Equilibrio Ácido-Base

- **¿Cuál es el pH de una solución 2 x 10^{-3} *M* de HNO_3 ?**

HNO_3 es un ácido fuerte – 100% disociado

	HNO_3 (*ac*)	+	H_2O (*l*)	⟶	H_3O^+ (*ac*)	+	NO_3^- (*ac*)
inicial	0.002 *mol/L*				0,0 *mol/L*		0,0 *mol/L*
final	0.0 *mol/L*				0,002 *mol/L*		0,002 *mol/L*

$pH = -\log [H^+] = -\log [H_3O^+] = -\log(0{,}002) = 2{,}7$

- **¿Cuál es el pH de una solución 1.8×10^{-2} *M* $Ba(OH)_2$?**

$Ba(OH)_2$ es una base fuerte – 100% disociada

$$Ba(OH)_2\,(s) \longrightarrow Ba^{2+}\,(aq) + 2OH^-\,(aq)$$

inicial

final

pH = 14.00 – pOH = 14.00 + log(0.036) = 12,56

Definición de K_a y K_b

- Para un ácido débil su ionización se representa como:

$$HA\,(ac) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(ac) + A^-\,(ac)$$

- O simplemente: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

- La expresión de equilibrio para esta ionización es:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Dónde K_a es la ***constante ionización ácida*** o la constante de equilibrio para la ionización de un ácido

Definición de K_b

- De la misma forma, para una base débil como el NH_3, tenemos:

$$NH_3\,(ac) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NH_4^+\,(ac) + OH^-\,(ac)$$

- La expresión de equilibrio para esta ionización es: $K = \dfrac{[NH_4^+][OH^-]}{[H_2O][NH_3]}$

- Pero al igual que para K_c, el solvente se trata como una constante:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Dónde K_b es la ***constante ionización básica*** o la constante de equilibrio para la reacción de ionización

¿Cuál es el pH de una disolución de HF 0,5 *mol/L*, K_a = 7,1 x 10^{-4}?

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7{,}1\times10^{-4}$$

Inicial (*M*)	0,50	0,0	0,0
Cambio (*M*)	-*x*	+*x*	+*x*
Equilibrio (*M*)	0,50 - *x*	*x*	*x*

$$K_a = \frac{x^2}{0{,}5 - x} = 7{,}1\times10^{-4}$$

K_a << 0,5 ⇒ 0,50 – *x* ≈ 0,50

$$K_a \approx \frac{x^2}{0{,}5} = 7{,}1\times10^{-4}$$

x^2 = 3,55 x 10^{-4} ⇒ *x* = 0,019 *mol/L*

[H^+] = [F^-] = 0,019 *mol/L*

[HF] = 0,50 – *x* = 0,48 *mol/L*

pH = -log [H^+] = 1,72

- ¿Cuándo se usa la aproximación? $0.50 - x \approx 0.50$

- Cuando *x* es menor que el 5% del valor de la concentración inicial

x = 0.019 ➡ $\% = \frac{0{,}019\ {}^{mol}/_{L}}{0{,}50\ {}^{mol}/_{L}} \times 100 = 3{,}8\%$ *Menos que 5%, aproximación OK*

- ¿Cuál es el pH de una solución de HF 0,05 M (a 25°C)?

$$K_a \approx \frac{x^2}{0{,}05} = 7{,}1\times10^{-4} \quad \Rightarrow \quad x = 0.006\ mol/L$$

$$\frac{0{,}006\ {}^{mol}/_{L}}{0{,}05\ {}^{mol}/_{L}} \times 100\% = 12\%$$

Mas que el 5%, por lo tanto la aprox. no es OK

- En este caso sería necesario resolver la ecuación cuadrática

Porcentaje de Ionización de un Ácido

- K_a representa la fuerza de ácido. Esto también se puede expresar a través del porcentaje de ionización:

$$\%\ de\ ionización = \frac{Concentración\ del\ ácido\ ionizado\ en\ equilibrio}{Concentración\ inicial\ del\ ácido} \times 100$$

- Para un ácido monoprótico HA:

$$\%\ de\ ionización = \frac{[H^+]}{[HA]_0} \times 100$$

([HA]$_0$ = concentración inicial)

- Cual es el % de disociación en el ejercicio anterior?

Bibliografía

- Petrucci, R. Química general: principios y aplicaciones modernas. (2011) 10ª Ed. Capitulo 16. “Ácidos y Bases”

Equilibrio Ácido-Base

- Propiedades Ácido-Base de las Sales
- Relación entre K_a y K_b
- Soluciones reguladoras (Buffers)

Propiedades Ácido-Base de las Sales

- Sales que contienen un metal alcalino o un alcalino térreo (excepto Be^{2+}) y **la base conjugada de un ácido fuerte** (Cl^-, Br^-, y NO_3^-) no alteran el pH

$$NaCl\ (s) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (ac) + Cl^-\ (ac) \Rightarrow \textit{Base conjugada débil}$$

- Sales derivadas de un ácido débil, producen soluciones básicas

$$CH_3COONa\ (s) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (ac) + CH_3COO^-\ (ac) \Rightarrow \textit{Base conjugada fuerte}$$

El ión acetato es la base conjugada del ácido débil, por lo tanto tiene afinidad por los protones, e hidroliza

Por lo tanto para el ión acetato tenemos la siguiente hidrólisis:

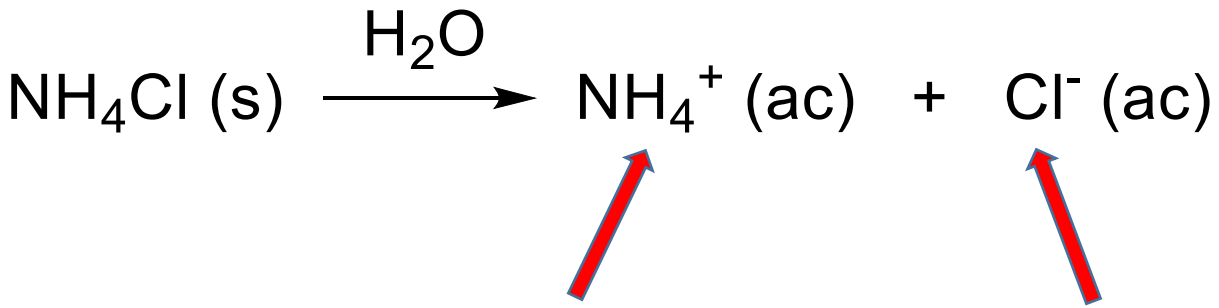
$$CH_3COONa\ (s) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-\ (ac) + Na^+\ (ac)$$

$$CH_3COO^-\ (ac) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons CH_3COOH\ (ac) + OH^-\ (ac)$$

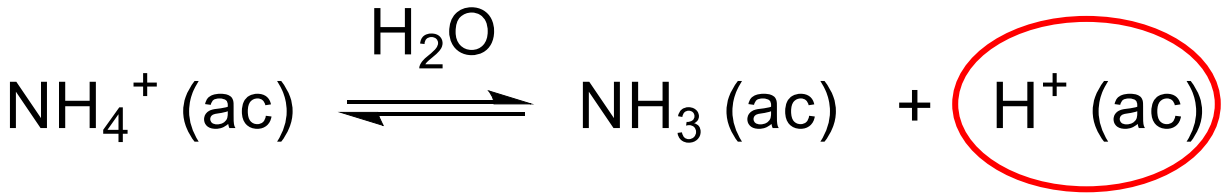
$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Propiedades Ácido-Base de las Sales

- Sales derivadas de un ácido fuerte y una base débil, producen disoluciones ácidas



- El ión cloruro, por ser una base débil, no hidroliza. El ión amonio es un ácido conjugado de una base débil, por lo tanto hidroliza:



$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

Sal prodecente de	Ejemplo	Ión que se hidroliza	pH resultante
Ác. débil y base fuerte	CH_3COONa	CH_3COO^-	Básico (>7)
Ác.fuerte y base débil	NH_4Cl	NH_4^+	Ácido (<7)
Ác.débil y base débil	CH_3COONH_4	CH_3COO^- y NH_4^+	Según K_a y K_b
Ác.fuerte y base fuerte	NaCl	ninguno	Neutro (7)

Relación entre K_a y K_b

- Para la constante de disociación ácida y la constante de ionización de su base conjugada se tiene que:

$$K_w = K_a \times K_b$$

$$CH_3COOH\ (ac) \rightleftharpoons H^+\ (ac) + CH_3COO^-\qquad K_a$$

$$CH_3COO^-\ (ac) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons CH_3COOH\ (ac) + OH^-\ (ac)\qquad K_b$$

$$H_2O\ (l) \rightleftharpoons H^+\ (ac) + OH^-\ (ac)\qquad K_w$$

Para resolver problemas de hidrólisis de sales se sigue el mismo procedimiento que para ácidos y bases débiles a través de esta expresión

Relación entre K_a y K_b: Ejemplo

$$CH_3COO^-\,(ac) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CH_3COOH\,(ac) + OH^-\,(ac)$$

- Debido a que esta reacción produce iones OH^-, la solución del acetato de sodio es básica. La constante de equilibrio para la reacción de hidrólisis es:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0\times10^{-14}}{1{,}8\times10^{-5}} = 5{,}6\times10^{-10}$$

- Para resolver problemas de hidrólisis de sales se sigue el mismo procedimiento que usa para ácidos y bases débiles.

Relación entre K_a y K_b

$$NH_4Cl\,(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+\,(ac) + Cl^-\,(ac)$$

- El ión cloruro, por ser una base débil, no hidroliza. El ión amonio es un ácido conjugado de una base débil, por lo tanto hidroliza:

$$NH_4^+\,(ac) \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} NH_3\,(ac) + H^+\,(ac)$$

- Debido a que se producen iones H^+, la solución será ácida, la constante esta dada por:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}0\times10^{-14}}{1{,}8\times10^{-5}} = 5{,}6\times10^{-10}$$

- Cuál es el pH de una disolución de NaCN 0,5 mol/L (K_a para el HCN es $6,2 \times 10^{-10}$)

Soluciones Amortiguadoras, Tampones o Buffer

- Son disoluciones que tienen la característica de resistir cambios de pH, después de añadir pequeñas cantidades de ácido o base fuerte, o después de diluir la solución.



- Contienen, simultáneamente, una concentración relativamente grande de ácido para reaccionar con iones OH^- que se añadan, y una concentración semejante de base para neutralizar los iones H^+ que se le añadan.

Soluciones Amortiguadoras, Tampones o Buffer

- Los componentes ácidos y básicos de un buffer no deben consumirse al uno al otro en una reacción de neutralización (descarta ácidos y bases fuertes)

- Estos requerimientos se satisfacen con un par ácido – base conjugado

- Existirán dos casos:

  1. Combinación de ácido débil y una sal del mismo ácido

  2. Combinación de base débil y una sal de la misma base

- Lo que hace que estas disoluciones actúen como reguladoras de pH es la presencia de estos dos equilibrios simultáneos, en uno de los cuales se produce H^+ y en el otro OH^- con un ión común:

Reacciona con OH^-

$$CH_3COOH\,(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

Ión Común

$$CH_3COO^-\,(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH\,(ac) + OH^-\,(ac)$$

Provisto por CH_3COONa

Reacciona con H^+

La Ecuación de Henderson - Hasselbach

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \rightarrow [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Aplicando el operador p:

$$-log[H^+] = -log\left[K_a \frac{[HA]}{[A^-]}\right] \rightarrow -log[H^+] = -logK_a + log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\downarrow$$

$$pH = pK_a + log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + log\frac{[A^-]}{[HA]} \quad \Rightarrow \quad \boxed{pH = pK_a + log\frac{[base\ conjugada]}{[ácido]}}$$

Ecuación de Henderson - Haselbach

- Dónde [base conjugada] y [ácido] son las concentraciones iniciales de sal y ácido o las concentraciones iniciales de base y ácido conjugado

- Esta ecuación considera que las concentraciones en equilibrio serán casi las mismas que las concentraciones estequiométricas

- Válida para concentraciones molares >>> K_a (al menos un factor de 100)

$$pH = pK_a + log \frac{[base\ conjugada]}{[ácido]}$$

Ecuación de Henderson - Haselbach

Consideraciones:

- Cuando la razón base conjugada/ácido es 1, tendremos que pH = pK_a
- Cuando base conjugada/ácido sea 0,1 el pH *disminuye* en una unidad
- Cuando base conjugada/ácido sea 10 el pH *aumenta* en una unidad
- Esto se conoce como el *intervalo de regulación de pH* (2 unidades de pH)
- No existe variación de pH debido a la dilución

Bibliografía

- Petrucci, R. Química general: principios y aplicaciones modernas. (2011) 10ª Ed. Capitulo 16. “Ácidos y Bases”

- Calcule el pH de una solución buffer que se prepara disolviendo 25,5 g de CH_3COONa en un volumen suficiente de CH_3COOH 0,55 mol/L, para obtener 500 mL de solución (K_a de $CH_3COOH = 1,8 \times 10^{-5}$)

- Cuál es el efecto sobre el pH cuando se añade 0,006 mol de HCl a 0,300 L de una solución buffer que es 0,250 mol/L en CH_3COOH y 0,560 mol/L en CH_3COONa



https://www.youtube.com/watch?v=P-R-Cqvb5yo