^-$  que es una base muy débil apenas reaccionan con agua. Es decir los equilibrios:



están muy desplazados hacia la izquierda.

**Disolución neutra**

## Sales procedentes de ácido débil y base fuerte.

### Ejemplo: NaCH<sub>3</sub>COO

- **SE PRODUCE HIDRÓLISIS BÁSICA** ya que el Na<sup>+</sup> es un ácido muy débil y apenas reacciona con agua, pero el CH<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup> es una base fuerte y sí reacciona con ésta de forma significativa:



lo que provoca que el pH > 7

**Disolución básica**

## Sales procedentes de ácido fuerte y base débil.

### Ejemplo: $\text{NH}_4\text{Cl}$

- **SE PRODUCE HIDRÓLISIS ÁCIDA** ya que el  $\text{NH}_4^+$  es un ácido relativamente fuerte y reacciona con agua mientras que el  $\text{Cl}^-$  es una base débil y no lo hace de forma significativa:



lo que provoca que el  $\text{pH} < 7$

**Disolución ácida**

## Sales procedentes de ácido débil y base débil.

### Ejemplo: $\text{NH}_4\text{CN}$

En este caso tanto el catión  $\text{NH}_4^+$  como el anión  $\text{CN}^-$  se hidrolizan y la disolución será ácida o básica según qué ion se hidrolice en mayor grado.

Como  $K_b(\text{CN}^-) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  y  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

en este caso, la disolución es básica ya que  $K_b(\text{CN}^-)$  es mayor que  $K_a(\text{NH}_4^+)$

- Si  $K_a$  (catión)  $>$   $K_b$  (anión) = Disolución ácida.
- Si  $K_a$  (catión)  $<$   $K_b$  (anión) = Disolución básica.
- Si  $K_a$  (catión) =  $K_b$  (anión) = Disolución neutra.

# 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.

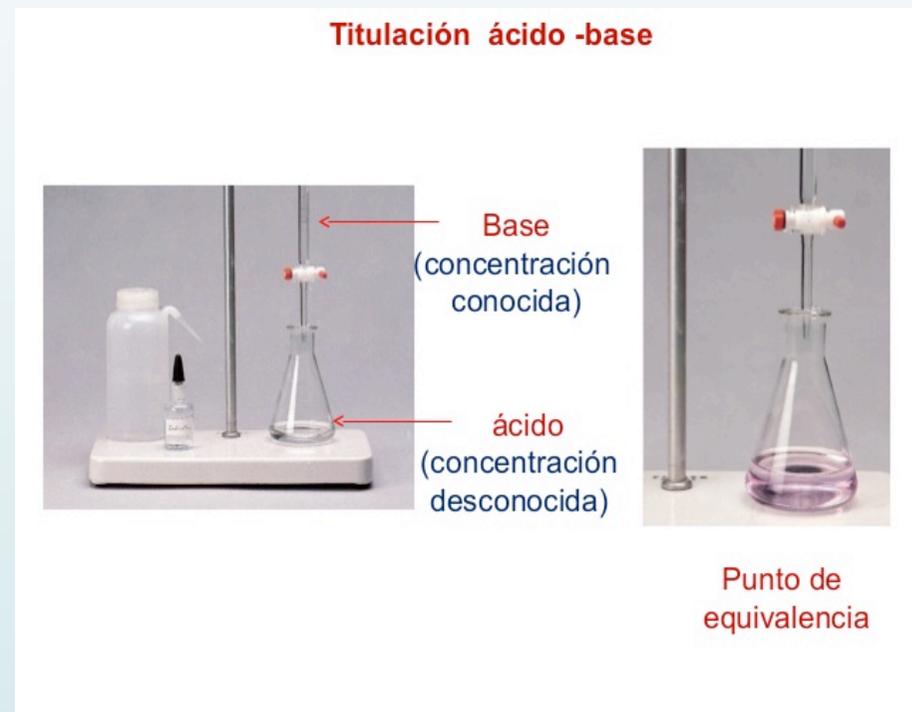
En un Erlenmeyer se coloca un volumen conocido de la sustancia que se desea titular o valorar (determinar su concentración) y se agregan gotas de indicador.

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.

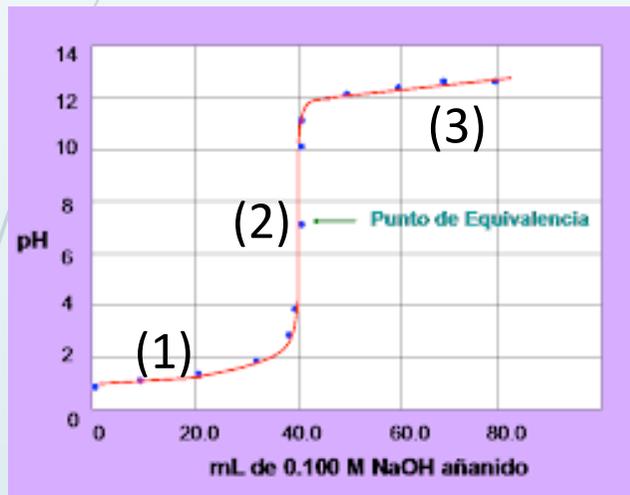
Cuando se logra la neutralización completa se ha alcanzado el **Punto de equivalencia**, que es un punto contenido dentro del rango del punto final.



# 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.



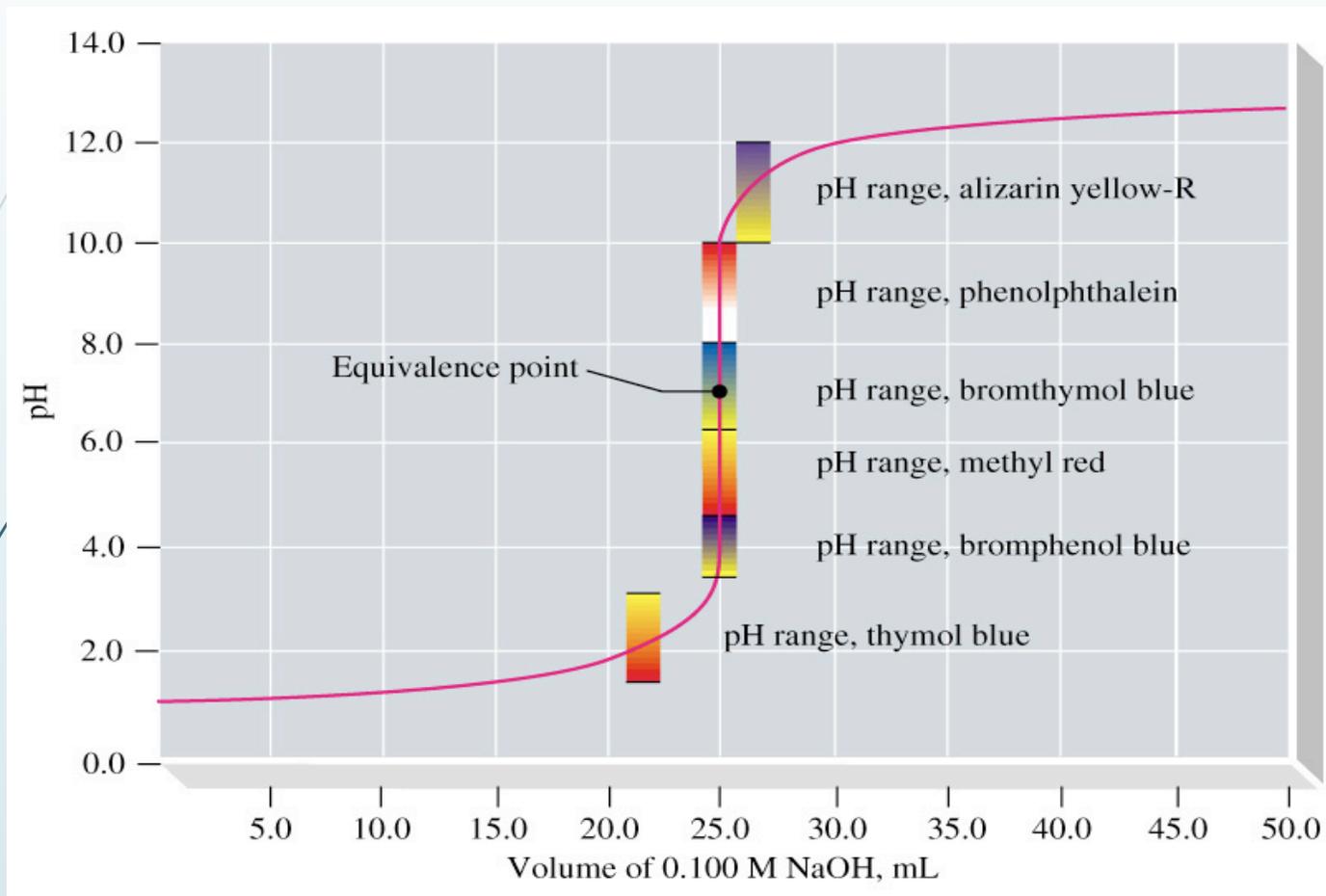
Hay que resaltar tres zonas:

- 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.

## *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:**

Posee carácter (ácido/base) mas débil que el analito en estudio.

Presente en concentraciones muy bajas que no interfieren con la curva de valoración.

Produce cambios perceptibles y nítidos de color en el P.E.

# Intervalos de viraje de indicadores

