

Tema 6: Equilibrio ácido-base

- Equilibrios en disolución.
- Producto iónico del agua.
- Disoluciones neutras, ácidas y básicas.
- Concepto de pH.
- Modelos ácido-base.
- Ácidos y bases fuertes y débiles: K_a y K_b .
- Grado de ionización.
- Ácidos polipróticos.

Equilibrios en disolución



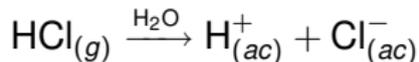
Teoría de Arrhenius (1884): Un electrolito fuerte en una disolución acuosa existe sólo en forma iónica, mientras que un electrolito débil existe parcialmente como iones y como moléculas.

Equilibrio ácido-base: Teoría de Arrhenius

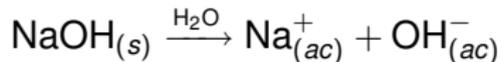
Una **reacción ácido-base** es una reacción química que ocurre entre un ácido y una base.

Teoría de Arrhenius (1884):

Ácido: Compuesto químico que produce protones (H^+) en disolución acuosa.



Base o álcali: Compuesto químico que produce iones hidróxido (OH^-) en disolución acuosa.



No explica por qué es alcalino el NH_3 . En disolución acuosa se forma NH_4OH

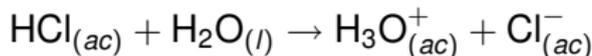


¡Nunca se ha detectado la especie NH_4OH !

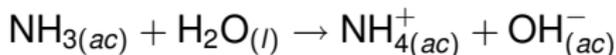
Teoría de Brønsted y Lowry

Teoría de Brønsted y Lowry:

Ácido: Compuesto químico dador de protones (H^+).



Base o álcali: Compuesto químico aceptor de protones (H^+).



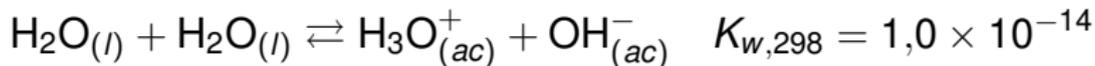
Reacción ácido-base: Reacción de intercambio de protones (H^+).



Aparece el concepto **ácido-base conjugados**.

Producto iónico del agua

Como consecuencia de que el agua sufre **autoionización**, se comporta como un **anfótero** (compuesto que puede actuar como ácido y como base).



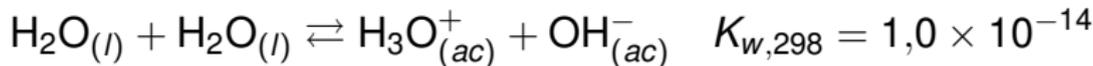
La constante de equilibrio se denomina **producto iónico del agua: K_w**

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

Nota: A partir de ahora no escribimos el subíndice **eq** por simplicidad. En el agua pura tenemos (a 25 °C):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Disoluciones neutras, ácidas y básicas



Disolución neutra (a 25 °C):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Disolución		
ácida	neutra	básica
$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

Concepto de pH

- La concentración de iones hidronio H_3O^+ e hidróxido OH^- está relacionada mediante el producto iónico del agua.
- Como consecuencia $[\text{H}_3\text{O}^+] \sim [\text{OH}^-] \sim 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$
- Parece más conveniente utilizar **logaritmos**.
- En 1909 el químico danés Søren Sørensen propuso el término **pH**, definido mediante

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

- Está relacionado con el potencial químico:

$$\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} = \mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + RT \ln \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}$$

pH, pOH y pK

$$K_{w,298} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,60$
$[\text{OH}^-] = 4,0 \times 10^{-12} \text{ M}$	$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 11,40$
$K_w = 1,0 \times 10^{-14}$	$\text{p}K_w = -\log K_w = 14,00$

Relación entre pH, pOH y pK. Si tomamos logaritmos, tenemos

$$\log K_{w,298} = \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log[\text{OH}^-] = -14,00$$

Es decir

$$\text{p}K_{w,298} = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

Ejemplos

Ejemplo:

Calculad la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ del vinagre sabiendo que su $\text{pH} = 3,20$

Solución:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,20 \rightarrow \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-3,20} \text{ M} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ M}\end{aligned}$$

Ejemplo:

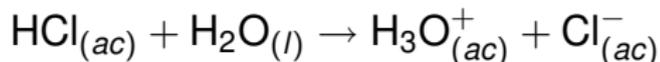
Calculad la $[\text{OH}^-]$ de una disolución 0,1 M de bicarbonato sódico, sabiendo que su $\text{pH} = 8,40$

Solución:

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= pK_w - \text{pH} = 14,00 - 8,40 = 5,60 \rightarrow \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-5,60} \text{ M} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ M}\end{aligned}$$

Ácidos y bases fuertes

- Se caracterizan por una constante de equilibrio grande.
- Como consecuencia, salvo en disoluciones muy concentradas, el equilibrio de ionización está muy desplazado hacia los productos (iones).
- Ácido fuerte:



- Base fuerte:



- Excepto en disoluciones muy diluidas, se puede despreciar el aporte de iones debidos a la autoionización del H_2O .

Ácidos y bases fuertes más frecuentes

Ácidos	Bases	
HCl	LiOH	Mg(OH) ₂
HBr	NaOH	Ca(OH) ₂
HI	KOH	Sr(OH) ₂
HClO ₄	RbOH	Ba(OH) ₂
HNO ₃	CsOH	
H ₂ SO ₄ ^{a)}		

a) El H₂SO₄ es fuerte en su primera ionización.

Ácidos y bases fuertes

Ejemplo de ácido fuerte: Vamos a calcular el pH y las concentraciones de las especies químicas en equilibrio existentes en una disolución de $\text{HCl}_{(ac)}$ 0,015 M.

Solución:

	$\text{HCl}_{(ac)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\longrightarrow	$\text{H}_3\text{O}^+_{(ac)}$	+	$\text{Cl}^-_{(ac)}$
$t_0 = 0 \text{ s}$	c_0				0		0
t	$c_0 - \tilde{\xi}$				$\tilde{\xi}$		$\tilde{\xi}$
Ácido fuerte	0				c_0		c_0

Luego:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = c_0 = \mathbf{0,015 \text{ M}} \rightarrow \text{pH} = -\log 0,015 = \mathbf{1,82}$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-14} / 0,015 = \mathbf{6,7 \times 10^{-13} \text{ M}}$$

Ácidos y bases fuertes

Ejemplo de base fuerte: Vamos a calcular el pH y las concentraciones de las especies químicas en equilibrio existentes cuando se prepara una disolución saturada de $\text{Ca(OH)}_{2(ac)}$.

Datos: La solubilidad del Ca(OH)_2 en H_2O a 25°C es $0,16\text{ g}/100\text{ mL}$.

Solución:

	$\text{Ca(OH)}_{2(ac)}$	\longrightarrow	$\text{Ca}^+_{(ac)}$	+	$2\text{OH}^-_{(ac)}$
$t_0 = 0\text{ s}$	c_0		0		0
t	$c_0 - \tilde{\xi}$		$\tilde{\xi}$		$2\tilde{\xi}$
Base fuerte	0		c_0		$2c_0$

Luego:

$$[\text{Ca}^+] = c_0 = \mathbf{0,022\text{ M}}, \quad [\text{OH}^-] = 2c_0 = \mathbf{0,044\text{ M}}$$

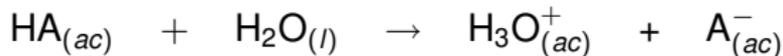
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} / 0,044 = \mathbf{2,3 \times 10^{-13}\text{ M}}$$

$$\rightarrow \mathbf{pH} = -\log 2,3 \times 10^{-13} = \mathbf{12,64}$$

Ácidos y bases fuertes

Solución general para un ácido fuerte:

Solución:



Conservación materia: $[\text{A}^-] = c_0$

Conservación carga: $[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

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

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

$$c_0 + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_w}}{2}$$

Ácidos y bases fuertes

Ejemplo de ácido fuerte: Vamos a calcular el pH y las concentraciones de las especies químicas en equilibrio existentes en una disolución de $\text{HCl}_{(ac)}$

a) 0,015 M.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_w}}{2} = \frac{0,015 + \sqrt{0,015^2 + 4 \cdot 1,0 \times 10^{-14}}}{2} = 0,015 \text{ M}$$

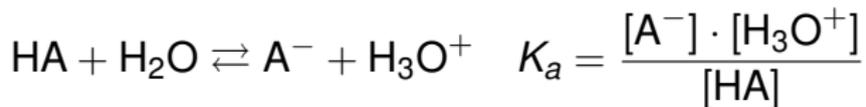
b) $1,0 \times 10^{-8}$ M.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,0 \times 10^{-8} + \sqrt{(1,0 \times 10^{-8})^2 + 4 \cdot 1,0 \times 10^{-14}}}{2} = 1,05 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Ácidos y bases débiles

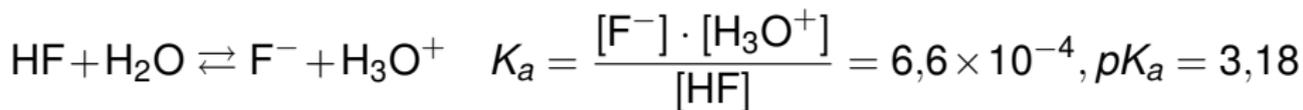
En el caso de un **ácido o base débil** es necesario tener en cuenta el equilibrio de disociación.

Ácido débil:



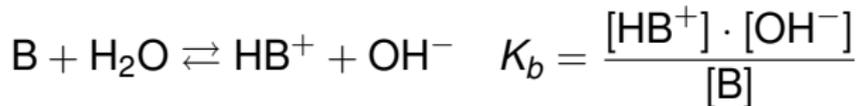
donde K_a es la constante de ionización o de acidez.

Ejemplo:



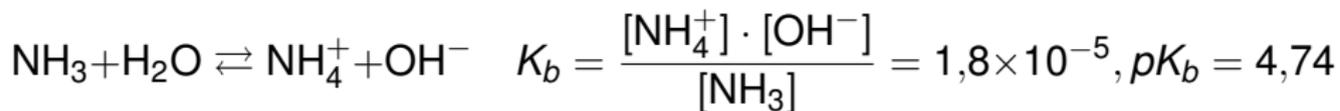
Ácidos y bases débiles

Base débil:



donde K_b es la constante de ionización o de basicidad.

Ejemplo:



Ejemplos de ácidos débiles

Constantes de acidez a 25 °C.

Ácido	Fórmula	K_a	pK_a
Ácido iódico	HIO ₃	$1,6 \times 10^{-1}$	0,80
Ácido cloroso	HClO ₂	$1,1 \times 10^{-2}$	1,96
Ácido nitroso	HNO ₂	$7,2 \times 10^{-4}$	3,14
Ácido fluohídrico	HF	$6,6 \times 10^{-4}$	3,18
Ácido acético	HC ₂ H ₃ O ₂	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Ácido hipocloroso	HClO	$2,9 \times 10^{-8}$	7,54
Ácido cianhídrico	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$	9,21

Ejemplos de bases débiles

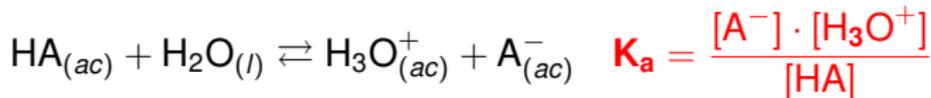
Constantes de basicidad a 25 °C.

Base	Fórmula	K_b	pK_b
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	$6,9 \times 10^{-4}$	3,16
Amoniaco	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Nicotina	$C_{10}H_{14}N_2$	$1,0 \times 10^{-6}$	5,98
Piridina	C_5H_5N	$1,5 \times 10^{-9}$	8,82
Urea	$CO(NH_2)_2$	$1,3 \times 10^{-14}$	13,90

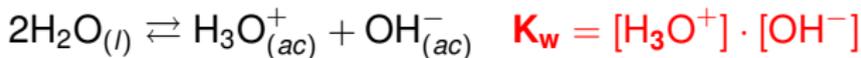
Ejemplo de cálculos con ácidos débiles

Condiciones de equilibrio:

- Equilibrio ácido-base



- Equilibrio de autoionización del H₂O



Conservación materia: $[\text{A}^-] + [\text{HA}] = c_0$

Conservación carga: $[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Solución: Expresaremos todas las concentraciones en función de $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$1) \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad 2) \quad [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$3) \quad [\text{HA}] = c_0 - [\text{A}^-] = c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Ejemplo de cálculos con ácidos débiles

Solución: Para obtener la $[\text{H}_3\text{O}^+]$, sustituimos en la condición de equilibrio del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{\left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

Es decir:

$$K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_w) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_w}$$

Reordenando obtenemos una ecuación cúbica (tercer grado).

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (c_0 \cdot K_a + K_w) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot K_w = 0$$

Soluciones aproximadas

Solución aproximada 1: $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

Para obtener la $[\text{H}_3\text{O}^+]$, sustituimos en la condición de equilibrio del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Reordenando obtenemos una ecuación cuadrática (segundo grado).

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - c_0 \cdot K_a = 0$$

Solución:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2}$$

Soluciones aproximadas

Solución aproximada 2: $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_0$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_0}$$

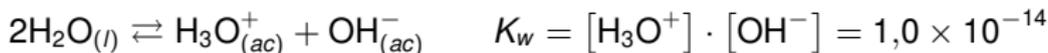
Reordenando obtenemos una ecuación de primer grado en $[\text{H}_3\text{O}^+]^2$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c_0 \cdot K_a = 0$$

Solución:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_0}$$

Ejemplo: HF 0,100 M



Conservación materia: $[\text{F}^-] + [\text{HF}] = c_0$

Conservación carga: $[\text{F}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Como $[\text{HF}]_0 = c_0 = 0,100 \text{ M}$, es de esperar que $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$. Con esta suposición

$$1) \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad 2) \quad [\text{F}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$3) \quad [\text{HF}] = c_0 - [\text{F}^-] \approx c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

y podemos obtener $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sustituyendo en K_a

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 6,6 \times 10^{-4} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0078 \text{ M}, \text{pH} = 2,11$$

Ejemplo: HF 0,100 M

Una vez que sabemos la concentración de iones hidronio

$[H_3O^+] = 0,00780 \text{ M}$, $pH = 2,11$ podemos obtener las de todas las especies en disolución:

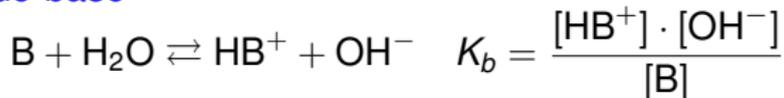
- 1) $[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,0078} = 1,28 \times 10^{-12} \text{ M}$
- 2) $[F^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \approx [H_3O^+] = 0,0078 \text{ M}$
- 3) $[HF] = c_0 - [F^-] \approx c_0 - [H_3O^+] = 0,100 \text{ M} - 0,0078 \text{ M} = 0,092 \text{ M}$

Con los resultados tenemos que comprobar que se cumple la aproximación utilizada para simplificar el problema, es decir $[H_3O^+] \gg [OH^-]$.

Ejemplo de cálculos con bases débiles

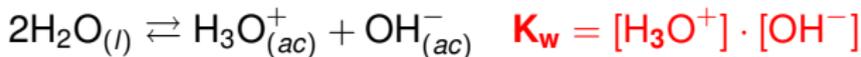
Condiciones de equilibrio:

- Equilibrio ácido-base



donde K_b es la constante de ionización o de basicidad.

- Equilibrio de autoionización del H_2O



Conservación materia: $[B] + [HB^+] = c_0$

Conservación carga: $[OH^-] = [HB^+] + [H_3O^+]$

Solución: Expresaremos todas las concentraciones en función de $[OH^-]$

$$1) [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad 2) [HB^+] = [OH^-] - [H_3O^+] = [OH^-] - \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$3) [B] = c_0 - [HB^+] = c_0 - [OH^-] + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Soluciones aproximadas

Solución aproximada 1: $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

Para obtener la $[\text{OH}^-]$, sustituimos en la condición de equilibrio del ácido:

$$K_b = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0 - [\text{OH}^-]}$$

Reordenando obtenemos una ecuación cuadrática (segundo grado).

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b \cdot [\text{OH}^-] - c_0 \cdot K_b = 0$$

Solución:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_0}}{2}$$

Soluciones aproximadas

Solución aproximada 2: $[\text{OH}^-] \ll c_0$

$$K_b = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0}$$

Reordenando obtenemos una ecuación de primer grado en $[\text{OH}^-]^2$.

$$[\text{OH}^-]^2 - c_0 \cdot K_b = 0$$

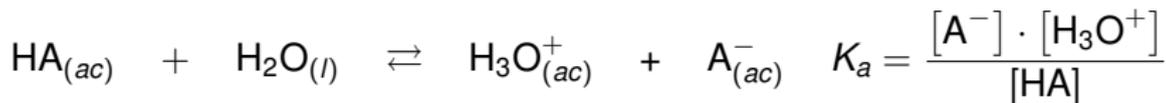
Solución:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_0}$$

Grado de ionización

A veces se expresan los resultados en función del **grado de ionización**, es decir, la fracción de moléculas que se ha ionizado en la disolución:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[AH]_0} = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]} \quad (\text{En tantos por uno})$$

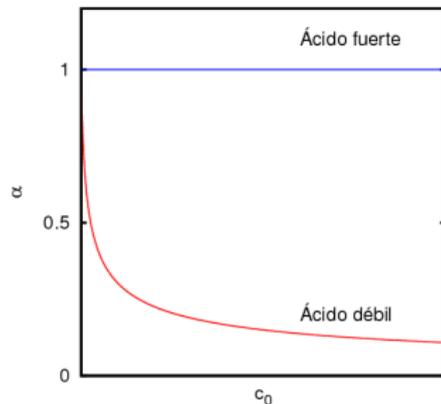


$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \approx [H_3O^+]$$

$$\alpha \approx \frac{[H_3O^+]}{[AH]_0} = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4c_0K_a}}{2c_0}$$

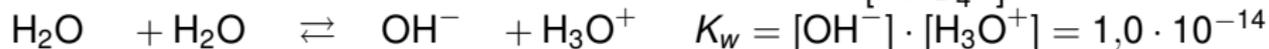
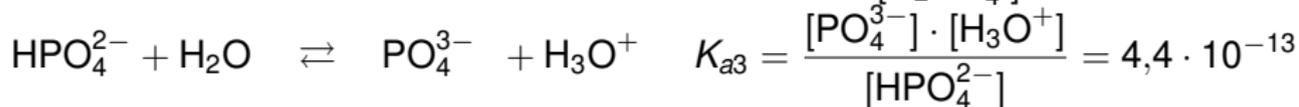
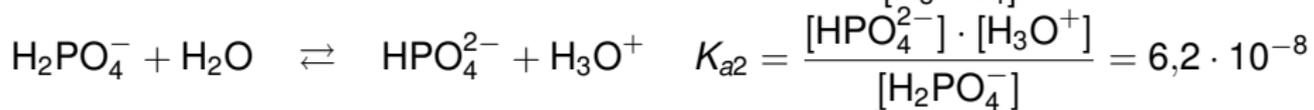
$$[HA] = [HA]_0 - [A^-] = c_0(1 - \alpha)$$

$$[A^-] = c_0\alpha$$



Ácidos polipróticos

Ejemplo: H_3PO_4



Balance de masa: $c_0 = [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$

Balance de carga: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Aproximaciones: $[\text{H}_3\text{PO}_4] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \gg [\text{HPO}_4^{2-}] \gg [\text{PO}_4^{3-}]$

Aproximaciones: $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

Ejemplo de ácido poliprótico: H_3PO_4 0,100 MBalance de masa: $c_0 \approx [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ Balance de carga: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ Aproximaciones: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \gg [\text{HPO}_4^{2-}] \gg [\text{PO}_4^{3-}]$ Solución: $[\text{H}_3\text{PO}_4] = c_0 - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,023 \text{ M}$ y $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,077 \text{ M}$

$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = [\text{HPO}_4^{2-}] \rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 4,3 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$