

# EQUILIBRIO ÁCIDO BASE

**QUÍMICA APLICADA**

FACULTAD DE INGENIERÍA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO



# 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.

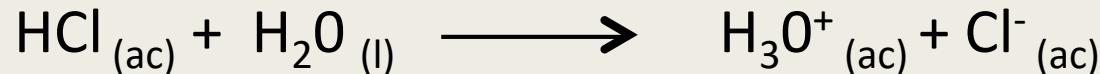
# DEFINICIONES

## Arrhenius (1883)

$\text{H}^+$ , Protón,  
ion hidrógeno

$\text{H}_3\text{O}^+$ ,  
ion hidronio

**Ácido:** Sustancia que en disolución acuosa libera  $\text{H}^+$  o  $\text{H}_3\text{O}^+$



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



$\text{OH}^-$ ,  
ion hidróxido,  
ion oxidrilo

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



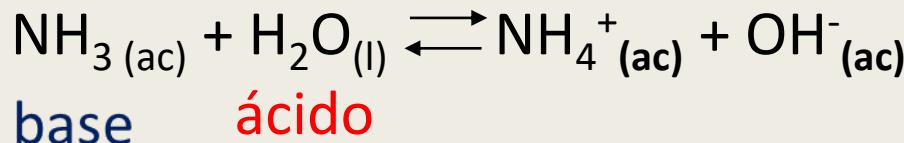
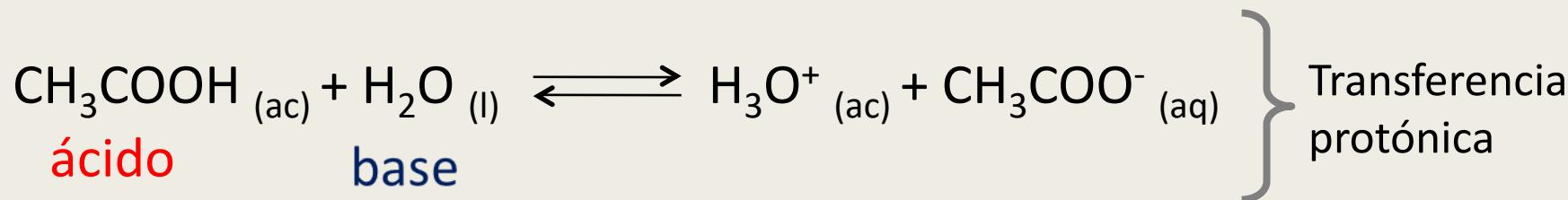
Se requiere una perspectiva más general.

# DEFINICIONES

## Brönsted-Lowry (1923)

**Ácido:** Especie que tiende a ceder un ion H<sup>+</sup>

**Base:** Especie que tiende a aceptar un ion H<sup>+</sup>

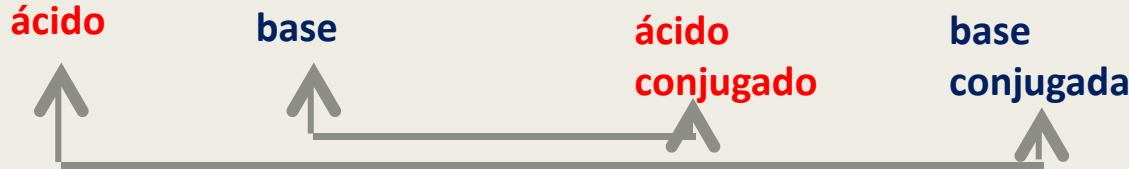
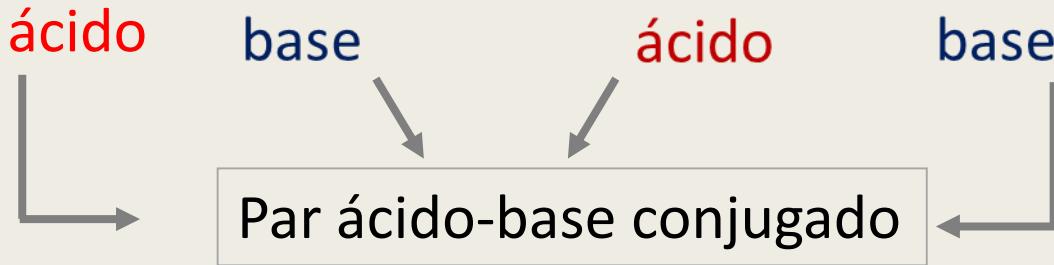


Sustancia **anfíprotica** (puede actuar como ácido o como base)



- Ya no se limita a disoluciones acuosas.
- Se explica el comportamiento básico de NH<sub>3</sub>.

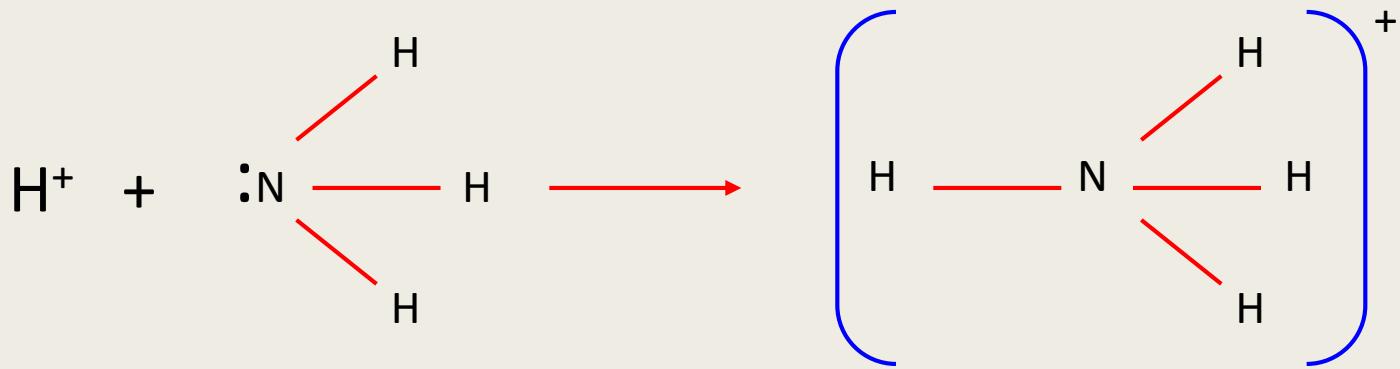
# Pares conjugados ácido-Base



# DEFINICIONES

## Lewis (1923)

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



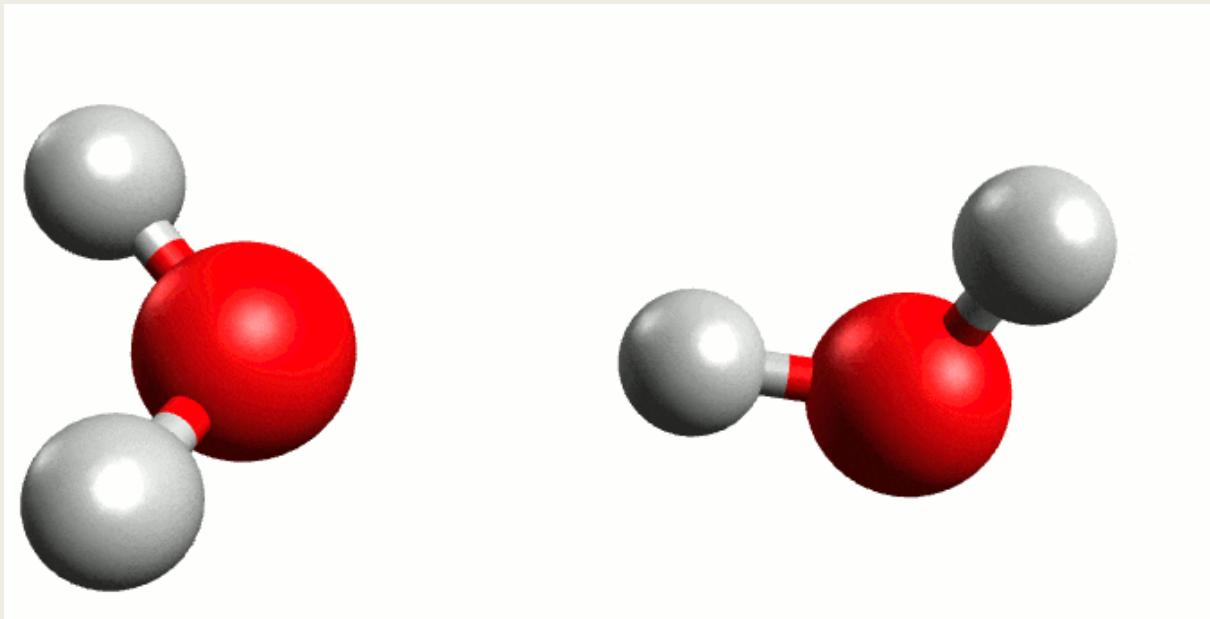
**Base:** Especie que puede aportar pares de electrones.

Ejemplo:  $NH_3$

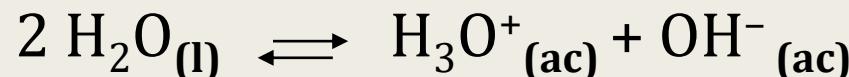
**Ácido:** Especie que puede aceptar pares de electrones.

Ejemplo:  $H^+$

# 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):



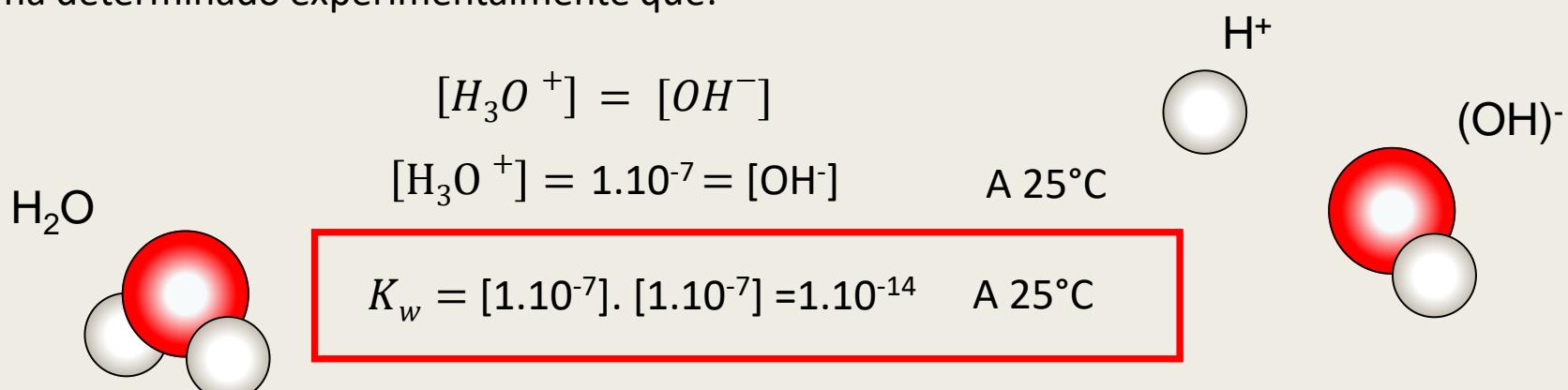
Y su constante es:

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

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.

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

Se ha determinado experimentalmente que:



$K_w$  es una constante de equilibrio, varía con la temperatura y siempre será igual al producto entre las concentraciones de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$

# Concepto de pH

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

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Para el caso de agua pura, como  $[H_3O^+] = 10^{-7}$

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

## TIPOS DE DISOLUCIONES

Ácidas:  $[H_3O^+] > 10^{-7} M \Rightarrow pH < 7$

Básicas:  $[H_3O^+] < 10^{-7} M \Rightarrow pH > 7$

Neutras:  $[H_3O^+] = 10^{-7} M \Rightarrow pH = 7$

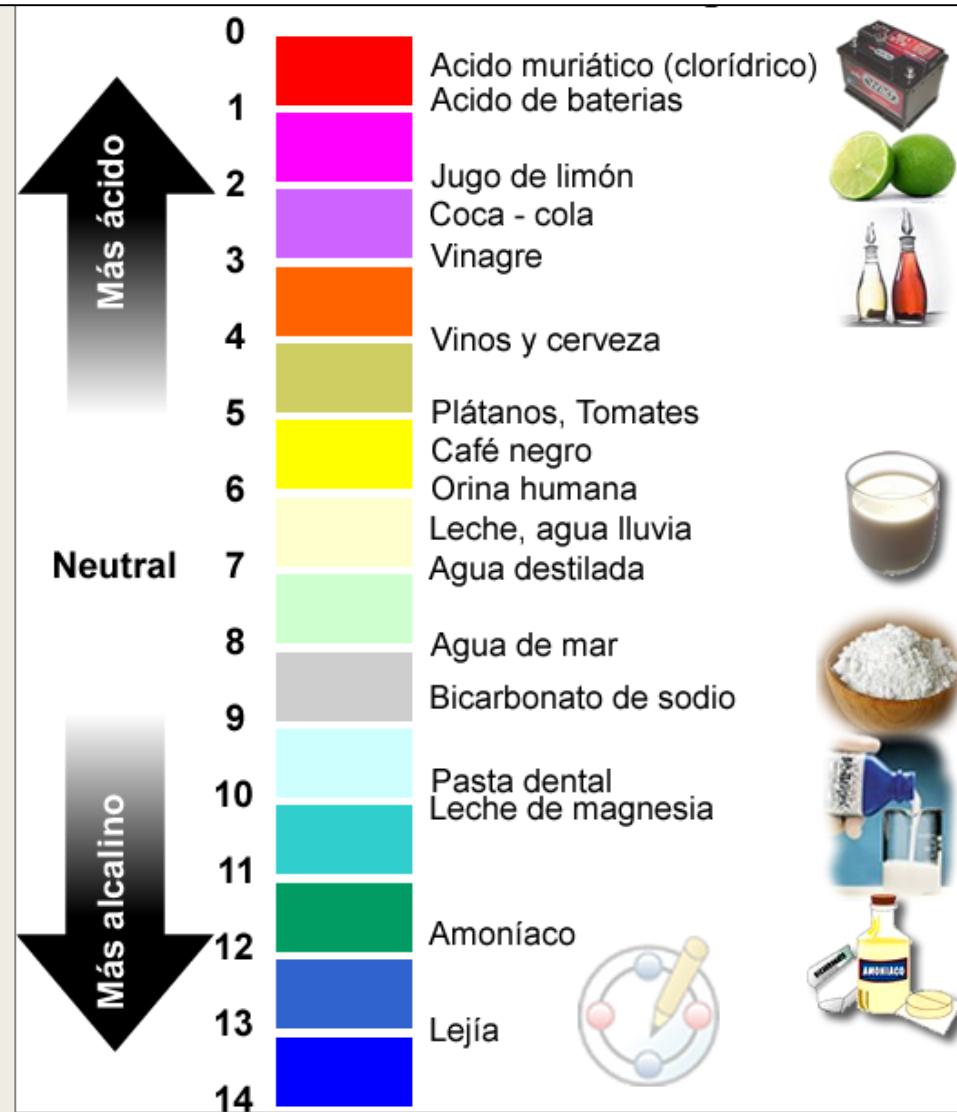
En todos los casos:  $K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$

Por lo tanto, si  $[H_3O^+]$  aumenta (disociación de un ácido), entonces  $[OH^-]$  debe disminuir para que el producto de ambas concentraciones conserve su valor igual a  $10^{-14}$ .

**RESUELVA:** Una solución de ácido perclórico tiene una concentración 0,02 M. Calcule su pH.



# Escala de pH para sustancias comunes



# Concepto de pOH

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

$$pOH = -\log [OH^-]$$

Recordando que:

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

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

$$pH + pOH = 14$$

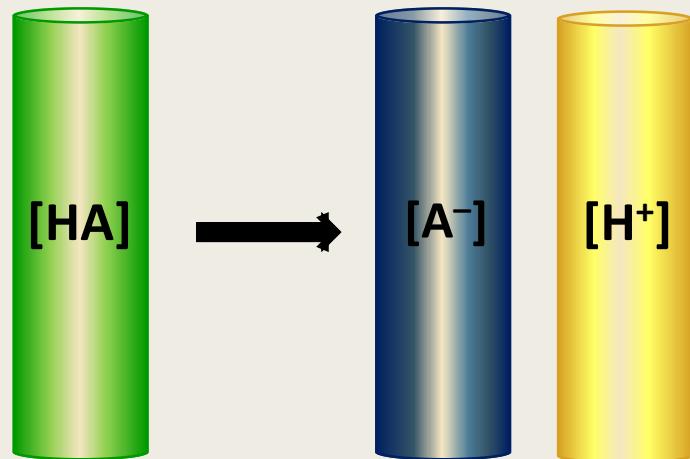
$$-\log K_w = -\log [H_3O^+] + -\log [OH^-] = -\log 10^{-14}$$

**RESUELVA:** Se prepara una solución de hidróxido de litio disolviendo 20 g de soluto en 500 mL de solución. Calcule su pH.

# Electrolitos fuertes y débiles

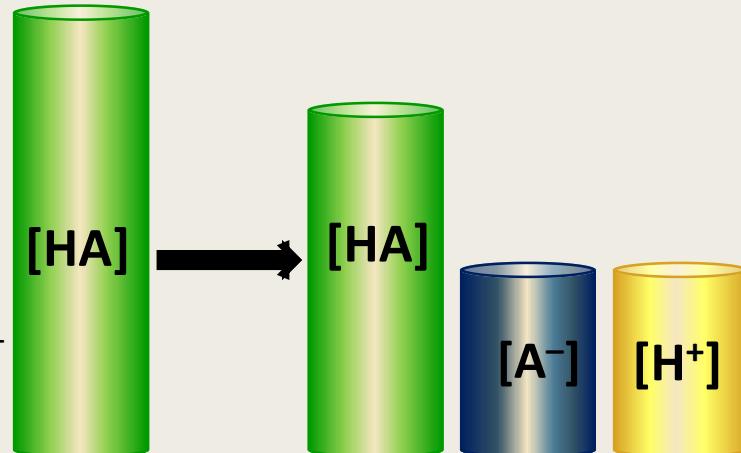
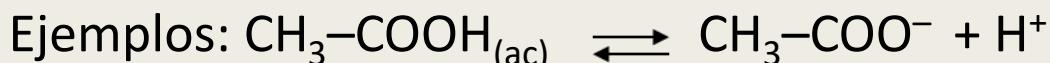
Electrolitos fuertes: ( → )

Están totalmente disociados



Electrolitos débiles: ( ⇌ )

Están disociados parcialmente



# Tabla de Brönsted

## Fuerza relativa de pares conjugados ácido-base

Ácido		Base conjugada
HClO <sub>4</sub>		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		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>

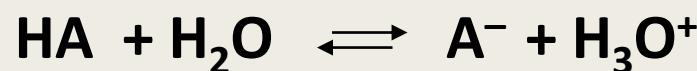
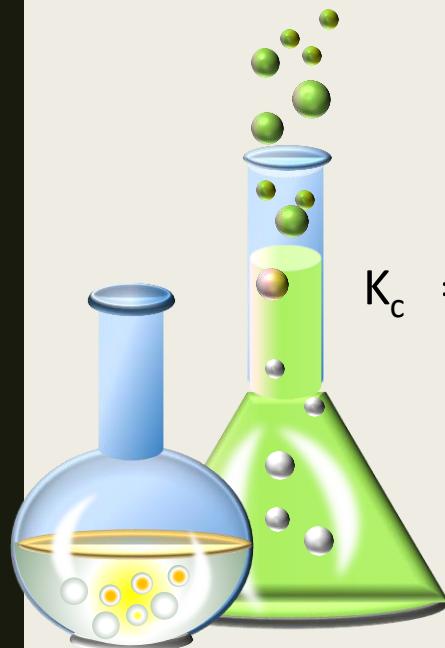
Ácidos fuertes: HClO<sub>4</sub>, HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Bases fuertes: NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>

# 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 ( $[H_2O] \approx$  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 ***Ka***; la fuerza de una base para aceptar un protón se mide por su ***Kb***.

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

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

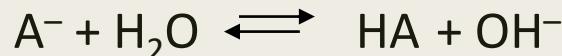
- Cuanto mayor es el valor de  $K_a$  o  $K_b$ , mayor es la fuerza del ácido o de la base.
- Cuanto mayor es el valor de  $pK_a$  o  $pK_b$ , más débil es el ácido o la base.

# Relación entre $K_a$ y $K_b$ conjugada

Equilibrio de disociación de un ácido:



Reacción de la base conjugada con el agua:



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

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

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

- Si un ácido es fuerte su base conjugada es débil.
- Si un ácido es débil su base conjugada es fuerte.
- En la reacción entre el ácido (o base) conjugada y el agua, la constante se conoce como **constante de hidrólisis ( $K_h$ )**.

# 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 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,080 M siendo la  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ .



C. Inicial (mol/l): 0,08 0 0

C. Equilibrio (mol/l):  $0,08 - x$   $x$   $x$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,08 - x}$$

$$\sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08} = x = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

De donde se deduce que  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,2 \times 10^{-3} = 2,92$$

$$\text{Desprotonación \%} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{0,08} \cdot 100 = 1,5\%$$

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

Ejemplo: Determinar el pH y el pOH de una disolución 0,2 M de  $\text{NH}_3$  sabiendo que  $K_b(25^\circ\text{C}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$  M



C. Inicial (mol/l): 0,2 0 0

C. Equilibrio (mol/l):  $0,2 - x$   $x$   $x$

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2 - x}$$

$$\sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = x = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

De donde se deduce que  $x = [\text{OH}^-] = 1,9 \times 10^{-3}$  M

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,9 \times 10^{-3} = \mathbf{2,72}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,72 = \mathbf{11,28}$$

► Para ácidos débiles:

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

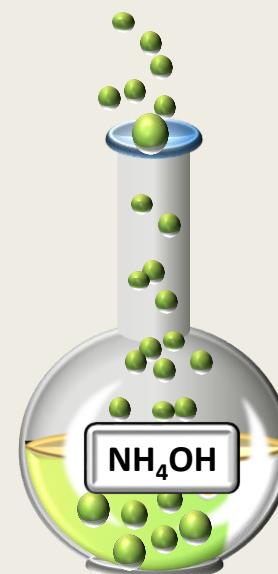
$C_a$ = concentración inicial del ácido



► Para bases débiles:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_b K_b}$$

$C_b$ = concentración inicial de la base



# Ácidos polipróticos

Son aquellos que pueden ceder más de un  $\text{H}^+$ .

Por ejemplo el  $\text{H}_2\text{CO}_3$  que es diprótico.

Existen pues, tantos equilibrios como  $\text{H}^+$  disocian:



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

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

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

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

Los valores de  $K_a$  se hacen sucesivamente más pequeños conforme se quitan protones consecutivos.

# Hidrólisis de sales

## Comportamiento ácido–base de las **sales**

### *Determinación cualitativa*

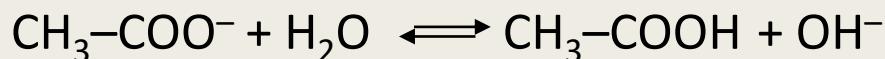
1. Disociar la sal en sus iones
2. Identificar su procedencia
3. Determinar cuáles se pueden hidrolizar
4. Plantear y analizar el equilibrio de hidrólisis

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*      **pH = 7**

- Sales procedentes de ácido débil y base fuerte.

*Ejemplo: NaCN*      **pH > 7**

- Sales procedentes de ácido fuerte y base débil.

*Ejemplo: NH<sub>4</sub>Cl*      **pH < 7**

- Sales procedentes de ácido débil y base débil.

*Ejemplo: NH<sub>4</sub>CN*      **pH depende de Ka y Kb**

# Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte.

## Ejemplo: NaCl

- **NO SE PRODUCE HIDRÓLISIS** ya que tanto el **Na<sup>+</sup>** que es un ácido muy débil como el **Cl<sup>-</sup>** 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:  $\text{NaCH}_3\text{COO}$

- **SE PRODUCE HIDRÓLISIS BÁSICA** ya que el  $\text{Na}^+$  es un ácido muy débil y apenas reacciona con agua, pero el  $\text{CH}_3\text{—COO}^-$  es una base fuerte y sí reacciona con ésta de forma significativa:



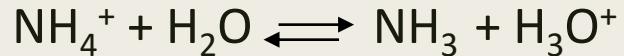
lo que provoca que el  $\text{pH} > 7$

**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

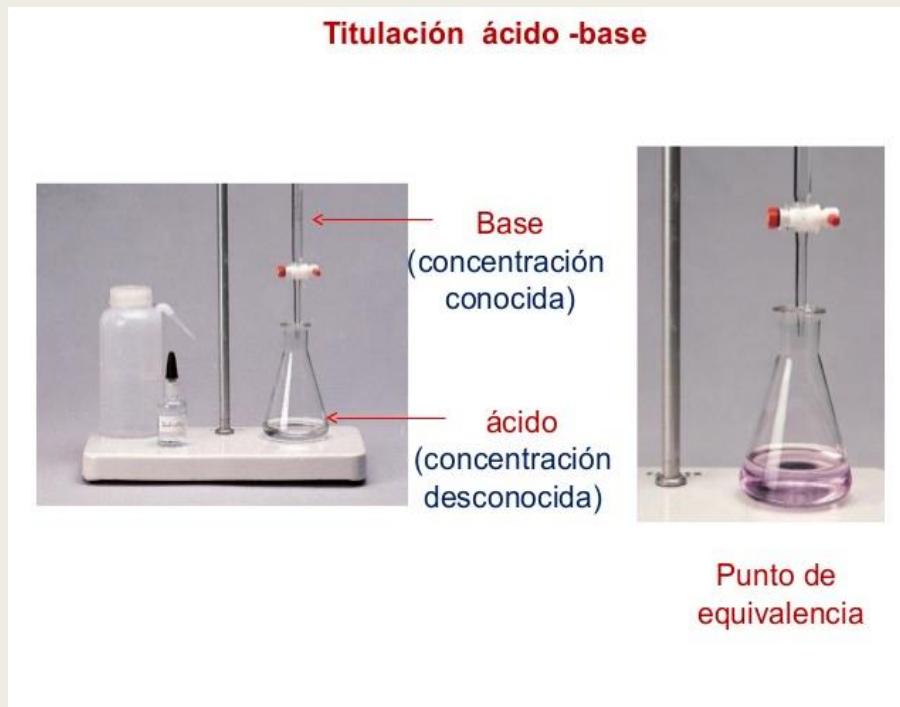
*Se utilizan para determinar la concentración de un ácido o de una base en una disolución.*

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).



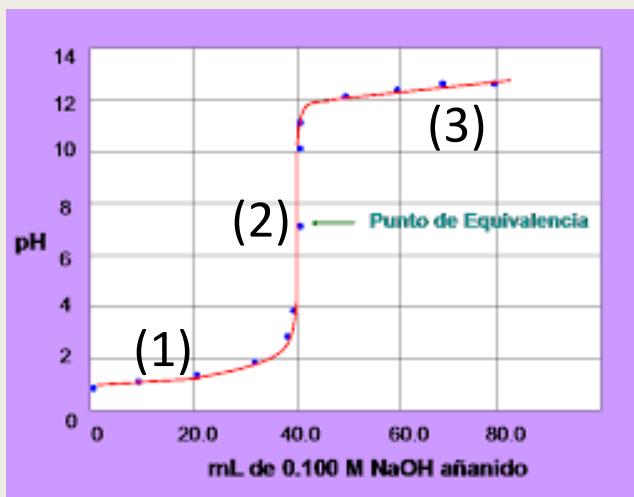
Cuando se observa cambio de color en la solución, se está en situación de **Punto Final**, se encuentra dentro de un intervalo de valores.

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- Despues 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.

# 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

Indicator	pH	0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	
Alizarin yellow-R		(a)	Yellow → Violet
Thymolphthalein			Colorless → Blue
Phenolphthalein			Colorless → Red
Thymol blue (base range)	6 7 8		Yellow → Blue
Phenol red			Yellow → Red
Bromthymol blue	6 7 8		Yellow → Blue
Chlorphenol red			Yellow → Red
Methyl red			Red → Yellow
Bromcresol green			Yellow → Blue
Methyl orange			Red → Yellow-orange
Bromphenol blue			Yellow → Blue-violet
Thymol blue (acid range)	0 1 2		Red → Yellow
Methyl violet	0 1 2		Yellow → Violet

(a) pH range 8-10

(b) pH range 6-8

(c) pH range 0-2

# BIBLIOGRAFÍA

- Atkins, P. Jones, L. 2006. Principios de Química. Tercera edición. Ed. Panamericana.
- Brown, LeMay y Bursten. 1998. Química: La Ciencia Central. Séptima edición. Ed. Prentice Hall
- Chang, R. 1998. Química General. Sexta edición. Ed. Mc Graw Hill.
- Kotz, J. Treichel, M. 2003. Química y reactividad química. Quinta edición. Ed. Thomson.
- Petrucci, R. Harwood, W. Herring F. 2002. Química General. Vol. I y II. Octava edición. Ed. Prentice Hall.
- Whiten, Davis y Peck. 2015. Química General. Octava edición. Ed. Mc Graw Hill.