

Equilibrios acuosos





Temario

2. La reacción química. Clases principales de reacciones químicas. Reacciones de óxido-reducción. Ajuste de ecuaciones redox. Cálculos estequiométricos utilización del concepto de mol. Reactivo limitante, pureza y rendimiento. Cálculos estequiométricos.

Disoluciones. Distintas formas de expresar la concentración de disoluciones (% , molaridad, fracción molar, g/L, molalidad).

Nociones de Termoquímica y Termodinámica. Conceptos de entalpía y entropía de reacción. Energía libre. Espontaneidad. Calores de reacción: una introducción a la estequiometría de las ecuaciones termoquímicas. Enunciado de Hess.

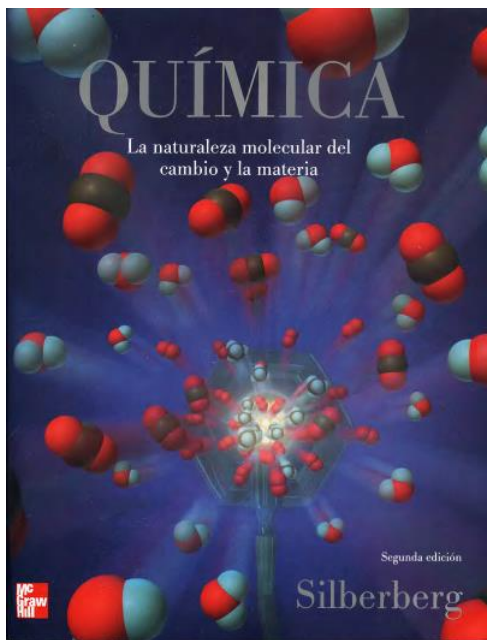
Nociones de Cinética Química. Una introducción a la velocidad de reacción. Orden de reacción, constante de velocidad y vida media de una reacción.

Reacciones reversibles: una introducción al equilibrio químico. Constante de equilibrio, interpretación y cálculos. Efectos externos sobre los equilibrios. Principio de Le Chatellier.

Energía libre y constante de equilibrio. Cálculo de energía libre fuera de las condiciones de equilibrio.

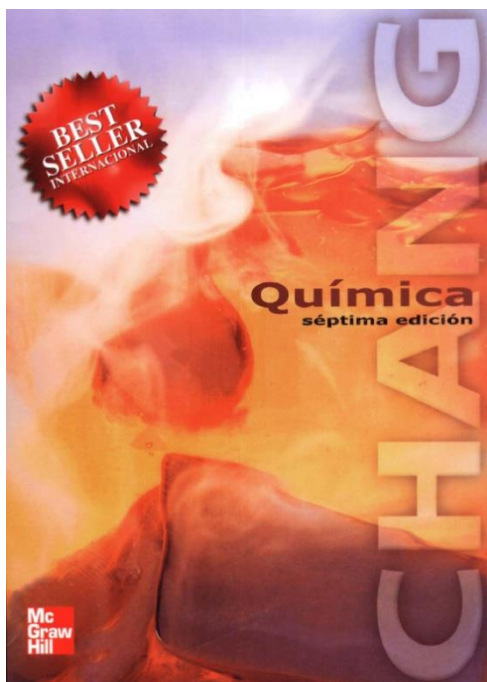
Equilibrios acuosos. Solubilidad y K_{ps} . Efecto de ión común. Ácidos y bases. Definiciones y teorías de ácidos y bases. Escala de pH. Autoionización del agua. Relaciones entre K_a y K_b . Disoluciones amortiguadoras.

ESTA SEMANA



18 Equilibrios ácido-base 771

19 Equilibrios iónicos
en sistemas acuosos 821



CAPÍTULO 15 Ácidos y bases 601

CAPÍTULO 16 Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad 651

BIBLIOGRAFÍA

EQUILIBRIOS IÓNICOS EN SISTEMAS ACUOSOS

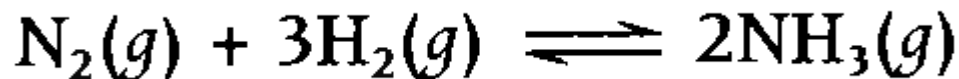
- COMPUESTOS IÓNICOS LIGERAMENTE SOLUBLES EN AGUA**
- ÁCIDOS Y BASES**
- DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS**

EQUILIBRIOS IÓNICOS EN SISTEMAS ACUOSOS

- COMPUESTOS IÓNICOS LIGERAMENTE SOLUBLES EN AGUA**
- ÁCIDOS Y BASES**
- DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS**

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

- Se habla de reacción **HOMOGÉNEA** cuando tanto reactivos como productos se encuentran en el *mismo estado físico*



- Si en la reacción hay sustancias en *varias fases o estados físicos*, se habla de una reacción **HETEROGÉNEA**

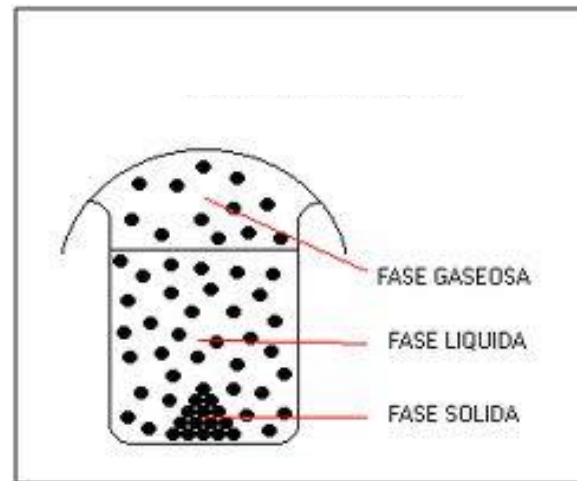


$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

- Sin embargo, las concentraciones de ambas sustancias sólidas (CaCO_3 y CaO), en el medio de reacción, serán **CONSTANTES**

- Por lo que, se pueden considerar junto con la K_c



$$K_c = [\text{CO}_2] \quad \text{o} \quad K_p = p\text{CO}_2$$

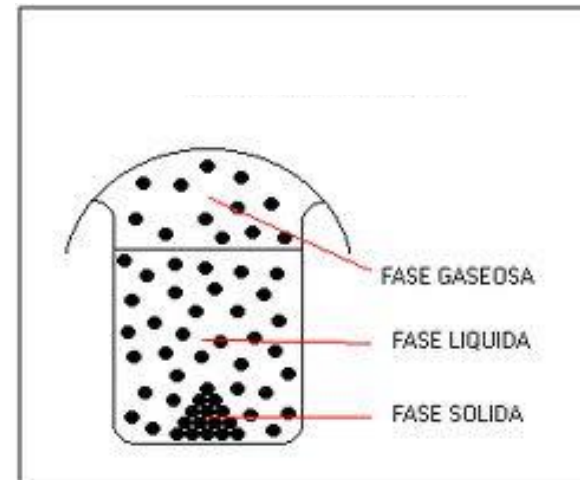


~~$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]}$$~~

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

- En la expresión de K (ley de acción de masas) **SÓLO** aparecen los gases o las sustancias en disolución
- Las concentraciones de *líquidos o sólidos puros* permanecen constantes si no están disueltos o en fase vapor en el sistema en equilibrio

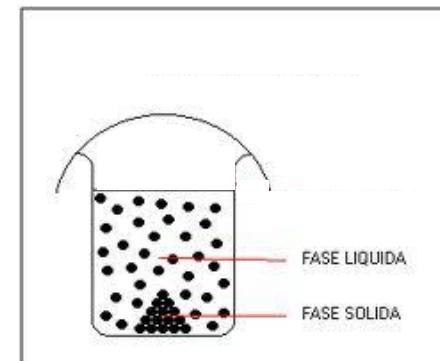
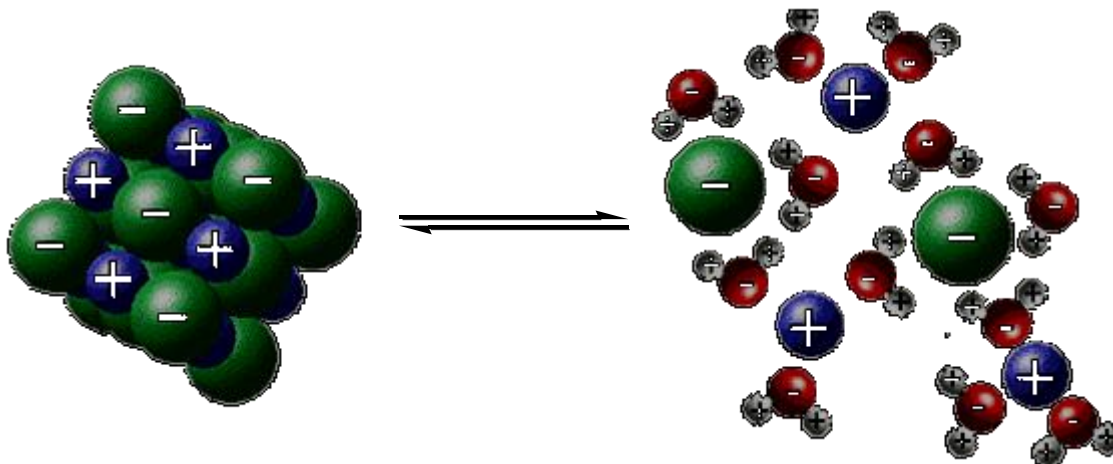
POR ENDE no se deben considerar al formular K



EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

SALES POCO SOLUBLE (K_s , P_s , O K_{ps})

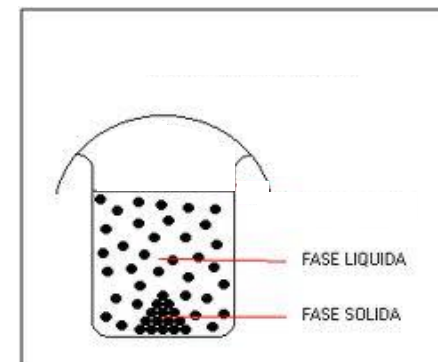
- Son reacciones de equilibrio heterogéneo de fases sólido-líquido
- La fase sólida está formada por una especie precipitada y la fase líquida contiene especies disueltas (iones producidos en la disociación de la sustancia sólida)



EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

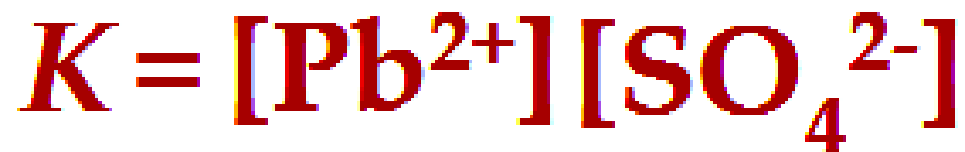
SALES POCO SOLUBLE (K_s , P_s , O K_{ps})

- Son reacciones de equilibrio heterogéneo de fases sólido-líquido
- La fase sólida está formada por una especie precipitada y la fase líquida contiene especies disueltas (iones producidos en la disociación de la sustancia sólida)



EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

SALES POCO SOLUBLE (K_s , P_s , O K_{ps})



K_s

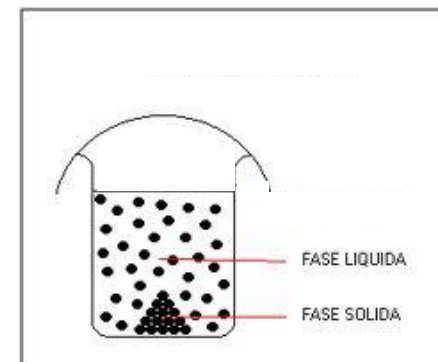
Constante de solubilidad

P_s

Producto de solubilidad

K_{ps}

Constante de producto de solubilidad



EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

SALES POCO SOLUBLE (K_s , P_s , O K_{ps})

SOLUBILIDAD MOLAR (s): es la *máxima concentración molar* de soluto en un determinado disolvente

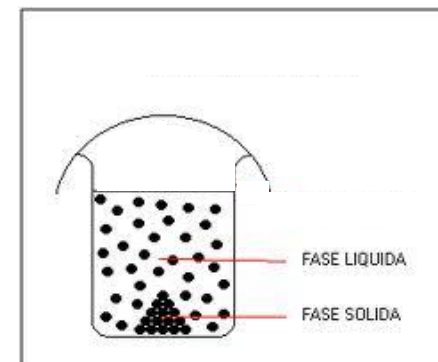
Dicho de otra forma es la *molaridad de la disolución saturada de dicho soluto*

Depende de

- **Temperatura:** Para un sólido s es mayor a mayor T debido al mayor aporte de energía para vencer la energía del cristal (entre los iones)

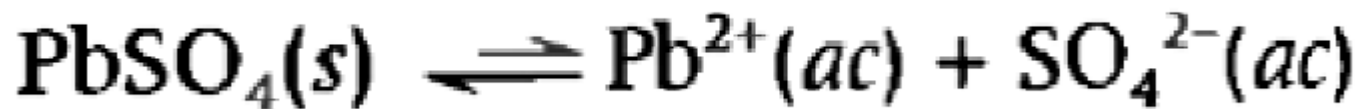
- **Energía reticular (U):** Si la energía de solvatación es mayor a U se favorece la disolución

- **Entropía:** Al disolverse una sal se produce un sistema más desordenado



EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

SALES POCO SOLUBLE (K_s , P_s , O K_{ps})

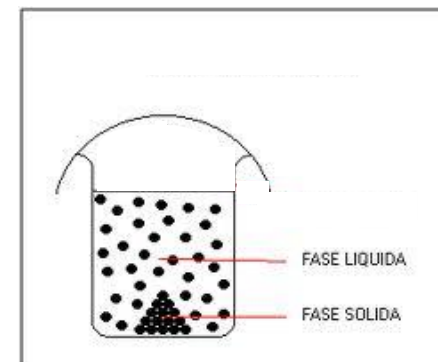


especie	PbSO_4	Pb^{2+}	SO_4^{2-}
conc. inicial (M)	c	0	0
conc. en equilibrio (M)	c	s	s

$$K_{ps} = K_s = s \cdot s = s^2$$



$$s = \sqrt{K_s}$$



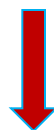
EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

SALES POCO SOLUBLE (K_s , P_s , O K_{ps})

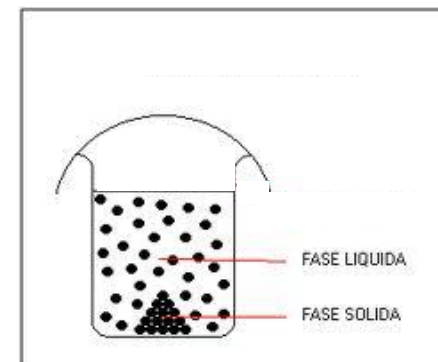
generalizando



$$K_{ps} = K_s = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m}$$

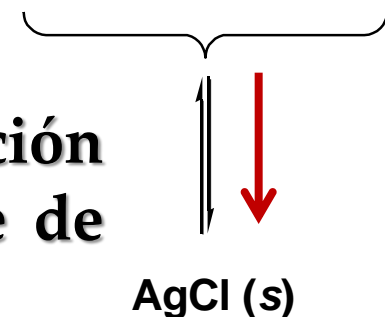


$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{n^n \cdot m^m}}$$



Ejemplo: Indicar si se formará precipitado de cloruro de plata ($K_{ps} = 1.7 \times 10^{-10}$ a 25 °C) cuando a 250 mL de una disolución de cloruro de sodio 0.02 M se le añaden 50 mL de una disolución de nitrato de plata 0.5 M.

RESOLUCIÓN



Se debe calcular $[\text{Ag}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$ en disolución para conocer si satisfacen la constante de precipitación (K_{ps}) del AgCl

$$n(\text{Cl}^-) = 0.25 \text{ L} \cdot 0.02 \text{ M} = 0.005 \text{ mol} \rightarrow [\text{Cl}^-] = 0.005 \text{ mol} / (0.25 + 0.05) \text{ L}$$
$$[\text{Cl}^-] = 0.0167 \text{ M}$$

$$n(\text{Ag}^+) = 0.05 \text{ L} \cdot 0.5 \text{ M} = 0.025 \text{ mol} \rightarrow [\text{Ag}^+] = 0.025 \text{ mol} / (0.25 + 0.05) \text{ L}$$
$$[\text{Ag}^+] = 0.0833 \text{ M}$$

$$Q = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 0.0167 \text{ M} \cdot 0.0833 \text{ M} = 1.39 \times 10^{-3}$$

Como $Q = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > K_{ps}$ entonces **PRECIPITARÁ**

REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

FACTORES QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD

Factores que afectan la concentración de uno de los iones de un electrolito poco soluble

- Efecto IÓN COMÚN**
- pH**
- Formación de complejos estables**
- Reacciones redox**
- Etc.**

REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

EFFECTO IÓN COMÚN

Si a una disolución saturada de un electrolito poco soluble

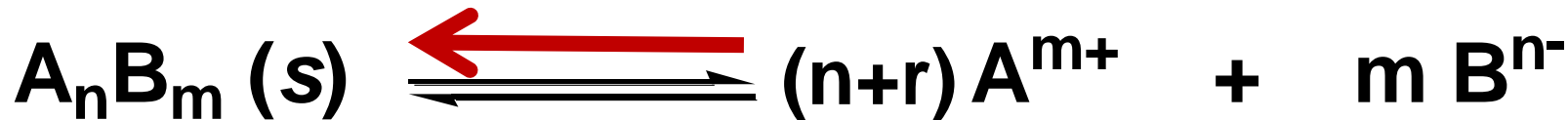


se añade otra sustancia que aporta uno de los iones



la concentración de este ión aumentará

y por *Le Châtelier* el equilibrio se desplazará hacia la izquierda,



precipitando más de la sal poco soluble *disminuyendo su solubilidad*

Ejemplo: ¿Cuál será la solubilidad del cloruro de plata, $K_{ps} = 1.7 \times 10^{-10}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$, si a una solución saturada se le añade nitrato de plata hasta una concentración final de 0.002 M ?

RESOLUCIÓN

En la solución saturada de AgCl hay concentraciones de $[\text{Ag}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$ que satisfacen la K_{ps} por el equilibrio de ionización $[\text{Ag}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$ serán iguales



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = [\text{iones}]^2$$



$$s = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5}\text{ M}$$

Al añadir AgNO_3 , la $[\text{Ag}^+]$ sube hasta $2 \times 10^{-3}\text{ M}$ (según lo que indica el enunciado)

Al crecer la $[\text{Ag}^+]$ el equilibrio se desplazará a la izquierda y la nueva solubilidad será

$$s = [\text{Cl}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-3}} = 8.51 \times 10^{-8}\text{ M}$$

Algunos K_{ps} a 25 °C

Compuesto	Nombre	K_{ps}
AgBr	Bromuro de plata	5×10^{-13}
AgCl	cloruro de plata	$1,8 \times 10^{-10}$
AgI	yoduro de plata	$8,3 \times 10^{-17}$
AgBrO ₃	bromato de plata	4×10^{-5}
AgIO ₃	yodato de plata	$3,0 \times 10^{-8}$
Ag ₂ S	sulfuro de plata	$2,1 \times 10^{-49}$
Ag ₃ PO ₄	fosfato de plata	$1,3 \times 10^{-20}$
Ag ₂ CO ₃	carbonato de plata	$6,2 \times 10^{-12}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	dicromato de plata	$2,7 \times 10^{-11}$
Ag ₂ SO ₄	sulfato de plata	$1,6 \times 10^{-5}$
Ag ₃ AsO ₄	arseniato de plata	$1,0 \times 10^{-22}$
AgCN	cianuro de plata	$1,2 \times 10^{-16}$
Ag ₂ CrO ₄	cromato de plata	$1,9 \times 10^{-12}$
Al(OH) ₃	hidróxido de aluminio	5×10^{-33}
AuCl	cloruro de oro(I)	$2,0 \times 10^{-13}$
AuCl ₃	cloruro de oro(III)	$3,2 \times 10^{-25}$
BaCO ₃	carbonato de bario	$8,1 \times 10^{-9}$

Pb(IO ₃) ₂	yodato de plomo(II)	$1,2 \times 10^{-13}$
Pb(OH) ₂	hidróxido de plomo(II)	$1,2 \times 10^{-15}$
PbS	sulfuro de plomo(II)	8×10^{-28}
PbSO ₄	sulfato de plomo(II)	$1,6 \times 10^{-8}$
Sb ₂ S ₃	sulfuro de antimonio(III)	$1,7 \times 10^{-93}$
Sn(OH) ₂	hidróxido de estaño(II)	$1,4 \times 10^{-28}$
SnS	sulfuro de estaño(II)	$1,0 \times 10^{-25}$
SrCO ₃	carbonato de estroncio	$1,6 \times 10^{-9}$
SrSO ₄	sulfato de estroncio	$2,8 \times 10^{-7}$
TlBrO ₃	bromato de talio(I)	$8,5 \times 10^{-5}$
TlCl	cloruro de talio(I)	$1,7 \times 10^{-4}$
TlI	yoduro de talio(I)	$4,0 \times 10^{-9}$
TlIO ₃	yodato de talio(I)	4×10^{-7}
Tl ₂ S	sulfuro de talio(I)	$5,0 \times 10^{-22}$
ZnCO ₃	carbonato de zinc	$1,4 \times 10^{-11}$
Zn(OH) ₂	hidróxido de zinc	$1,2 \times 10^{-17}$
ZnS	sulfuro de zinc	$1,2 \times 10^{-23}$
ZrF ₄	fluoruro de zirconio(IV)	1×10^{-3}

EQUILIBRIOS IÓNICOS EN SISTEMAS ACUOSOS

- **COMPUESTOS IÓNICOS LIGERAMENTE SOLUBLES EN AGUA**
- **ÁCIDOS Y BASES**
- **DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS**

HECHOS Y PREGUNTAS ...

Efectos en el medio ambiente	Valores del PH	Ejemplos
Ácido	pH = 0	Ácido de baterías
	pH = 1	Ácido sulfúrico
	pH = 2	Jugo de limón, vinagre
	pH = 3	Jugo de naranja, bebida gaseosa
	pH = 4	Liuvia ácida (4.2-4.4)
Mueren todos los peces (4.2)	pH = 5	Lago ácido (4.5)
Mueren los huevos de rana, renacuajos, cangrejos de río y efímeras (5.5)	pH = 6	Bananas (5.0-5.3)
	pH = 7	Liuvia limpia (5.6)
Neutro	pH = 8	Lago saludable (6.5)
	pH = 9	Leche (6.5-6.8)
Comienzan a morir las truchas arco iris	pH = 10	Agua pura
	pH = 11	Agua de mar, huevos
	pH = 12	Bicarbonato de soda
	pH = 13	Leche de magnesio
	pH = 14	Amoníaco
	pH = 13	Agua jabonosa
	pH = 12	Blanqueador
Básico	pH = 11	Limpiador líquido para desagües

ECOSISTEMA

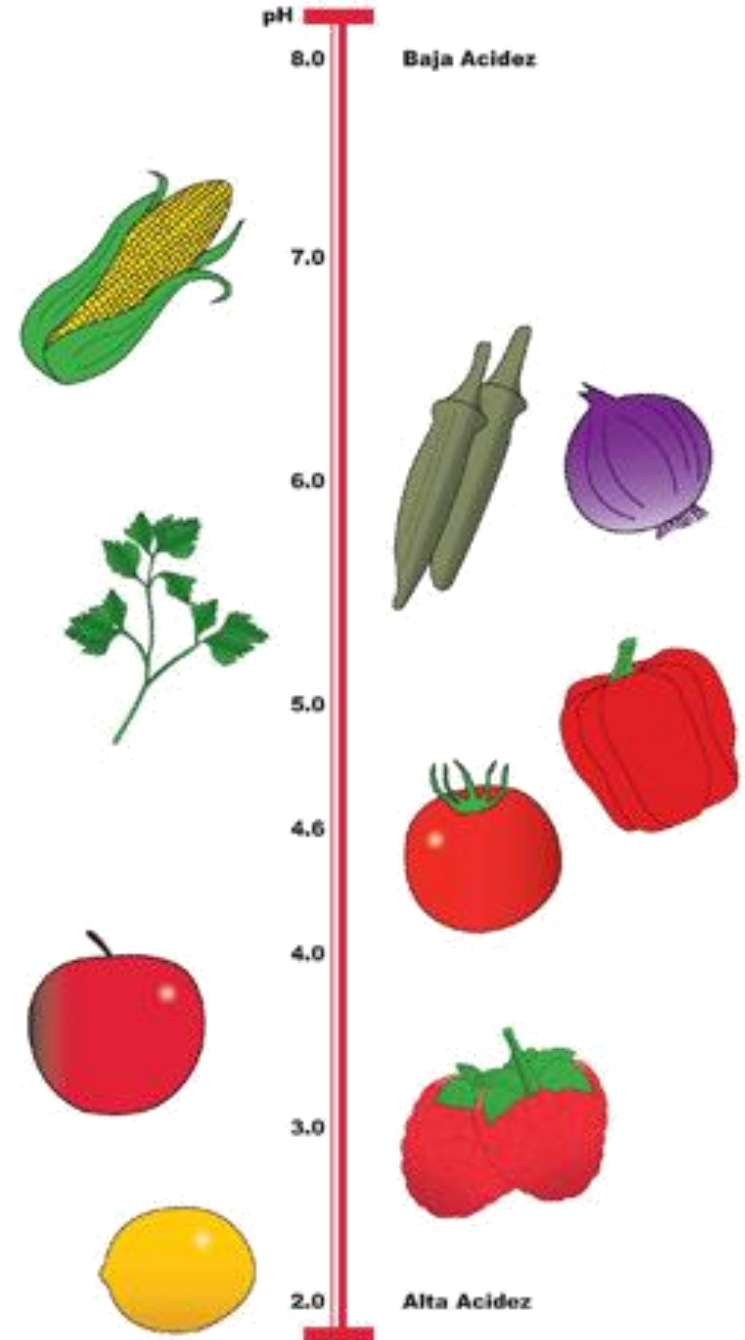
¿LA ACIDEZ DE UN SISTEMA DEFINE LA SUPERVIVENCIA DEL MISMO?

HECHOS Y PREGUNTAS ...

ALIMENTACIÓN

¿LA ACIDEZ DE LOS ALIMENTOS PUEDE AFECTAR NUESTRA SALUD?

¿LAS ENFERMEDADES (CARDÍACAS, CÁNCER, PROBLEMAS NEUROLÓGICOS, ALERGIAS) ESTÁN RELACIONADAS CON UN pH ÁCIDO?



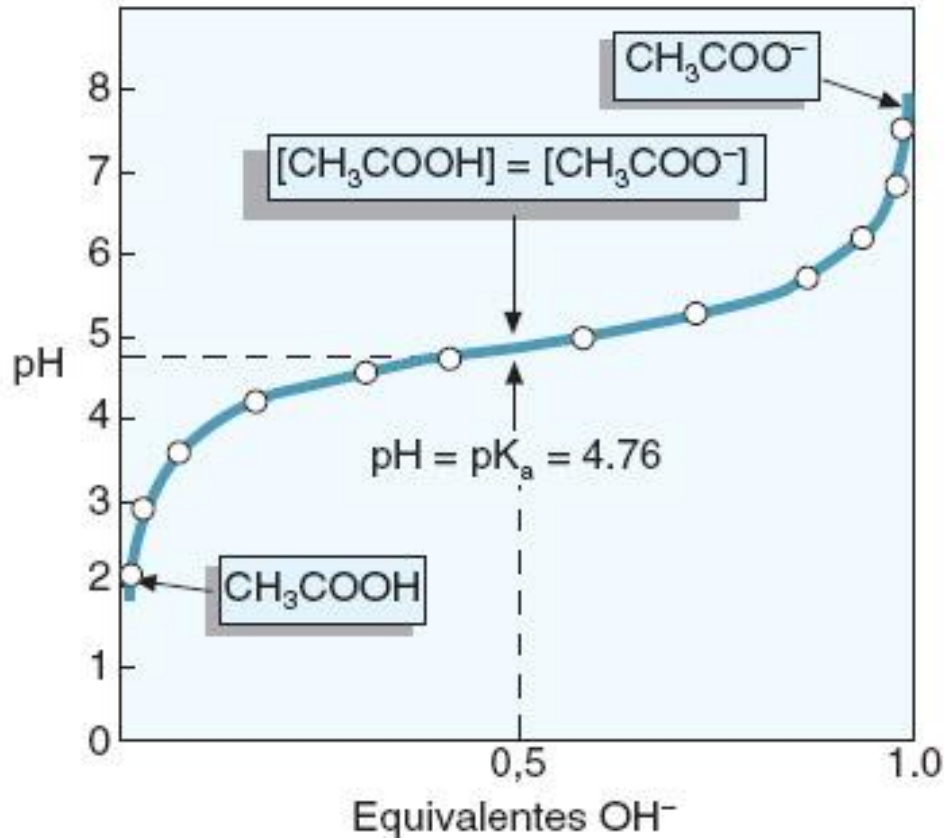
HECHOS Y PREGUNTAS ...

COLORES EN VEGETALES

¿EL COLOR DE LAS FLORES DE LAS HORTENSIAS (*HYDRANGEA*) DEPENDE DEL pH DEL SUELO?



HECHOS Y RESPUESTAS ...



LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS POSEEN DETERMINADOS pHS CELULARES, LOS QUE ESTÁN CONTROLADOS POR IONES QUE CONFORMAN EQUILIBRIOS AMORTIGUADORES Y EL pH PUEDE DEFINIR PROPIEDADES RELACIONADAS CON LA SUPERVIVENCIA

**ESTOS ASPECTOS ESTÁN
RELACIONADOS CON LO QUE
LLAMAMOS EL**

EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE

Un **equilibrio ácido-base** es uno de los equilibrios iónicos en sistemas acuosos que vamos a estudiar

EQUILIBRIOS IÓNICOS EN SISTEMAS ACUOSOS



EN EQUILIBRIOS IÓNICOS ÁCIDO-BASE
UNO DE LOS IONES (A^+ ó B^-)

SERÁ H_3O^+ ú HO^-

EQUILIBRIOS IÓNICOS EN SISTEMAS ACUOSOS

EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE

Definición de sustancias ácidas y sustancias básicas

Arrhenius

Brønsted-Lowry

Lewis

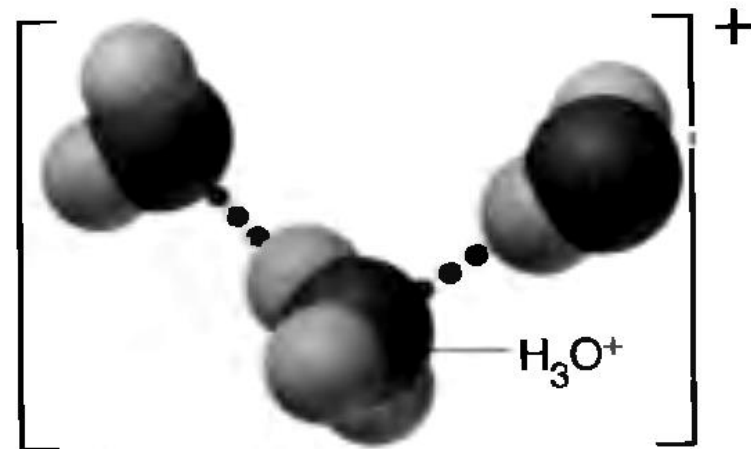
DEFINICIONES

ARRHENIUS

ÁCIDO: sustancia que contiene hidrógeno y se disocia en agua para producir H^+ (H_3O^+)



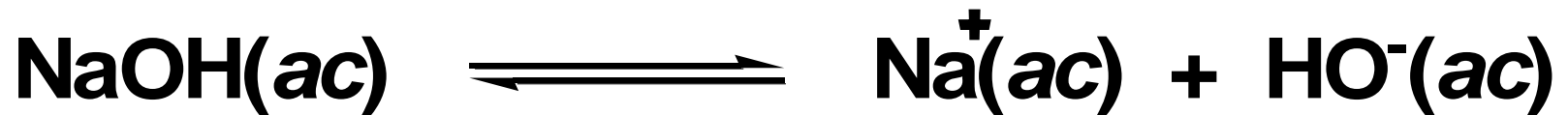
En disolución acuosa el catión H^+ no existe, se encuentra *hidratado*, H_3O^+ , o ión *hidronio*



DEFINICIONES

ARRHENIUS

BASE: sustancia que contiene grupos hidroxilo y se disocia en agua para producir HO^-



LIMITACIONES DE LA DEFINICIÓN DE ARRHENIUS:

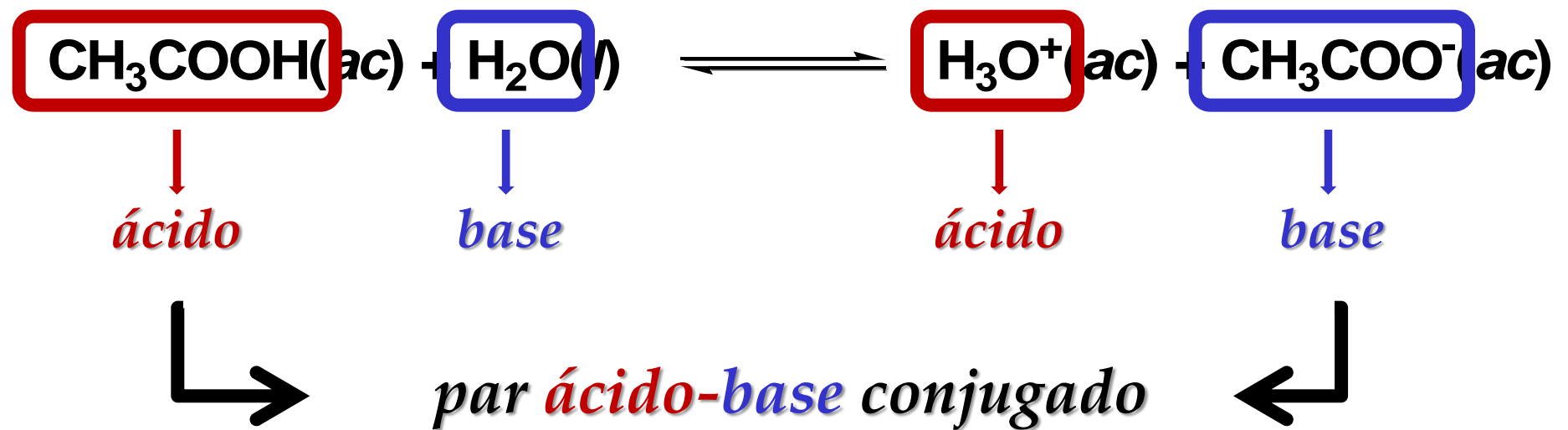
- Sustancias con propiedades básicas que no contienen iones hidroxilo (por ej. NH_3)
- Se limita a disoluciones acuosas

DEFINICIONES

BRÖNSTED-LOWRY

ÁCIDO: especie que tiene tendencia a ceder un H^+

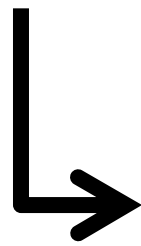
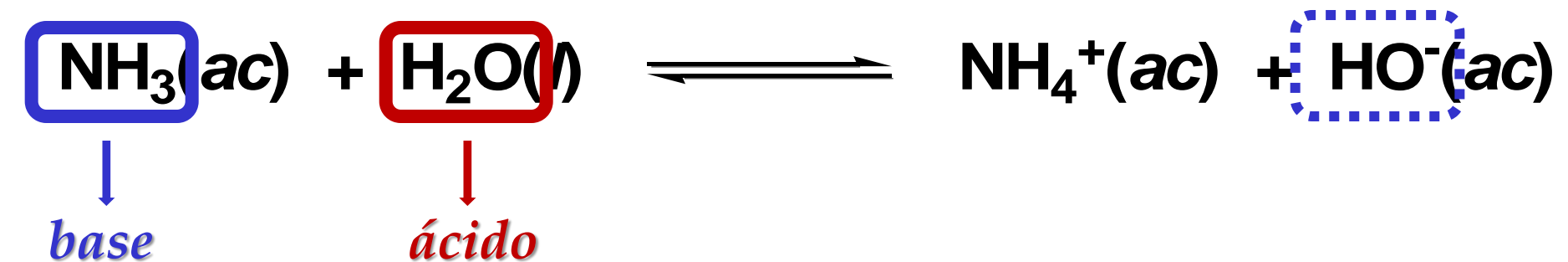
BASE: especie que tiene tendencia a aceptar un H^+



DEFINICIONES

BRØNSTED-LOWRY

- Ya no se limita a disoluciones acuosas
- Se explica el comportamiento básico del NH_3 (coincidiendo con la definición de Arrhenius, producción de HO^-)



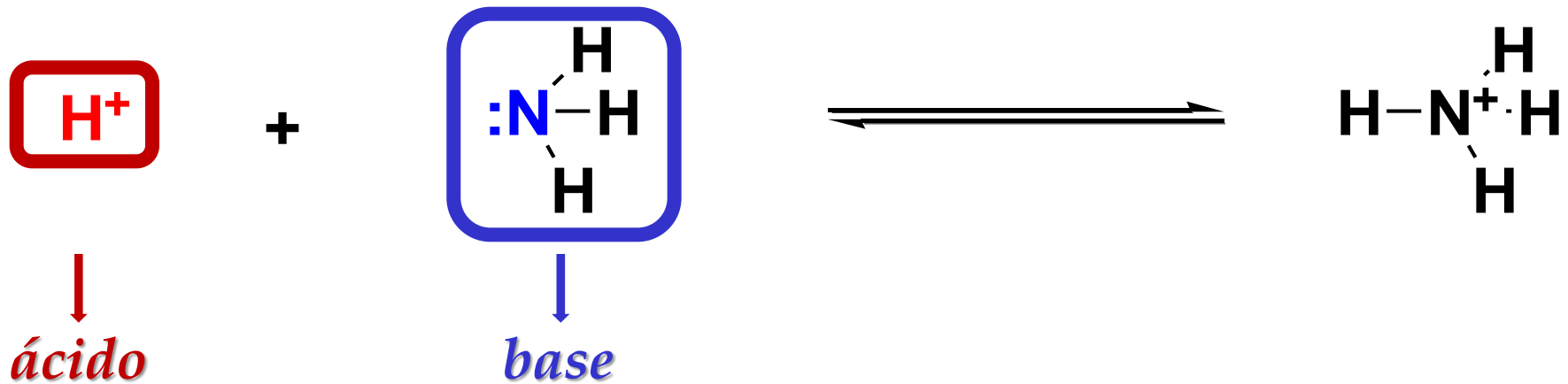
Sustancia *anfótera* – sustancia que puede actuar como ácido o como base

DEFINICIONES

LEWIS

ÁCIDO: especie que puede **aceptar un par de electrones**

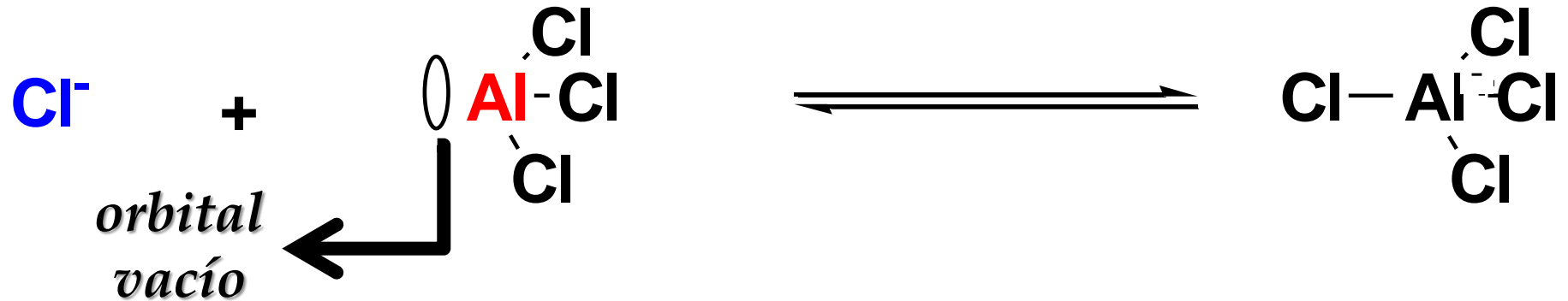
BASE: especie que puede **ceder un par de electrones**



- Explica el comportamiento básico del NH_3
- Es mucho más general

DEFINICIONES

LEWIS



- Es útil para explicar procesos ácido-base en sistemas *no acuosos*
- Como en este apartado vamos a estudiar equilibrios *acuosos* a esta definición no la vamos a usar
- Es mucho más general

EQUILIBRIOS IÓNICOS EN SISTEMAS ACUOSOS

EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE


AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

pH Y ESCALA DE pH



equilibrio de autoionización del agua

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

producto iónico del agua  A 298 K, $K_w = 10^{-14}$

$$-\log_{10} K_w = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] - \log_{10} [\text{HO}^-]$$

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

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

AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

pH Y ESCALA DE pH

definiendo $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$

$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{HO}^-]$



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



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

AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

pH Y ESCALA DE pH

El agua pura tendrá a 298 K (25 °C)

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

$$10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-14}}$$

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

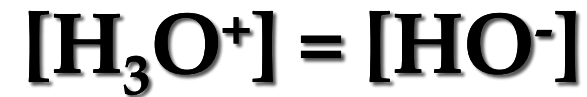
$$\text{pH} = 7$$

$$\text{Dado que } 14 = \text{pH} + \text{pOH} \quad \Rightarrow \quad \text{pOH} = 7$$

UNIDADES DE pH A pesar que podría tener unidades, SIEMPRE se expresa sin ellas

AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

pH Y ESCALA DE pH



$$\text{pH} = 7$$

disolución neutra



$$\text{pH} < 7$$

disolución ácida



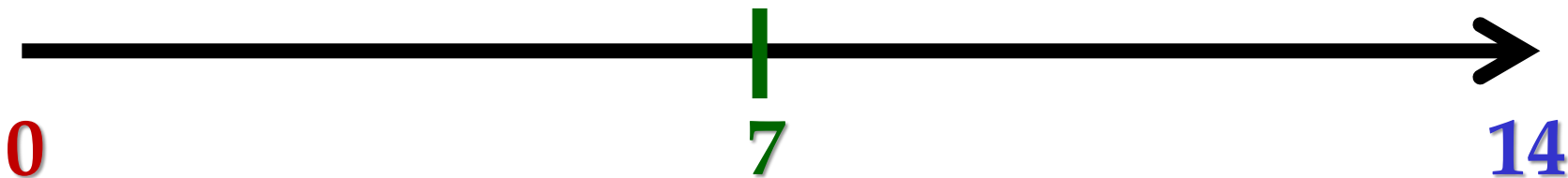
$$\text{pH} > 7$$

disolución básica

disolución ácida

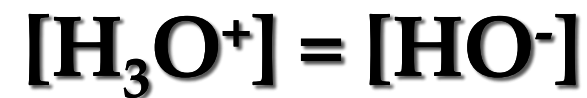
neutra

disolución básica



AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

pH Y ESCALA DE pH



$$\text{pH} = 7$$

disolución neutra



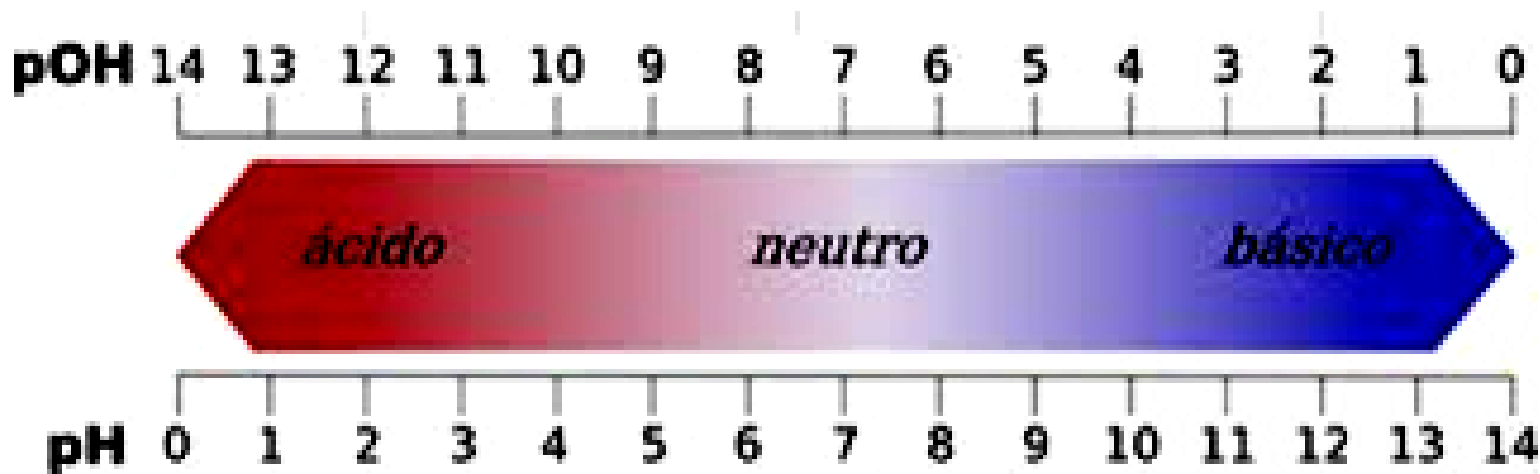
$$\text{pH} < 7$$

disolución ácida



$$\text{pH} > 7$$

disolución básica



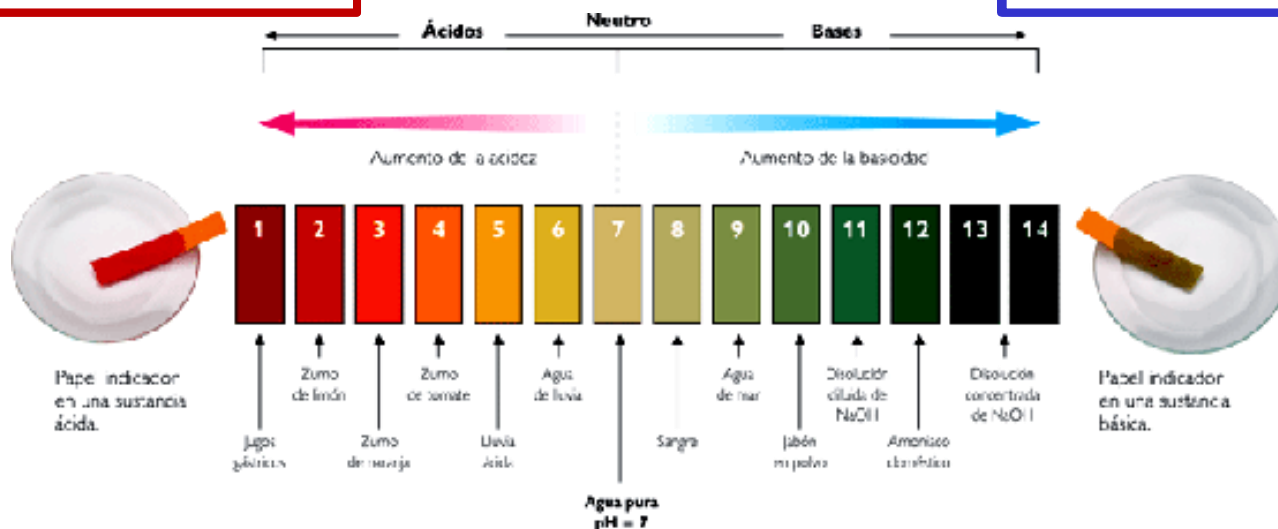
AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

pH Y ESCALA DE pH

$[H_3O^+] = [HO^-]$
 $pH = 7$
disolución neutra

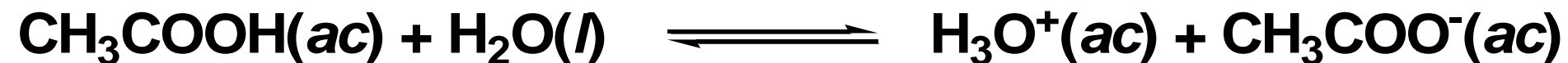
$[H_3O^+] > [HO^-]$
 $pH < 7$
disolución ácida

$[H_3O^+] < [HO^-]$
 $pH > 7$
disolución básica



FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

CONSTANTES DE IONIZACIÓN (K_A Y K_B)



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

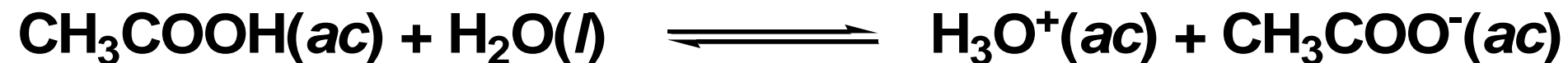
$$-\log_{10} K_a = \text{p}K_a$$

A mayor fuerza ácida de un compuesto mayor será su K_a (menor será $\text{p}K_a$)

$$K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} = 1.8 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad \text{p}K_a = 4.74$$

FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

CONSTANTES DE IONIZACIÓN (K_A Y K_B)



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

$$-\log_{10} K_a = \text{p}K_a$$

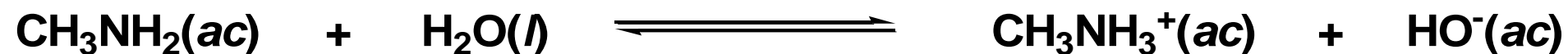
Cuando el ácido es un ácido fuerte (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4) se encuentra completamente disociado

$$K_a \gg 1 \Rightarrow K_a \rightarrow \infty$$

FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

CONSTANTES DE IONIZACIÓN (K_A Y K_B)

análogamente con bases ...



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

$$-\log_{10} K_b = \text{p}K_b$$

Mayor fuerza básica mayor K_b (menor $\text{p}K_b$)

$$K_{b, \text{CH}_3\text{NH}_2} = 43.6 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{p}K_b = 3.36$$

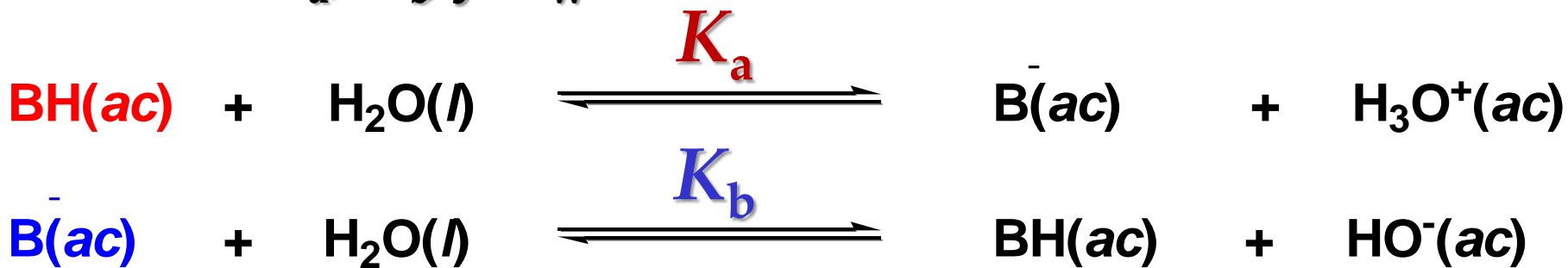
Una base fuerte (NaOH, KOH)

$$K_b \gg 1 \Rightarrow K_b \rightarrow \infty$$

FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

CONSTANTES DE IONIZACIÓN (K_A Y K_B)

Para un *par ácido-base conjugado*, existe una relación entre sus K_a , K_b y K_w

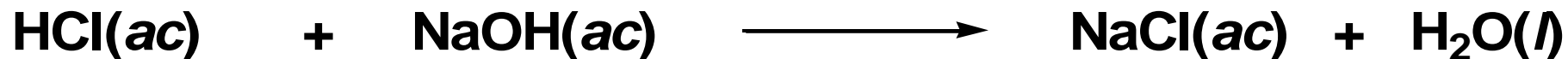


$$\begin{array}{l} K_a = \frac{[\text{B}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}]} \\ K_b = \frac{[\text{BH}] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{B}^-]} \end{array} \quad \rightarrow \quad K_a \cdot K_b = \frac{[\text{B}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}]} \cdot \frac{[\text{BH}] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{B}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$$

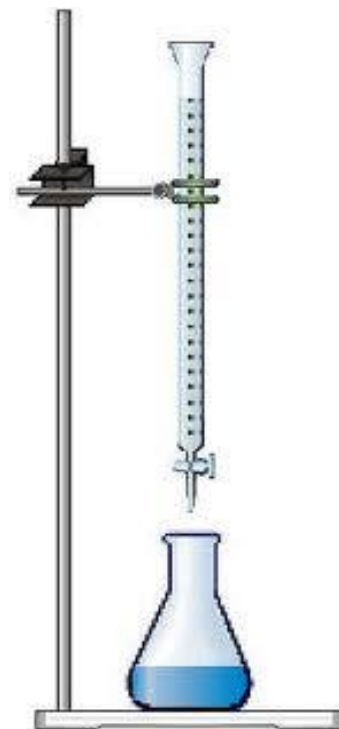
$$\boxed{K_a \cdot K_b = K_w}$$

NEUTRALIZACIÓN

Se denomina NEUTRALIZACIÓN al fenómeno por el cual una **disolución ácida** pasa a ser neutra por el agregado de una **disolución básica** y viceversa



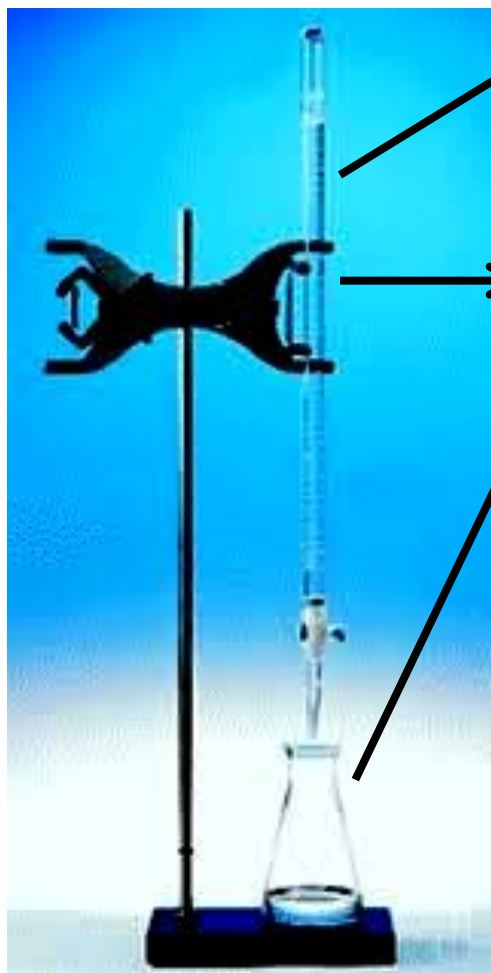
Este tipo de reacción es utilizado en lo que se conoce como VALORACIONES ÁCIDO-BASE o TITULACIONES



NEUTRALIZACIÓN

VALORACIONES ÁCIDO-BASE

Es el método más empleado para determinar la concentración de un ácido o una base en una disolución



La disolución *standard* (que es una disolución de base, o ácido, de concentración conocida) se agrega a través de la

bureta

a la disolución de ácido, o base, de concentración *desconocida*

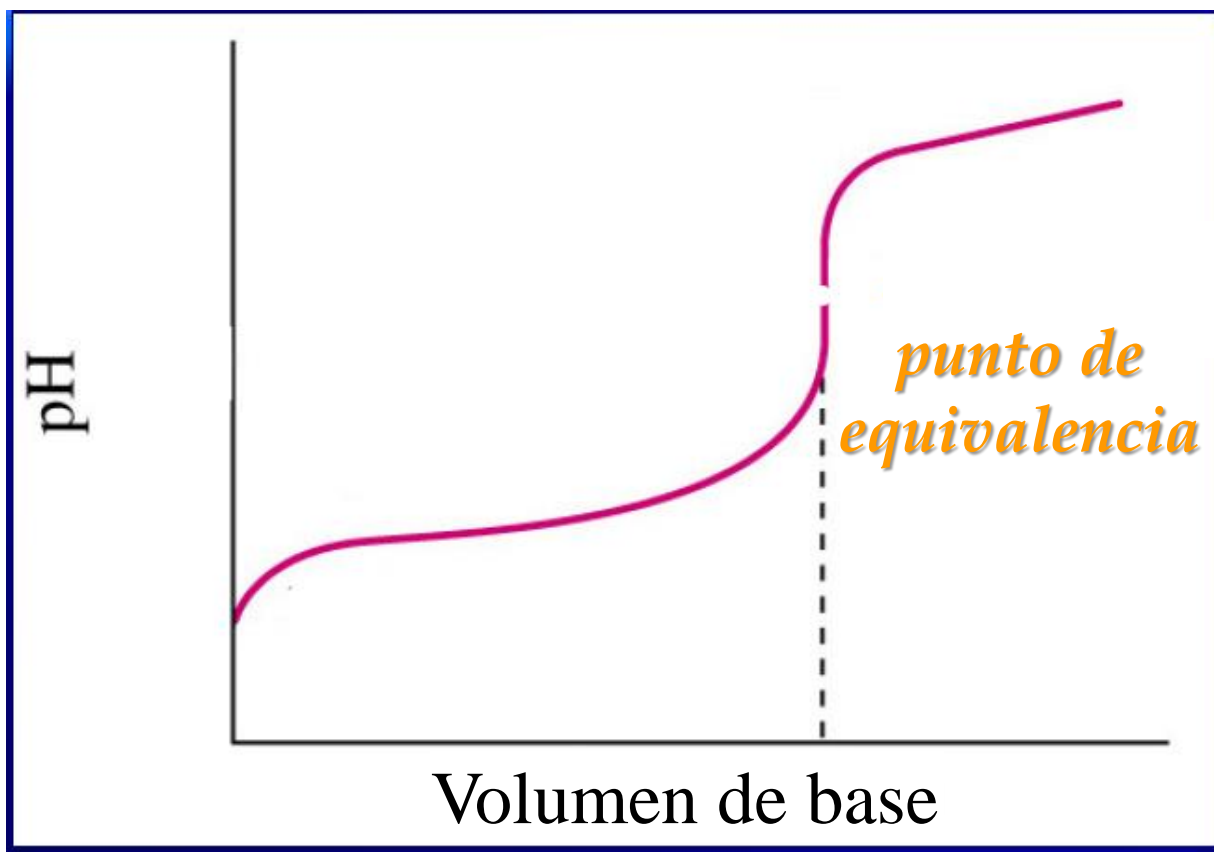
Se mide, usando la *bureta*, el volumen de disolución *standard* necesario para neutralizar la solución *desconocida*

Cuando se logra la **neutralización** completa se habla del **PUNTO DE EQUIVALENCIA**

NEUTRALIZACIÓN

VALORACIONES ÁCIDO-BASE

CURVA DE VALORACIÓN: Representación del pH en función del volumen añadido



NEUTRALIZACIÓN

VALORACIONES ÁCIDO-BASE

¿Cómo se sabe cuando se llega al *punto de equivalencia* en una titulación?

Se utilizan sustancias conocidas como **INDICADORES ÁCIDO-BASE**

Un ejemplo de **INDICADOR** es la fenolftaleína que es incolora en **disolución ácida** y cambia a **rosado** en **disolución básica**



NEUTRALIZACIÓN

VALORACIONES ÁCIDO-BASE

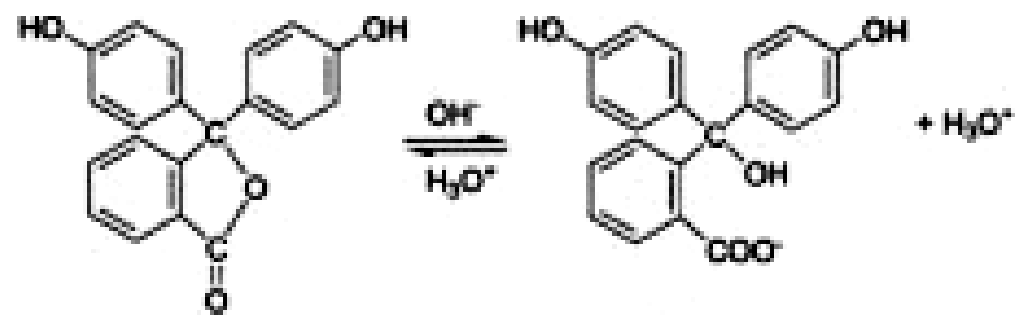
INDICADORES: ácidos o bases débiles cuyas formas
ÁCIDO-BASE ácido/base conjugadas presentan colores
diferentes



NEUTRALIZACIÓN

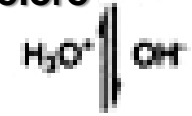
VALORACIONES ÁCIDO-BASE

INDICADORES ÁCIDO-BASE

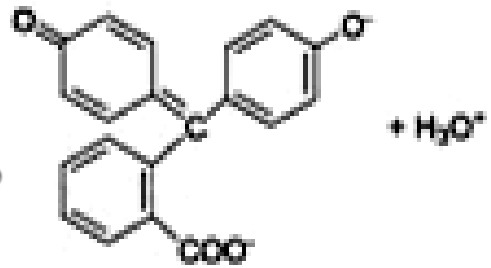


incoloro

incoloro



rosado



EQUILIBRIOS IÓNICOS EN SISTEMAS ACUOSOS

- **COMPUESTOS IÓNICOS LIGERAMENTE SOLUBLES EN AGUA**
- **ÁCIDOS Y BASES**
- **DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS**

DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

También conocidas como disoluciones REGULADORAS, disoluciones BUFFER, disoluciones TAMPÓN

Son disoluciones que mantienen el pH de un sistema aproximadamente constante cuando se agregan pequeñas cantidades de ácido o base o cuando se diluyen

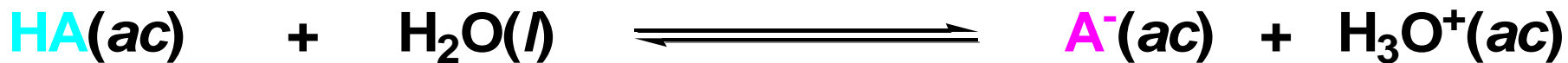
Composición

Cantidades de un ácido débil y de su base conjugada (o una base débil y su ácido conjugado)



DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

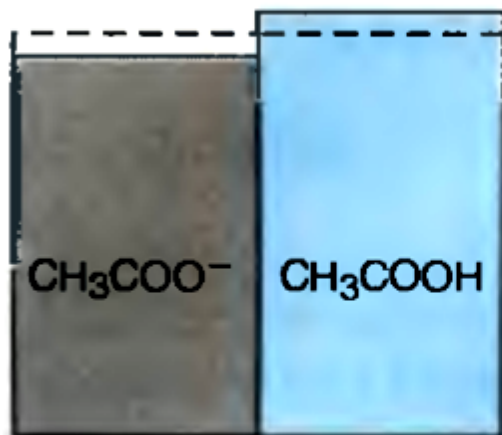
¿Cómo funcionan las disoluciones amortiguadoras?



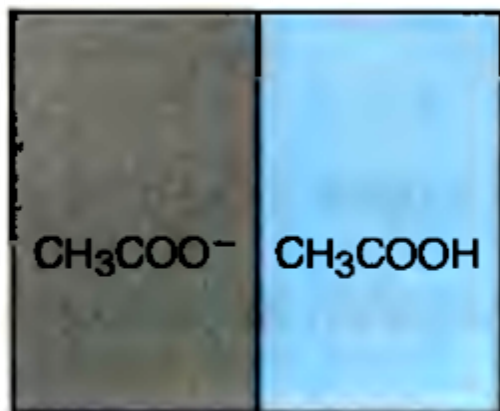
La característica esencial es que la disolución amortiguadora consiste de concentraciones altas de HA y de A⁻

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

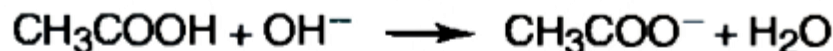
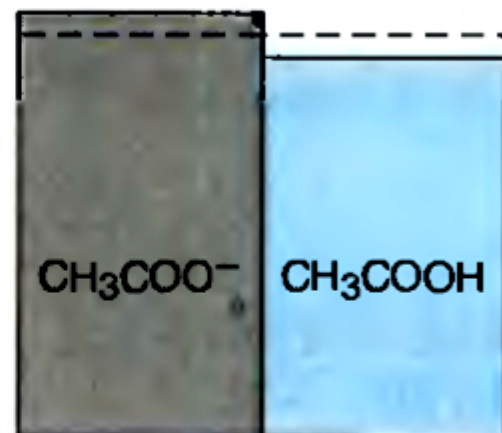
Amortiguador después de agregar H₃O⁺



Amortiguador con concentraciones iguales de ácido y base conjugados

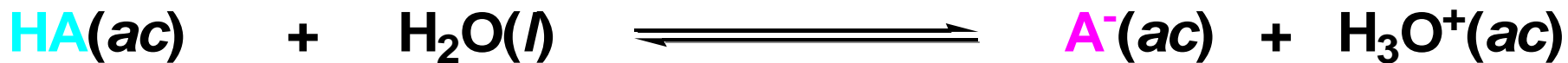


Amortiguador después de agregar OH⁻



DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

¿Cómo funcionan las disoluciones amortiguadoras?



La característica esencial es que la disolución amortiguadora consiste de concentraciones altas de HA y de A⁻

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

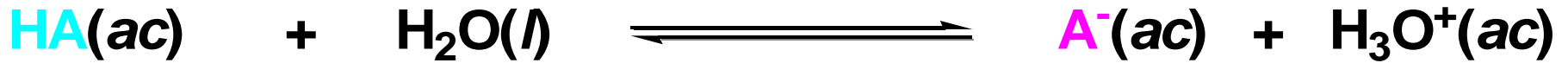
- Si a la disolución le agregamos por ejemplo ácido el equilibrio se desplazará hacia la izquierda ⇒ el cociente [A⁻]/[HA] disminuirá y el pH bajará

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

- Pero si la cantidad añadida es pequeña, comparada con las cantidades mayores de A⁻ y HA, el cociente cambiará muy poco y el pH apenas se modificará

DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

¿Cómo funcionan las disoluciones amortiguadoras?



La característica esencial es que la disolución amortiguadora consiste de concentraciones altas de HA y de A⁻

Por ejemplo

- Si se añade 0.001 mol de HCl a 1 L de H₂O

el pH pasa de 7 a 3

- Si se añade 0.001 mol de HCl a 1 L de disolución que contiene 0.7 mol de CH₃COOH y 0.6 mol de CH₃COONa

el pH pasa de 4.688 a 4.686

DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

pH DE LA DISOLUCIÓN AMORTIGUADORA

EXACTA

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{base}]_{\text{eq}}}{[\text{ácido}]_{\text{eq}}}$$

APROXIMADA

Dado que $[\text{base}]_i$ y $[\text{ácido}]_i$ son muy grandes, se puede suponer que las cantidades que desaparecerán y aparecerán alcanzando el equilibrio serán pequeñas comparadas con las iniciales

Por lo que las $[\]_{\text{eq}}$ de la fórmula anterior se puede aproximar a las $[\]_i$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{base}]_0}{[\text{ácido}]_0}$$

*Ecuación de
Henderson-Hasselbalch*

Ejemplo: Indique el pH de 1 L disolución amortiguadora $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ preparada con $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 \text{ M}$ ($\text{p}K_{\text{a},\text{CH}_3\text{COOH}} = 4.74$) y los siguientes agregados (suponga que el volumen permanece constante) de $\text{CH}_3\text{COONa(s)}$: a) 0.1 mol; b) 1 mol.

RESOLUCIÓN

Aplicando la fórmula de pH de la disolución amortiguadora

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log_{10} \frac{[\text{base}]_0}{[\text{ácido}]_0}$$

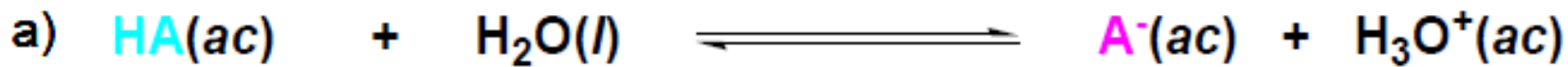
Como la disolución tiene un volumen de 1 L, los moles de CH_3COONa agregados serán directamente concentraciones (M)

$$\text{pH} = 4.74 + \log_{10} \frac{(0.1 \text{ M})}{(0.1 \text{ M})} = 4.74$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log_{10} \frac{(1 \text{ M})}{(0.1 \text{ M})} = 5.74$$

Ejemplo: Para 1L de la disolución amortiguadora preparada en la parte (a) del ejercicio anterior. Indique cómo se modificará el pH de dicha disolución ante las siguientes modificaciones: a) agregado de 0.001 mol de HCl(g) al litro de disolución (suponga que el volumen permanece constante); b) dilución del amortiguador a 2 L.

RESOLUCIÓN



Si se agrega ácido (HCl) el equilibrio del amortiguador se desplazará hacia reactivos, consumiéndose base conjugada (CH_3COONa) y generándose ácido débil (CH_3COOH)

$$\text{pH} = 4.74 + \log_{10} \frac{(0.1 \text{ M} - 0.001 \text{ mol/L})}{(0.1 \text{ M} + 0.001 \text{ mol/L})} = 4.731$$

b)

Dado que el volumen, en la ecuación de pH se encuentra en numerador y denominador, la modificación del volumen (sin importar cuál es) no afecta el pH

$$\text{pH} = 4.74 + \log_{10} \frac{(0.1 \text{ mol/1 L})}{(0.1 \text{ mol/1 L})} = 4.74$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log_{10} \frac{(0.1 \text{ mol/2 L})}{(0.1 \text{ mol/2 L})} = 4.74$$

DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

pH DE LA DISOLUCIÓN AMORTIGUADORA

Capacidad amortiguadora: Cantidad de ácido o base que se puede agregar a la disolución amortiguadora antes que el pH comience a cambiar de modo apreciable

Depende:

- Del número de mol de ácido y base que debe ser alto para que la capacidad amortiguadora también lo sea

- Del cociente [base] / [ácido]

Para que la capacidad sea alta, el cociente debe ser próximo a 1, si es < 0.1 ó > 10 no será muy eficiente

Mayor eficiencia serán cuando $\text{pH} = \text{p}K_a$

DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

¿Cómo se prepara una disolución amortiguadora?

Se disuelven cantidades relativamente grandes de:

- Un ácido débil y una sal del mismo

- Un ácido débil y se neutraliza parcialmente por agregado de una base fuerte (que formará *in situ* una sal del mismo)

DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Ácido débil	Fórmula	Base conjugada	Fórmula	Rango de pH
Ácido acético	CH_3COOH	acetato	CH_3COO^-	3.6 - 5.8
Ácido carbónico	H_2CO_3	bicarbonato	HCO_3^-	5.4 - 7.4
Ácido fórmico	HCOOH	formiato	HCOO^-	2.7 - 4.7
Ácido fluorhídrico	HF	fluoruro	F^-	2.2 - 4.2
Base débil	Fórmula	ácido conjugado	Fórmula	Rango de pH
Amoníaco	NH_3	amonio	NH_4^+	8.2 - 10.2
Carbonato	CO_3^{-2}	bicarbonato	HCO_3^-	9.3 - 11.3
Fosfato	PO_4^{-3}	fosfato hidrogenado	HPO_4^{-2}	11.6 - 13.6

DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

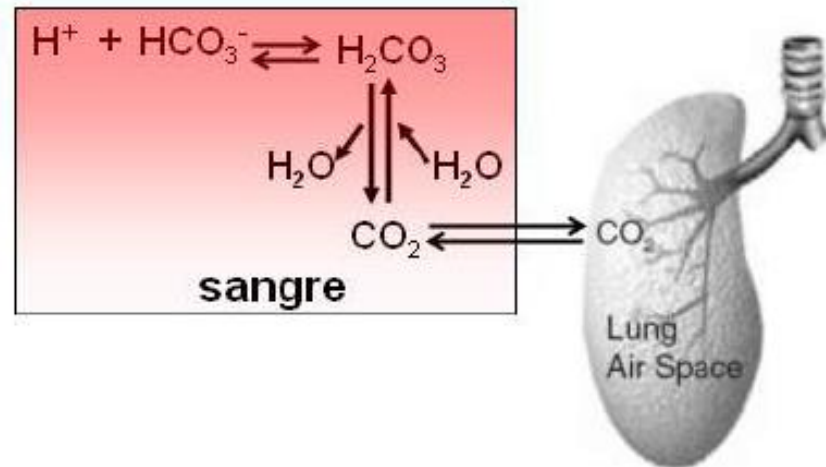
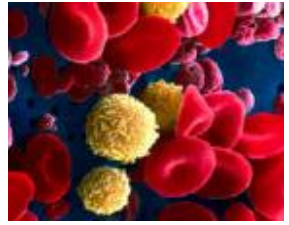
Importancia

- Las soluciones amortiguadoras son muy importantes en las reacciones químicas que se llevan a cabo en el laboratorio, en **procesos industriales** y en **nuestro organismo**

- Por ejemplo, la actividad catalítica de las enzimas en las células o la capacidad portadora de oxígeno por la sangre

- Una solución amortiguadora es la sangre, que tiene un pH de 7.40 (7.35-7.45)

Solución amortiguadora formada por el sistema $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$



TAREA 12

COMIENZO VIERNES 09/07 20:00 H

