

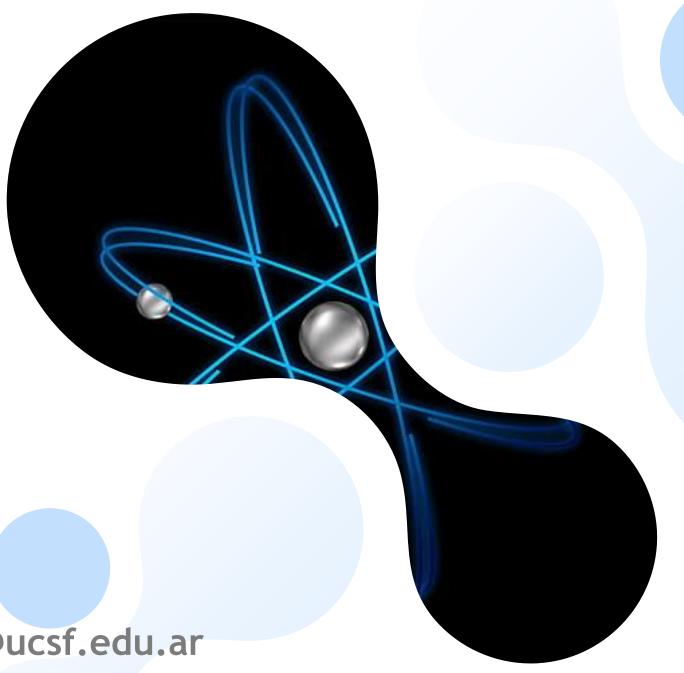




Facultad de Ciencias de la Salud

# Química General

Cristhian Andrés Fonseca B.





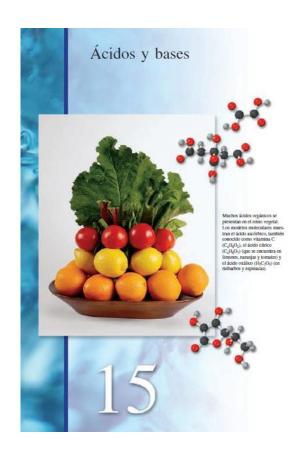
cristhian.fonsecabenitez@ucsf.edu.ar

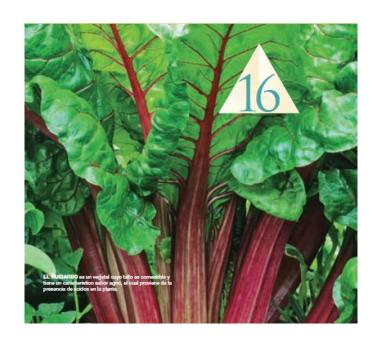


# Ácidos y Bases I



## Bibliografía de apoyo





**EQUILIBRIOS** ÁCIDO-BASE

#### **Equilibrios iónicos I:** ácidos y bases





- 18.2 Autoionización del agua
- 18.3 Escalas de pH y pOH
- 18.4 Constante de ionización de ácidos y bases monopróticos débiles
- 18.5 Ácidos polipróticos
- 18.7 Sales de bases fuertes y ácidos fuertes
- 18.8 Sales de bases fuertes y ácidos débiles 18.9 Sales de bases débiles y ácidos fuertes
- 18.10 Sales de bases débiles y ácidos débiles 18.11 Sales que contienen cationes pequenos con carga grande

Chang, Capítulo 15

Brown, Capítulo 16

Whitten, Capítulo 18



#### Ácidos

- Tienen sabor agrio como en el caso del ácido cítrico en la naranja y el limón.
- Cambian el color del papel tornasol azul a rosa, el anaranjado de metilo a rojo y deja incolora a la fenolftaleína.
- Son corrosivos.
- Producen quemaduras en la piel.
- Son buenos conductores de la electricidad en disoluciones acuosas.
- Reaccionan con metales activos formando sal e hidrógeno.
- Reaccionan con bases para formar sal más agua.
- Reaccionan con óxidos metálicos para formar sal más agua.

#### Bases

- Poseen un sabor amargo característico.
- Cambian el papel tornasol rojo en azul.
- La mayoría son irritantes para la piel (cáusticos) ya que disuelven la grasa cutánea. Son destructivos en distintos grados para los tejidos humanos. Los polvos, nieblas y vapores provocan irritación respiratoria, de piel, ojos, y lesiones del tabique de la nariz.
- Sus disoluciones conducen la corriente eléctrica.
- Tienen un tacto jabonoso.
- Son solubles en agua (sobre todo los hidróxidos).
- Reaccionan con ácidos formando sal y agua.



Desde la antigüedad, se conocían sustancias ácidas y básicas.

El vinagre (lat. *vinacris*: vino agrio) se utilizaba en la antigua Mesopotamia y Egipto con fines culinarios y medicinales.

El jabón en la antigua Mesopotamia y Egipto se producía al hervir grasas animales y vegetales con cenizas de plantas (árabe *alkali*: cenizas).

Para la higiene personal, los griegos y romanos utilizaban trozos de arcilla, arena, piedra pómez, cenizas, y sosa (hidróxido de sodio) conocida en el mundo romano como *natrium* (de aquí viene el símbolo químico del sodio, Na).

Los griegos y romanos utilizaban amoníaco, que obtenían de la fermentación de la orina, para blanquear la ropa y los tejidos.







# Ácidos y Bases

Arrehnius propuso que los ácidos son sustancias que liberan H<sup>+</sup> cuando están en solución acuosa, mientras que las bases, *álcalis* o hidróxidos liberan grupos OH<sup>-</sup>. A las sustancias que se pueden disociar en iones cuando están en solución acuosa, las denominó **electrolitos**. Las soluciones de electrolitos son capaces de conducir la electricidad.





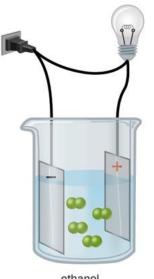




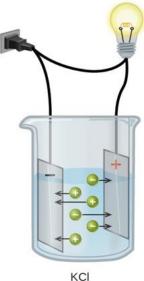


H<sup>+</sup> es el grupo funcional de los **ácidos** 

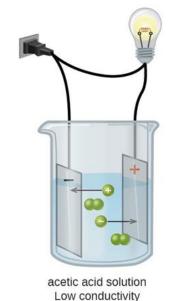
OH- es el grupo funcional de los hidróxidos (bases)



ethanol No conductivity



KCI High conductivity



**Svante Arrehnius** 



# Ácidos y Bases: Teoría de Brønsted-Lowry

El concepto de Arrhenius sobre los ácidos y las bases, aunque es útil, tiene limitaciones. Una de ellas es que está restringido a las disoluciones acuosas. En 1923 el químico danés Johannes Brønsted y el químico inglés Thomas Lowry propusieron, cada uno de forma independiente, una definición más general de los ácidos y las bases. Su concepto se fundamenta en el hecho de que las reacciones ácido-base implican la transferencia de iones H<sup>+</sup> de una sustancia a otra.

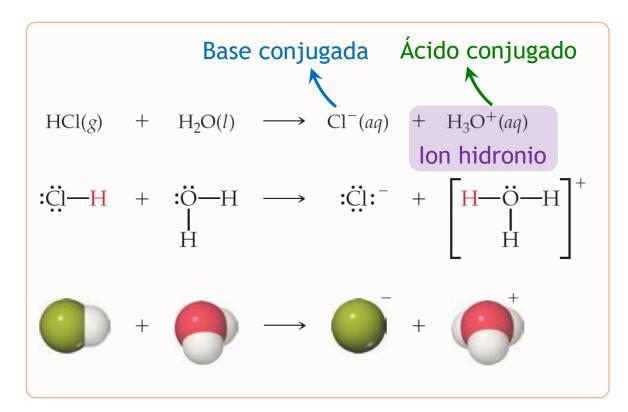
#### Teoría de Brønsted-Lowry

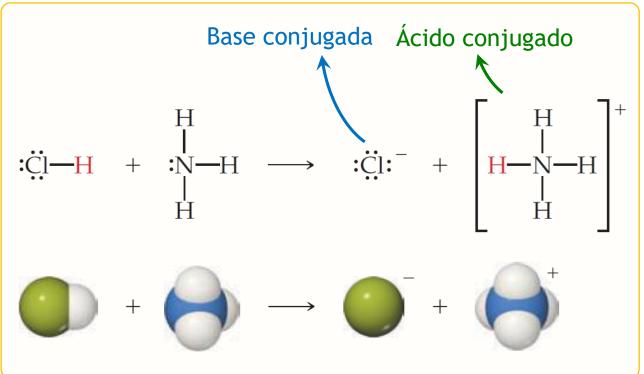
Ácidos Sustancias que ceden H<sup>+</sup> Bases
Sustancias que
aceptan H+



# Ácidos y Bases: Teoría de Brønsted-Lowry

La **base conjugada** de un ácido de Brønsted es la especie que resulta cuando el ácido pierde un protón. A la inversa, un **ácido conjugado** resulta de la adición de un protón a una base de Brønsted. Todo ácido de Brønsted tiene una base conjugada y toda base de Brønsted tiene un ácido conjugado.







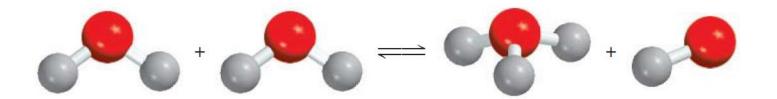
### Propiedades ácido-base del agua

Una de las propiedades especiales del agua es su capacidad para actuar como ácido o como base. El agua se comporta como una base en reacciones con ácidos como HCl y CH<sub>3</sub>COOH y funciona como un ácido frente a bases como el NH<sub>3</sub>, ya que experimenta un ligero equilibrio de autoionización:

$$H_2O_{(\ell)} \iff H_{(ac)}^+ + OH_{(ac)}^-$$

$$H \longrightarrow O : + H \longrightarrow O : \Longrightarrow H \longrightarrow H \longrightarrow H \longrightarrow O : -$$

$$H_2O + H_2O \Longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$



$$K_{\rm c} = [{\rm H_3O^+}][{\rm OH^-}] = [{\rm H^+}][{\rm OH^-}]$$

$$K_w = [\mathrm{H}^+][\mathrm{OH}^-]$$

Constante de producto iónico

A 25°C, 
$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$$

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



### Propiedades ácido-base del agua

A 25°C, 
$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$$

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

Temperatura	
(°C)	$K_{ m w}$
0	$1.1 \times 10^{-15}$
10	$2.9 \times 10^{-15}$
25	$1.0 \times 10^{-14}$
37*	$2.4 \times 10^{-14}$
45	$4.0 \times 10^{-14}$
60	$9.6 \times 10^{-14}$

<sup>\*</sup>Temperatura normal del cuerpo humano.

$$[H^+] > [OH^-]$$
  
 $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} M$ 

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$$

$$[H^+] < [OH^-]$$
  
 $[H^+] < 1.0 \times 10^{-7} M$ 



Solución ácida  $[H^+] > [OH^-]$   $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ 



Solución neutra  $[H^+] = [OH^-]$   $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ 

#### Solución Ácida

#### Solución Neutra

Solución Básica

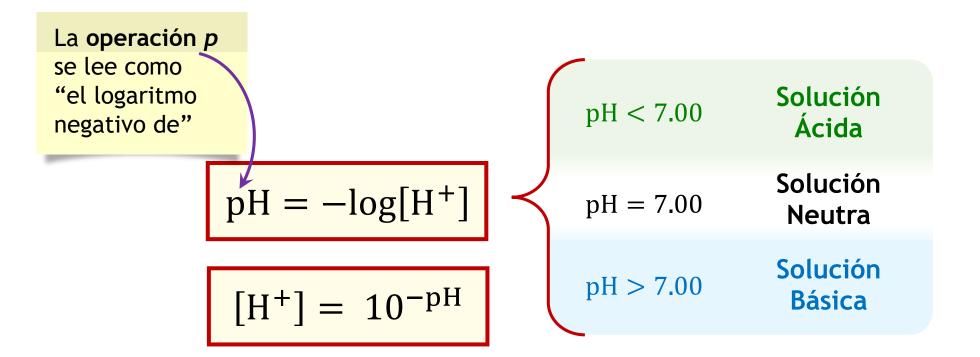


 $\begin{aligned} & \textbf{Soluci\'{o}n b\'{a}sica} \\ & [H^+] < [OH^-] \\ & [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \end{aligned}$ 



### pH: Una medida de la acidez

Debido a que las concentraciones de los iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> en disoluciones acuosas con frecuencia son números muy pequeños, el pH ayuda a trabajar con números más redondos. El pH de una solución se define como *el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno* (en mol/L):



La **escala de pH** va desde un
valor de 0
hasta 14



### pH: Una medida de la acidez

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

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

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

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

$$-\log K_w = -\log[H^+] + (-\log[OH^-])$$

$$pH + pOH = 14$$

$[H_3O^+]$	pН			рОН	[OH <sup>-</sup> ]	
$10^{-15}$ $10^{-14}$ $10^{-13}$ $10^{-12}$ $10^{-11}$ $10^{-10}$ $10^{-9}$ $10^{-8}$ $10^{-7}$ $10^{-6}$ $10^{-5}$ $10^{-4}$ $10^{-3}$ $10^{-2}$ $10^{-1}$ $1$ $10^{1}$	15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1	Concentración de H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Concentración de OH-	-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15	$10^{1}$ $1$ $10^{-1}$ $10^{-2}$ $10^{-3}$ $10^{-4}$ $10^{-5}$ $10^{-6}$ $10^{-7}$ $10^{-8}$ $10^{-9}$ $10^{-10}$ $10^{-11}$ $10^{-12}$ $10^{-13}$ $10^{-14}$ $10^{-15}$	Aumenta la acidez



Los ácidos fuertes son electrólitos fuertes que, para fines prácticos, se supone que se ionizan completamente en el agua. La mayoría de los ácidos fuertes son ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO₃), el ácido perclórico (HClO₄) y el ácido sulfúrico  $(H_2SO_4)$ :

	Ácido	Base conjugada
	HClO <sub>4</sub> (ácido perclórico)	ClO <sub>4</sub> (ion perclorato)
fuertes	HI (ácido yodhídrico)	$\Gamma$ (ion yoduro)
fue	HBr (ácido bromhídrico)	Br (ion bromuro)
Ácidos	HCl (ácido clorhídrico)	Cl (ion cloruro)
Ácio	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ácido sulfúrico)	HSO <sub>4</sub> (ion hidrogenosulfato)
Ì	HNO <sub>3</sub> (ácido nítrico)	$NO_3^-$ (ion nitrato)

Recuerde que H<sup>+</sup>(ac) es igual que H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(ac)

La flecha en un solo sentido indica que la reacción ocurre (teóricamente) en un 100% y su constante de equilibrio  $K_a \gg 1$ 

$$\text{HNO}_{3(ac)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \xrightarrow{} \text{H}_3\text{O}_{(ac)}^+ + \text{NO}_{3(ac)}^- \qquad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]} \gg 1$$

$$K_a = \frac{[H^+][NO_3^-]}{[HNO_3]} \gg 1$$



Igual que los ácidos fuertes, las bases fuertes son electrólitos fuertes que se ionizan completamente en agua. Los hidróxidos de los metales alcalinos y los de algunos metales alcalinotérreos son bases fuertes. Todos los hidróxidos de los metales alcalinos son solubles. En el caso de los hidróxidos de los metales alcalinotérreos, el  $Be(OH)_2$  y el  $Mg(OH)_2$  son insolubles;  $Ca(OH)_2$  y  $Sr(OH)_2$  son ligeramente solubles, y el  $Ba(OH)_2$  es soluble.

$$Ba(OH)_{2(ac)} \xrightarrow{H_2O} Ba_{(ac)}^{2+} + 2OH_{(ac)}^{-}$$

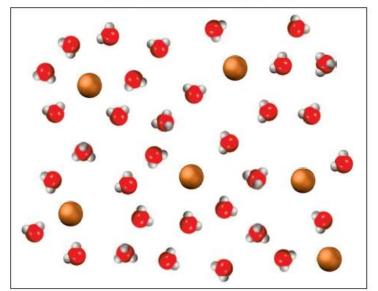
En sentido estricto, los hidróxidos de estos metales no son bases de Brønsted porque son incapaces de aceptar un protón. Sin embargo, el ion hidróxido (OH-), que se forma cuando se ionizan, es una base de Brønsted porque puede aceptar un protón:

$$H_3O_{(ac)}^+ + OH_{(ac)}^- \longrightarrow 2H_2O_{(\ell)}$$

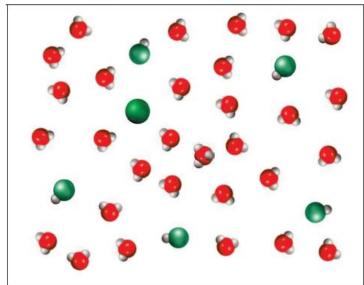


La mayor parte de los ácidos son **ácidos débiles**, los cuales se ionizan, sólo en forma limitada, en el agua. En el equilibrio, las disoluciones acuosas de los ácidos débiles contienen una mezcla de moléculas del ácido sin ionizar, iones  $H_3O^+$  y la base conjugada. La ionización limitada de los ácidos débiles se relaciona mediante su constante de equilibrio de ionización,  $K_a$ .  $(K_a < 1)$ 









$$HF_{(ac)} \stackrel{H_2O}{\rightleftharpoons} H^+_{(ac)} + F^-_{(ac)}$$

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7.1 \times 10^{-4}$$





Las bases débiles, igual que los ácidos débiles, son electrólitos débiles. El amoniaco es una base débil. En agua se ioniza en forma muy limitada:

La flecha en ambos sentidos indica que la reacción no ocurre al 100% y su constante de equilibrio  $K_{eq} < 1$ 

$$NH_{3(ac)} + H_2O_{(\ell)} \implies NH_{4(ac)}^+ + OH_{(ac)}^-$$

Observe que, a diferencia de los ácidos, el  $NH_3$  no dona un protón al agua, sino que se comporta como una base al aceptar un protón de ésta para formar los iones  $NH_4^+$  y  $OH^-$ .

El subíndice *b* indica que la constante de equilibrio representa un equilibrio de disociación básica.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Los valores de  $K_a$  y  $K_b$  están **tabulados** a 25°C



TABLA 15.2 Fuerzas relativas de pares conjugados ácido-base					
	Ácido		Base conjugada	Base conjugada	
lel ácido	Ácidos fuertes	HClO <sub>4</sub> (ácido perclórico) HI (ácido yodhídrico) HBr (ácido bromhídrico) HCl (ácido clorhídrico) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ácido sulfúrico) HNO <sub>3</sub> (ácido nítrico) H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (ion hidronio)	ClO <sub>4</sub> (ion perclorato)  I <sup>-</sup> (ion yoduro)  Br <sup>-</sup> (ion bromuro)  Cl <sup>-</sup> (ion cloruro)  HSO <sub>4</sub> (ion hidrogenosulfato)  NO <sub>3</sub> (ion nitrato)	e la base	
Aumenta la fuerza del ácido	Ácidos débiles	HSO <sub>4</sub> (ion hidronio)  HSO <sub>4</sub> (ion hidrogenosulfato)  HF (ácido fluorhídrico)  HNO <sub>2</sub> (ácido nitroso)  HCOOH (ácido fórmico)  CH <sub>3</sub> COOH (ácido acético)  NH <sub>4</sub> (ion amonio)  HCN (ácido cianhídrico)  H <sub>2</sub> O (agua)  NH <sub>3</sub> (amoniaco)	H <sub>2</sub> O (agua)  SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ion sulfato)  F <sup>-</sup> (ion fluoruro)  NO <sub>2</sub> (ion nitrito)  HCOO <sup>-</sup> (ion formato)  CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (ion acetato)  NH <sub>3</sub> (amoniaco)  CN <sup>-</sup> (ion cianuro)  OH <sup>-</sup> (ion hidróxido)  NH <sub>2</sub> (ion amiduro)	Aumenta la fuerza de la base	

- 1. Si un ácido es fuerte, la fuerza de su base conjugada no puede medirse, ya que es muy débil.
- 2. El H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> es el ácido más fuerte que puede existir en solución acuosa. Los ácidos más fuertes que el H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> reaccionan con el agua para producir H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y sus bases conjugadas correspondientes.
- 3. El ion OH<sup>-</sup> es la base más fuerte que puede existir en solución acuosa. Las bases más fuertes que el OH<sup>-</sup> reaccionan con agua para producir OH<sup>-</sup> y sus ácidos conjugados correspondientes. Así, el ion óxido (O<sup>2-</sup>) es una base más fuerte que el OH<sup>-</sup>, por lo que reacciona completamente con el agua. Por esta razón el ion óxido no existe en soluciones acuosas.



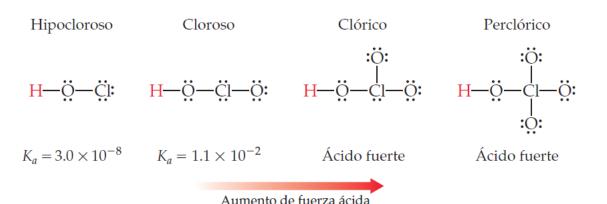
Para los compuestos binarios entre el hidrógeno y un no metal, la tendencia de la fuerza ácida aumenta hacia abajo y hacia la derecha de la tabla periódica. En este sentido, con respecto al agua, se pueden tener ácidos binarios fuertes como el HCl y el HBr, ácidos débiles como el H<sub>2</sub>S y el HF, bases débiles como el NH<sub>3</sub> y el PH<sub>3</sub> o sustancias neutras como el SiH<sub>4</sub> o CH<sub>4</sub>.

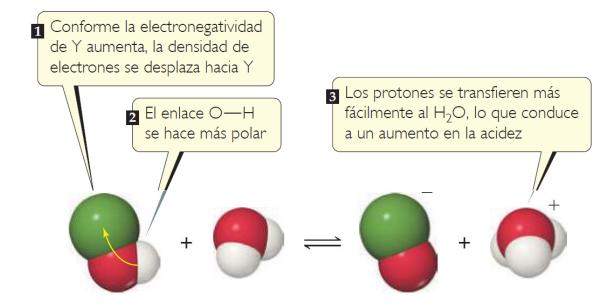
4A	5A	6A	7A
CH <sub>4</sub> Ni ácido ni base	$NH_3$ Base débil $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$	H <sub>2</sub> O	$\mathbf{HF}$ Ácido débil $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$
SiH <sub>4</sub> Ni ácido ni base	$PH_3$ Base muy débil $K_b = 4 \times 10^{-28}$	$H_2S$ Ácido débil $K_a = 9.5 \times 10^{-8}$	HCl Ácido fuerte
		H <sub>2</sub> Se	HBr Ácido fuerte

Aumento de fuerza ácida



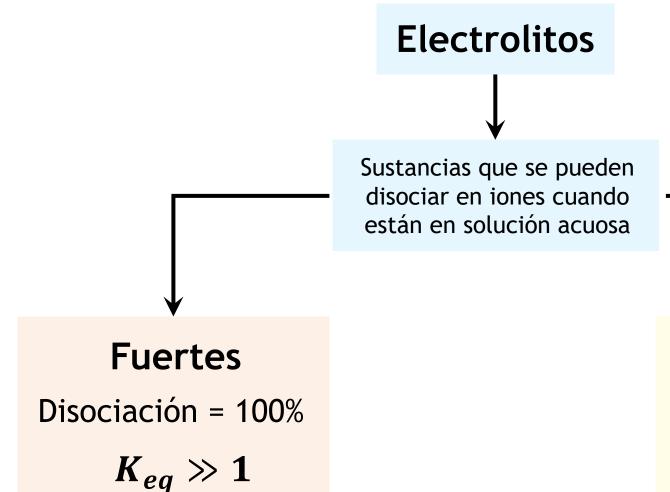
Para los compuestos ternarios, la fuerza está relacionada con la electronegatividad del no metal (Y). Por lo general, al aumentar la electronegatividad de Y, también lo hace la acidez de la sustancia. El incremento del número de átomos de oxígeno también ayuda a estabilizar la base conjugada mediante el aumento de su capacidad para "extender" su carga negativa. Por lo tanto, la fuerza de un ácido aumentará conforme se unan átomos adicionales electronegativos al átomo central Y.





	Electronegatividad Constante de				
Sustancia	<b>Ү</b> —ОН	de Y	disociación		
Ácido hipocloroso	Cl—OH	3.0	$K_a = 3.0 \times 10^{-8}$		
Ácido hipobromoso	Br—OH	2.8	$K_a = 2.5 \times 10^{-9}$		
Ácido hipoyodoso	I—OH	2.5	$K_a = 2.3 \times 10^{-11}$		
Agua	Н—ОН	2.1	$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$		





Los valores de  $K_a$  y  $K_b$  están **tabulados** a 25° C

#### **Débiles**

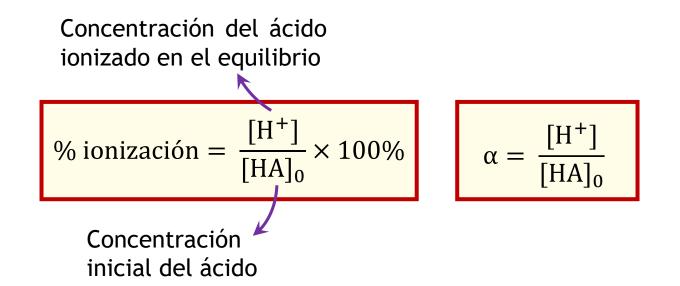
Disociación < 100%

$$K_{eq} < 1$$



#### Porcentaje de ionización

La magnitud de  $K_a$  indica la fuerza de un ácido. Otra forma de medir la fuerza de un ácido es mediante su **porcentaje de ionización**. Para un ácido monoprótico HA, la concentración del ácido que se ioniza es igual a la concentración de iones H $^+$  o a la concentración de iones A $^-$  en el equilibrio.



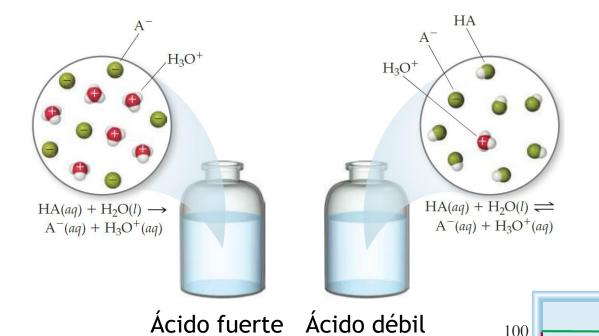
Cuanto más fuerte es un ácido, mayor será su porcentaje de ionización. Cuanto más diluido esté un ácido débil, mayor será su porcentaje de ionización.

El grado de disociación ( $\alpha$ ) es un valor entre 0 y 1, en lugar de un porcentaje, y es otra manera de expresar la cantidad de ácido disociado en el equilibrio.

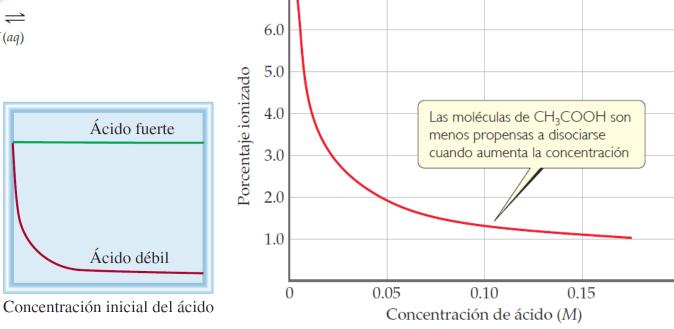


#### Porcentaje de ionización

% de ionización



Cuanto más fuerte es un ácido, mayor será su porcentaje de ionización. Cuanto más diluido esté un ácido débil, mayor será su porcentaje de ionización.



Ácido fuerte

Ácido débil

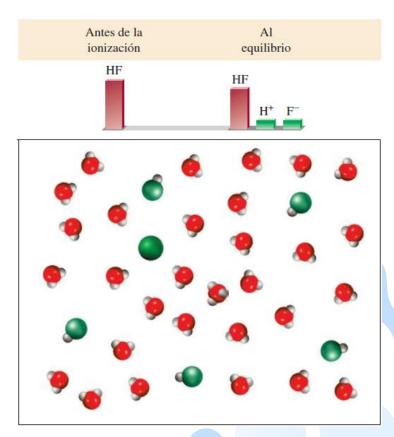


#### 1. Aproximación

Consideremos el siguiente equilibrio de disociación ácida para una solución 0.5 M de HF:

$$HF_{(ac)} \iff H_{(ac)}^{+} + F_{(ac)}^{-} \qquad K_{a} = \frac{[H^{+}][F^{-}]}{[HF]} = 7.1 \times 10^{-4}$$
 $H_{2}O_{(\ell)} \iff H_{(ac)}^{+} + OH_{(ac)}^{-} \qquad K_{w} = [H^{+}][OH^{-}] = 1.0 \times 10^{-14}M$ 

Debido a que la ionización de los ácidos débiles es pequeña, las principales especies presentes en el equilibrio son HF sin ionizar y algunos iones H<sup>+</sup> y F<sup>-</sup>. Otra especie importante es H<sub>2</sub>O, pero su pequeño valor de  $K_w$  (1.0×10<sup>-14</sup>) significa que el agua no contribuye de manera importante a la concentración del ion H<sup>+</sup>.





#### 1. Aproximación

Para calcular el pH de la solución, a menos que se exprese lo contrario, siempre se ignorarán los iones producidos por la autoionización del agua. En este caso no es de interés conocer la concentración de los iones OH-, también presentes en la disolución.

$$HF_{(ac)} \iff H^+_{(ac)} + F^-_{(ac)} \qquad K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Para evaluar los cambios en las concentraciones, se debe seguir el **método ICE** (Inicio, cambio, equilibrio):

	HF(ac)	$\overline{}$	$H^+(ac)$	+	$F^{-}(ac)$
Inicial ( <i>M</i> ):	0.50		0.00		0.00
Cambio $(M)$ :	-x		+x		+x
Equilibrio ( <i>M</i> ):	0.50 - x		Х		X

#### **Suposiciones:**

- La cantidad de iones H<sup>+</sup>
   en la solución vendrán
   mayoritariamente del HF.
- 2. Al ser un ácido débil, la concentración inicial del acido no cambiará mucho en el equilibrio.



#### 1. Aproximación

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(x)}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

A veces conviene hacer una simplificación para obtener el valor de x. Debido a que el HF es un ácido débil y los ácidos débiles están poco ionizados, suponemos que x debe ser muy pequeño en comparación con 0.50. Por tanto, hacemos la siguiente aproximación:

#### $0.50 - x \approx 0.50$

#### **Suposiciones:**

- La cantidad de iones H<sup>+</sup>
   en la solución vendrán
   mayoritariamente del HF.
- 2. Al ser un ácido débil, la concentración inicial del acido no cambiará mucho en el equilibrio.



#### 1. Aproximación

$$0.50 - x \approx 0.50$$

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

Al reordenar los términos y despejar x, se tiene:

$$x^2 = (0.50)(7.1 \times 10^{-4}) = \sqrt{3.55 \times 10^{-4}} = 0.019 M$$

En el equilibrio:

$$[HF] = (0.050 - 0.019)M = 0.480 M$$

$$[H^+] = [F^-] = 0.019 M$$
  $pH = -log(0.019) = 1.72$ 

Para comprobar que la aproximación es buena, se debe tener un error menor o igual al 5% con la siguiente fórmula:

$$\frac{[H^+]_{eq}}{[HA]_0} \times 100\% \le 5\%$$

$$\frac{0.019\,M}{0.05\,M} \times 100\% = 3.8\%$$



#### 2. Ecuación Cuadrática

Cuando no se desee o no se puedan hacer aproximaciones (error  $\geq$  5%), se utiliza la ecuación cuadrática para determinar el valor de x, como por ejemplo con HF 0.050 M:

$$\frac{(x)(x)}{0.050 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-5} = 0$$

La ecuación siempre debe ir igualada a cero

Este método utiliza una ecuación de segundo grado del tipo

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

que se resuelve

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

Esta ecuación da como resultado **dos soluciones** (valores de x), y solamente uno de ellos tiene **interpretación física**.



#### 2. Ecuación Cuadrática

$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-5} = 0$$

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

$$= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7.1 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-3.6 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm 0.012}{2}$$

$$= 5.6 \times 10^{-3} M$$
 o  $-6.4 \times 10^{-3} M$ 

¿Cuál de las dos soluciones de la ecuación tiene interpretación física?

$$[HF] = (0.050 - 5.6 \times 10^{-3}) M = 0.044 M$$

$$[H^+] = [F^-] = 5.6 \times 10^{-3} M$$
  $pH = -\log(5.6 \times 10^{-3}) = 2.25$ 

Este método utiliza una ecuación de segundo grado del tipo

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

que se resuelve

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

En resumen, los pasos principales para resolver problemas de ionización de ácidos débiles son:

- 1. Identificar las especies principales que pueden afectar el pH de la disolución. En la mayoría de los casos podemos ignorar la ionización del agua. Omitimos el ion hidroxilo porque su concentración se determina mediante la del ion H<sup>+</sup>.
- 2. Expresar las concentraciones de equilibrio de dichas especies en función de la concentración inicial del ácido y una sola incógnita, x, que representa el cambio en la concentración.
- 3. Escribir la ionización del ácido débil y expresar la constante de ionización  $K_a$  en función de las concentraciones de equilibrio de  $H^+$ , la base conjugada y el ácido sin ionizar. Primero obtenemos el valor de x por el método de aproximación. Si el método de aproximación no es válido, utilizamos la ecuación cuadrática para obtener x.
- 4. Después de obtener el valor de x, calculamos las concentraciones de equilibrio de todas las especies y el pH de la disolución.

**Ecuaciones Útiles (Opcionales)** 

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

1. Acido Fuerte concentrado					
1.0-10 <sup>-6</sup> M	$K_a > 1$	α=1	[A <sup>-</sup> ]>>[OH <sup>-</sup> ]	$[H^+] = [A^-] = C_a$	
2. Ácido Fue	2. Ácido Fuerte diluido				
10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-8</sup> M	$K_a > 1$	α=1	[H <sup>+</sup> ]=[A <sup>-</sup> ]+[OH <sup>-</sup> ]	$[H^+]^2 - C_a[H^+] - K_w = 0$	
3. Ácido Fuerte muy diluido					
<10 <sup>-8</sup> M	$K_a > 1$	α=1	[A⁻]≈[OH⁻]	$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$	

#### **Ecuaciones Útiles (Opcionales)**

$$MOH_{(ac)} \longrightarrow M^+_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$$

1. Base Fuerte concentrada						
1.0-10 <sup>-6</sup> M	$K_b > 1$	α=1	[M <sup>+</sup> ]>>[H <sup>+</sup> ]	$[OH^-] = [M^+] = C_b$		
2. Base Fuer	2. Base Fuerte diluida					
10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-8</sup> M	$K_b > 1$	α=1	[OH <sup>-</sup> ]=[M <sup>+</sup> ]+[H <sup>+</sup> ]	$[OH^{-}]^{2} - C_{b}[OH^{-}] - K_{w} = 0$		
3. Base Fuerte muy diluida						
<10 <sup>-8</sup> M	$K_b > 1$	α=1	[M⁺]≈[H⁺]	$[OH^-] = [H^+] = \sqrt{K_w}$		



#### **Ecuaciones Útiles (Opcionales)**

$$HA_{(ac)} \Longrightarrow H_{(ac)}^+ + A_{(ac)}^-$$

$$K_a < 1$$

#### 1. Acido débil concentrado, poco disociado

 $\alpha$ <1 Poca disociación

[A<sup>-</sup>]>>[OH<sup>-</sup>]

 $[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$ 

#### 2. Ácido débil diluido, poco disociado

$$10^{-3}$$
– $10^{-6}$  M

 $\alpha$ <1

Poca disociación

[A-]>[OH-]

 $[H^{+}]^{2} + K_{a}[H^{+}] - C_{a}K_{a} = 0$ 

#### 3. Ácido débil muy diluido, altamente disociado

$$<10^{-6} M$$

α≈1 Alta disociación

 $[H^{+}]=[A^{-}]+[OH^{-}]$   $[H^{+}]^{2}-C_{\alpha}[H^{+}]-K_{w}=0$ 



**Ecuaciones Útiles (Opcionales)** 

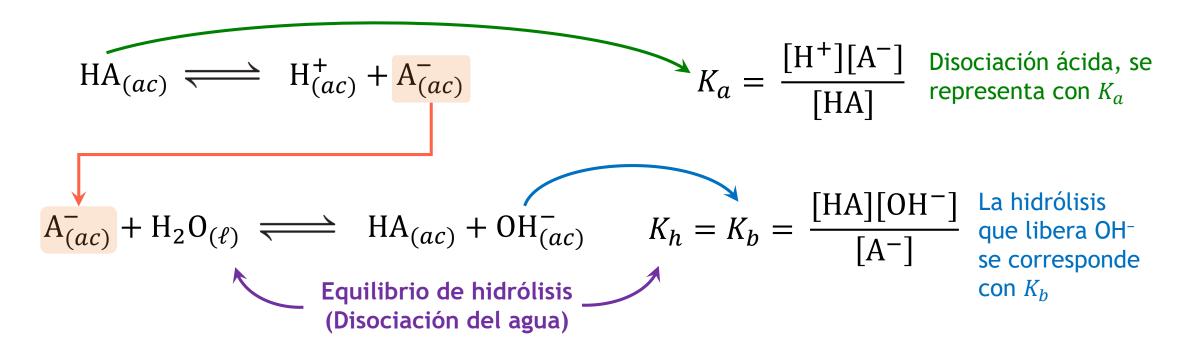
$$MOH_{(ac)} \rightleftharpoons M_{(ac)}^+ + OH_{(ac)}^- \qquad K_b < 1$$

1. Base débil concentrada, poco disociada					
1-10-2	α<1 Poca disociación	[B <sup>+</sup> ]>>[H <sup>+</sup> ]	$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}$		
2. Base débil diluida, poco disociada					
10 <sup>-3</sup> –10 <sup>-6</sup> M	α<1 Poca disociación	[B <sup>+</sup> ]>[OH <sup>-</sup> ]	$[OH^{-}]^{2} + K_{a}[OH^{-}] - C_{b}K_{b} = 0$		
3. Base débil muy diluida, altamente disociada					
<10 <sup>-6</sup> M	<b>C</b> ≈ <b>1</b> Alta disociación	[H <sup>+</sup> ]=[A <sup>-</sup> ]+[OH <sup>-</sup> ]	$[OH^{-}]^{2} - C_{b}[OH^{-}] - K_{w} = 0$		



## Relación entre $K_a$ y $K_b$

La **solvólisis** es la reacción de una sustancia con el solvente en el que está disuelta. A las reacciones de solvólisis que tienen lugar en solución acuosa, se les da el nombre de reacciones de **hidrólisis** (gr. *hydro*: agua y *lisis*: rompimiento, disociación del agua). Un tipo común de hidrólisis es la reacción del anión de un ácido débil (la base conjugada) con el agua para dar moléculas de ácido no ionizadas y iones OH<sup>-</sup>; esto rompe el balance H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> del agua y produce soluciones básicas.





## Relación entre $K_a$ y $K_b$

Se puede encontrar una relación importante entre la constante de ionización de un ácido y la constante de ionización de su base conjugada:

$$HF_{(ac)} \iff H_{(ac)}^{+} + F_{(ac)}^{-}$$

$$K_{a} = \frac{[H^{+}][F^{-}]}{[HF]}$$

$$F_{(ac)}^{-} + H_2O_{(\ell)} \iff HF_{(ac)} + OH_{(ac)}^{-}$$

$$K_b = \frac{[HF][OH^{-}]}{[F^{-}]}$$

El producto de estas dos constantes de ionización está dado por:

$$K_a K_b = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \times \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} = [H^+][OH^-]$$

$$K_a K_b = K_w$$



## Relación entre $K_a$ y $K_b$

Las constantes de disociación ácida  $K_a$  y básica  $K_b$ , pueden ser de mayor utilidad si se emplean como valores de la operación p:

#### Ácido

#### Base conjugada

fuerte (HCl)  $\longrightarrow$  muy débil (Cl $^-$ )

débil (HCN) → más fuerte, pero aún débil

 $(CN^-)$ 

#### La operación p se lee como "el logaritmo negativo de"

#### Base

#### Ácido conjugada

 $\begin{array}{ccc} \text{fuerte} \, (\text{OH}^-) & \longrightarrow & \text{muy d\'ebil H}_2\text{O} \\ \text{d\'ebil} \, (\text{NH}_3) & \longrightarrow & \text{m\'as fuerte,} \\ & & \text{pero a\'un d\'ebil} \end{array}$ 

 $(NH_4^+)$ 

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

 $K_a$  pequeña p $K_a$  grande

Ácido conjugado más fuerte

 $K_a$  grande  $pK_a$  pequeña

 $K_{\rm b}$  grande p $K_{\rm b}$  pequeña

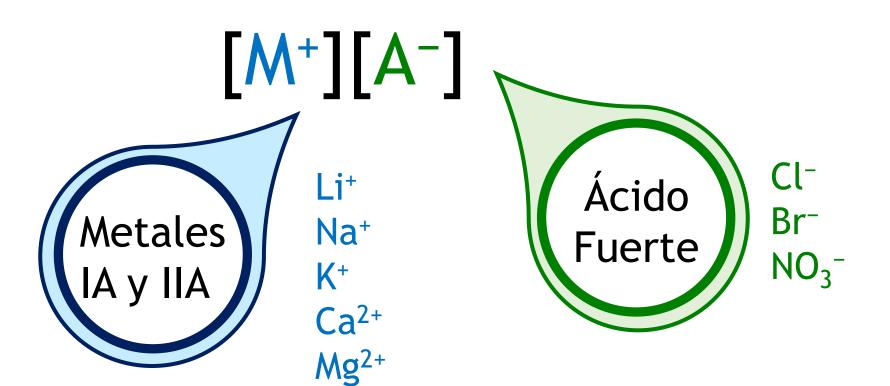
Base conjugada más fuerte

 $K_{\rm b}$  pequeña p $K_{\rm b}$  grande



**Sales Neutras** 

Base Fuerte + Ácido Fuerte



No desplazan OHni H+ del agua al hidrolizarse



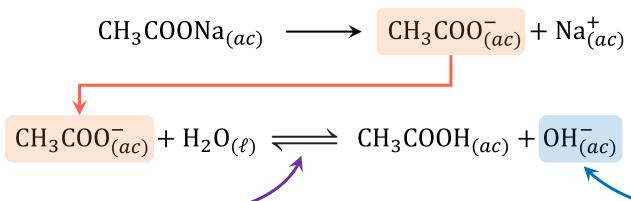
#### Sales Básicas

### Base Fuerte + Ácido Débil

La reacción entre el NaOH y el CH<sub>3</sub>COOH es directa:

$$NaOH_{(ac)} + CH_3COOH_{(ac)} \longrightarrow CH_3COONa_{(ac)} + H_2O_{(\ell)}$$

La disociación de una sal iónica es una reacción directa:



Desplazan OHdel agua al hidrolizarse

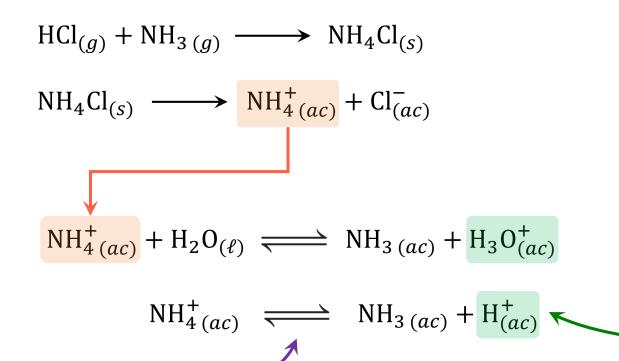
Si la **hidrólisis** de un ión desplaza iones  $OH^-$  del agua al disolverse, se utiliza el valor de  $K_h = K_h$ 

Equilibrio de hidrólisis,  $K_h$ 



### Sales Ácidas

### Ácido Fuerte + Base Débil



Desplazan H<sup>+</sup> del agua al hidrolizarse

Si la **hidrólisis** de un ión desplaza iones  $H^+$  del agua al disolverse, se utiliza el valor de  $K_h = K_a$ 



#### Equilibrio de disociación ácida

$$CH_3COOH_{(ac)} + H_2O_{(\ell)} \Longrightarrow CH_3COO_{(ac)}^- + H_3O_{(ac)}^+$$
Base conjugada

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

#### Equilibrio de hidrólisis

$$CH_3COO_{(ac)}^- + H_2O_{(\ell)} \iff CH_3COOH_{(ac)} + OH_{(ac)}^-$$
  
Ácido conjugado

$$K_h = K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

#### Equilibrio de disociación básica

$$NH_{3(ac)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons NH_{4(ac)}^+ + OH_{(ac)}^-$$
  
Ácido conjugado

#### Equilibrio de hidrólisis

$$NH_{4(ac)}^{+} + H_{2}O_{(\ell)} \rightleftharpoons NH_{3(ac)} + H_{3}O_{(ac)}^{+}$$
Base conjugada

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

$$K_h = K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$



Sales en las que se hidroliza el catión y el anión

Ácido Débil + Base Débil (sistemas de mayor complejidad)

$$K_b > K_a$$

 $K_h < K_a$ 

Solución Básica

El anión se hidroliza más que el catión [OH-]>[H+] en el equilibrio

Solución Ácida

El catión se hidroliza más que el anión

[OH<sup>-</sup>]<[H<sup>+</sup>] en el equilibrio

 $K_b \approx K_a$ 

Solución Neutra (aprox.)



Γipo de sal	Ejemplos	lones que sufren hidrólisis	pH de la disolución
Catión de una base fuerte; anión de un ácido fuerte	NaCl, KI, KNO <sub>3</sub> , RbBr, BaCl <sub>2</sub>	Ninguno	≈ 7
Catión de una base fuerte; anión de un ácido débil	CH <sub>3</sub> COONa, KNO <sub>2</sub>	Anión	> 7
Catión de una base débil; anión de un ácido fuerte	NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Catión	< 7
Catión de una base débil, anión de un ácido débil	NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> CN	Anión y catión	$< 7 \text{ si } K_{\text{b}} < R$ $\approx 7 \text{ si } K_{\text{b}} \approx R$ $> 7 \text{ si } K_{\text{b}} > R$
Catión pequeño y altamente cargado; anión de un ácido fuerte	AlCl <sub>3</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Catión hidratado	< 7



### Propiedades Ácido-Base de los óxidos

Los óxidos metálicos básicos reaccionan con el agua para formar hidróxidos metálicos:

$$Na_2O(s) \xrightarrow{H_2O} 2NaOH(ac)$$
  
 $BaO(s) \xrightarrow{H_2O} Ba(OH)_2(ac)$ 

Los óxidos no metálicos ácidos reaccionan con el agua para formar ácidos oxiácidos:

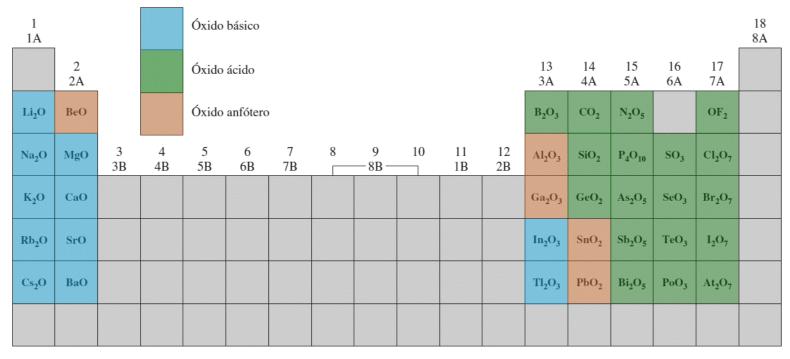
$$CO_{2}(g) + H_{2}O(l) \iff H_{2}CO_{3}(ac)$$

$$SO_{3}(g) + H_{2}O(l) \iff H_{2}SO_{4}(ac)$$

$$N_{2}O_{5}(g) + H_{2}O(l) \iff 2HNO_{3}(ac)$$

$$P_{4}O_{10}(s) + 6H_{2}O(l) \iff 4H_{3}PO_{4}(ac)$$

$$Cl_{2}O_{7}(l) + H_{2}O(l) \iff 2HClO_{4}(ac)$$



Algunos óxidos de metales de transición con un número de oxidación alto actúan como óxidos ácidos. Cuanto más alto sea el número de oxidación del metal, más covalente será el compuesto; cuanto más bajo sea el número de oxidación, más iónico será el compuesto.

$$\operatorname{Mn_2O_7}_{(\ell)} + \operatorname{H_2O}_{(\ell)} \longrightarrow 2\operatorname{HMnO_4}_{(ac)}$$
 $\operatorname{CrO_3}_{(s)} + \operatorname{H_2O}_{(\ell)} \longrightarrow \operatorname{H_2CrO_4}_{(ac)}$ 



### Indicadores Ácido-Base

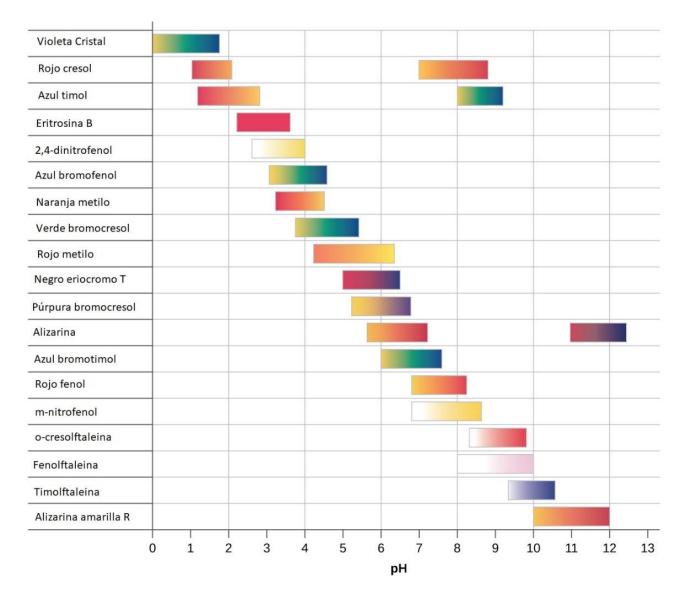
Los indicadores son sustancias que tienen colores muy distintos en medio ácido y básico. De acuerdo con la cantidad de iones H<sup>+</sup> de una solución hace cambiar el color de los indicadores.

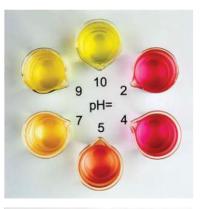
Algunos vegetales pigmentados como la col morada, poseen **antocianinas** que son capaces de cambiar de color de acuerdo con la concentración de iones H<sup>+</sup>.



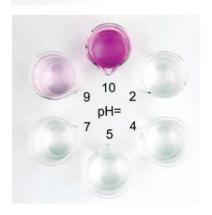


### Indicadores Ácido-Base











### Instrumentos para medir pH









**Cintas indicadoras** 

pH-metro portátil

pH-metro de mesa



# **Ácidos Polipróticos**

Muchos ácidos tienen más de un átomo de H ionizable. Estos ácidos se conocen como ácidos polipróticos. La ionización de los ácidos polipróticos tiene lugar de manera escalonada; esto es, de un protón a la vez. Se puede escribir una expresión de la constante de ionización para cada etapa de ionización. Como consecuencia, a menudo deben utilizarse dos o más expresiones de la constante de equilibrio para calcular las concentraciones de las especies en la disolución del ácido. A cada disociación le corresponde un valor de la constante de disociación que es específica para el protón que se está liberando.

$$H_2A_{(ac)} \iff H_{(ac)}^+ + HA_{(ac)}^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$HA_{(ac)}^{-} \iff H_{(ac)}^{+} + A_{(ac)}^{2-} \qquad K_{a_2} = \frac{[H^{+}][A^{2-}]}{[HA^{-}]}$$

Todos los ácidos inorgánicos polipróticos son débiles, excepto la primera disociación del ácido sulfúrico. Los ácidos orgánicos también son ácidos débiles.



## **Ácidos Polipróticos**

Por ejemplo, para el ácido sulfuroso  $(H_2SO_3)$  se tienen las siguientes ionizaciones:

$$H_2SO_{3(ac)} \rightleftharpoons H_{(ac)}^+ + HSO_{3(ac)}^-$$

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1.7 \times 10^{-2}$$

$$HSO_{3(ac)}^{-} \iff H_{(ac)}^{+} + SO_{3(ac)}^{2-}$$

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 6.4 \times 10^{-8}$$

Se puede observar que el valor de  $K_{a_2} < K_{a_1}$ . Debido a las atracciones electrostáticas, se espera que un protón con carga positiva se pierda más rápido de la molécula neutra de  $H_2SO_3$  que del ion con carga negativa  $HSO_3$ . Por lo tanto, como regla general, **siempre resulta más fácil eliminar el primer protón de un ácido poliprótico que separar el segundo**. De forma similar, para un ácido con tres protones ionizables, es más fácil eliminar el segundo protón que el tercero. Entonces, los valores de  $K_a$  se vuelven cada vez más pequeños conforme se eliminan sucesivamente los protones.



### Ácidos Carboxílicos

Los ácidos carboxílicos son la categoría más numerosa de los ácidos orgánicos y deben su nombre al grupo funcional carboxilo (-COOH).

Los ácidos carboxílicos son ácidos débiles ( $K_a < 1$ ). Cuando el grupo carboxilo pierde el protón, el **ion carboxilato** (base conjugada) se estabiliza por resonancia aumentando así su fuerza iónica al extender la carga negativa sobre varios átomos: