



# EQILIBRIOS ACIDO-BASE



# Acidos y bases

## 1. Ácido-Base

Desde el comienzo de la química experimental los científicos han reconocido ácidos y bases por sus propiedades características.

Los ácidos tienen sabor agrio y hacen que ciertos colorantes cambien de color, la palabra ácido proviene del latín *acidus* que significa agrio o acre.

Las bases tienen sabor amargo, la palabra base proviene del latín *basis*, fundamento o apoyo.

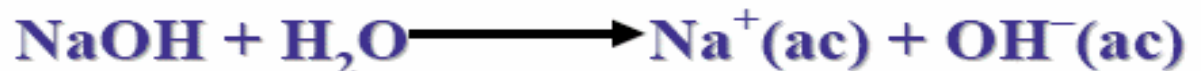
Cuando las bases se agregan a los ácidos disminuyen la cantidad de ácido.

### 1.1 Teoría de Arrhenius

#### Ácidos



#### Bases





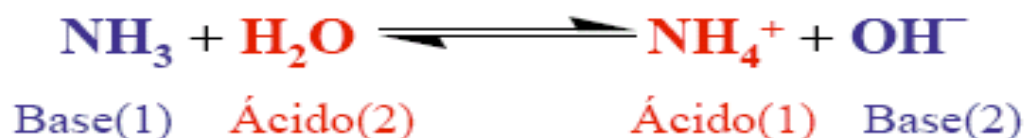
**Ácido: especie química que tiende a ceder protones**

**Base:** especie química que tiende a aceptar protones





# Sistemas ácido-base



Donde base(1)/ácido(1) y base(2)/ácido(2) son pares conjugados.

Cuando el **HCl** se disuelve en agua se transfiere un protón a una molécula de agua, de modo que **HCl** actúa como **ácido** de Brønsted-Lowry y **H<sub>2</sub>O** como una **base**, formándose el ion hidronio.



Se puede aplicar este mismo concepto a la reacción:





## Ácido

## Base conjugada

Ác. Clorhídrico



Ác. Fórmico



Ác. Acético



Ác. Carbónico:

Disociación 1



Disociación 2



Ác. Fosfórico:

Disociación 1



Disociación 2



Disociación 3



Amoníaco



Metilamina



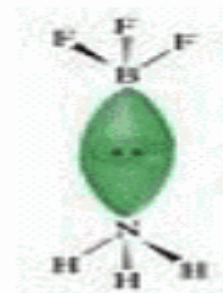
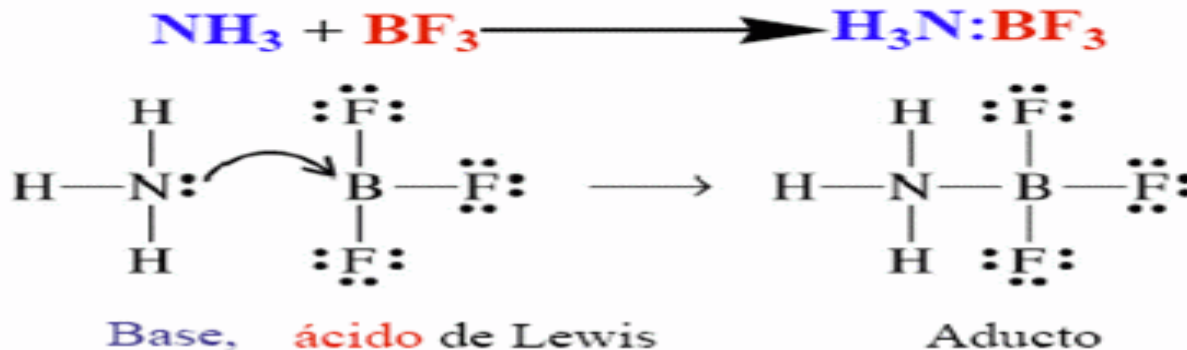


# Ácidos y Bases (teoría de Lewis)

**Bases:** grupos moleculares con pares electrónicos libres (nucleófilos)

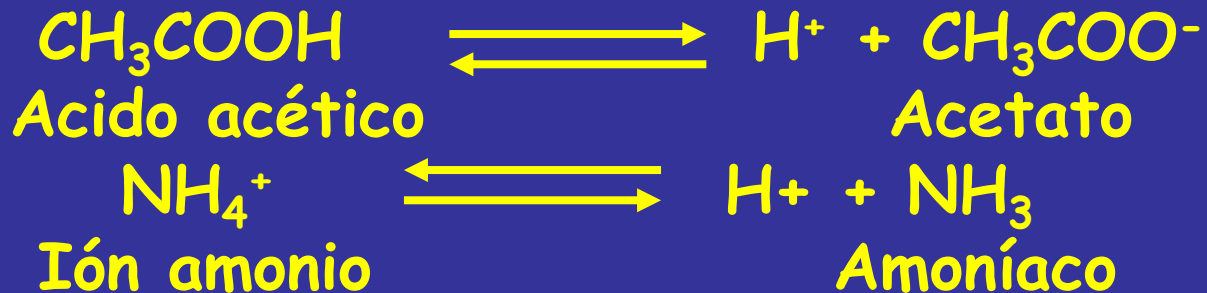
**Ácidos:** grupos moleculares con afinidad hacia pares electrónicos libres (electrófilos)

La reacción entre  $\text{NH}_3$  y  $\text{BF}_3$  ocurre porque el B tiene un octeto incompleto en su capa de valencia, actúa como aceptor de electrones es por tanto un **ácido** de Lewis, el  $\text{NH}_3$  es una **base**.





- Los ácidos y bases fuertes (HCl y NaOH)
- se ionizan casi completamente en agua:
- Sin embargo los ácidos y bases débiles
- no se disocian completamente :



Fuerza de los ácidos y de las bases:  $K_a$  y  $K_b$



# Autodisociación del agua

- El agua es una molécula ionizable:



$$K_{eq} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \times 10^{-16} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

La concentración molar del agua en estado puro es cte:

$$[\text{H}_2\text{O}] = (1000\text{g/l}) / (18\text{g/mol}) = 55,5 \text{ M}$$

$$K_{eq} \times 55,5 \text{ M} = K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \underline{K_w = \text{producto iónico del H}_2\text{O} = 10^{-14}}$$

- Cuando se disocia el agua pura

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

En cualquier solución neutra la  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ . Las disoluciones con exceso de  $\text{H}^+$  son ácidas, mientras que las que contienen exceso de  $\text{OH}^-$  son básicas.

En cualquier solución se define pH =  $-\log [\text{H}^+]$ , en una solución neutra pH=7





# pH de algunas sustancias corrientes

sustancia	pH	sustancia	pH
jugos gástricos	2,0	amoníaco casero	11,5
limones	2,3	leche de magnesia	10,5
vinagre	2,9	pasta de dientes	9,9
refrescos	3,0	disolución saturada de bicarbonato sódico	8,4
vino	3,5	agua de mar	8,0
naranjas	3,5	huevos frescos	7,8
tomates	4,2	sangre humana	7,4
lluvia ácida	5,6	saliva (al comer)	7,2
orina humana	6,0	agua pura	7,0
leche de vaca	6,4	saliva (reposo)	6,6



# Relación entre $K_a$ y $K_b$

De forma cualitativa hemos visto que los ácidos más fuertes tienen las bases conjugadas más débiles.

El hecho de que esta relación cualitativa exista sugiere que podemos encontrar una relación cuantitativa.



Cada uno de estos equilibrios se expresa mediante una constante de disociación

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

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

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$



# Cálculo del pH: ácidos fuertes

Los ácidos y bases fuertes son electrólitos fuertes que existen en disolución acuosa solamente como iones.

Se encuentran totalmente disociados.

El equilibrio se encuentra completamente desplazado hacia la derecha.



Los siete ácidos fuertes son

**HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

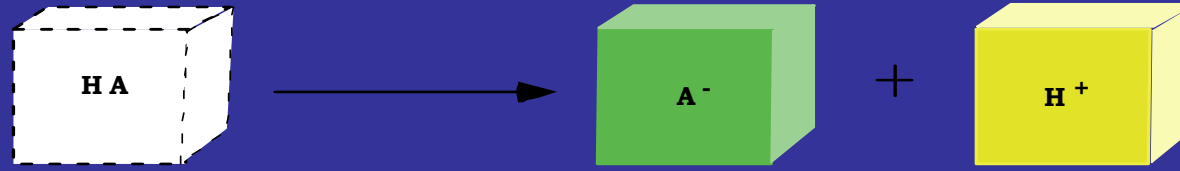
El cálculo de pH de una disolución de un ácido monoprótico es muy sencillo.

pH de una disolución 0,040 M de **HClO<sub>4</sub>**

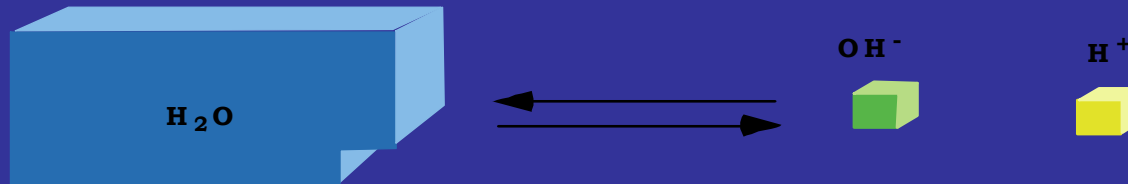
Al estar completamente ionizado



# Acidos fuertes



$$[H^+] = c_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$



Equilibrio:  $K_w = [H^+] [OH^-]$

Balance de masa:  $C_a = [A^-]$

Balance de cargas:  $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

**Simplificaciones:**

Acido suficientemente concentrado

$$C_a \gg K_w/[H^+] \rightarrow [H^+] = C_a$$

Acido muy diluido

$$C_a \gg K_w/[H^+] \rightarrow [H^+]^2 = K_w \rightarrow pH = 7$$



# Diagrama $\log C_a$ -pH

**ACIDOS FUERTES**

$$[H^+] = C_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$

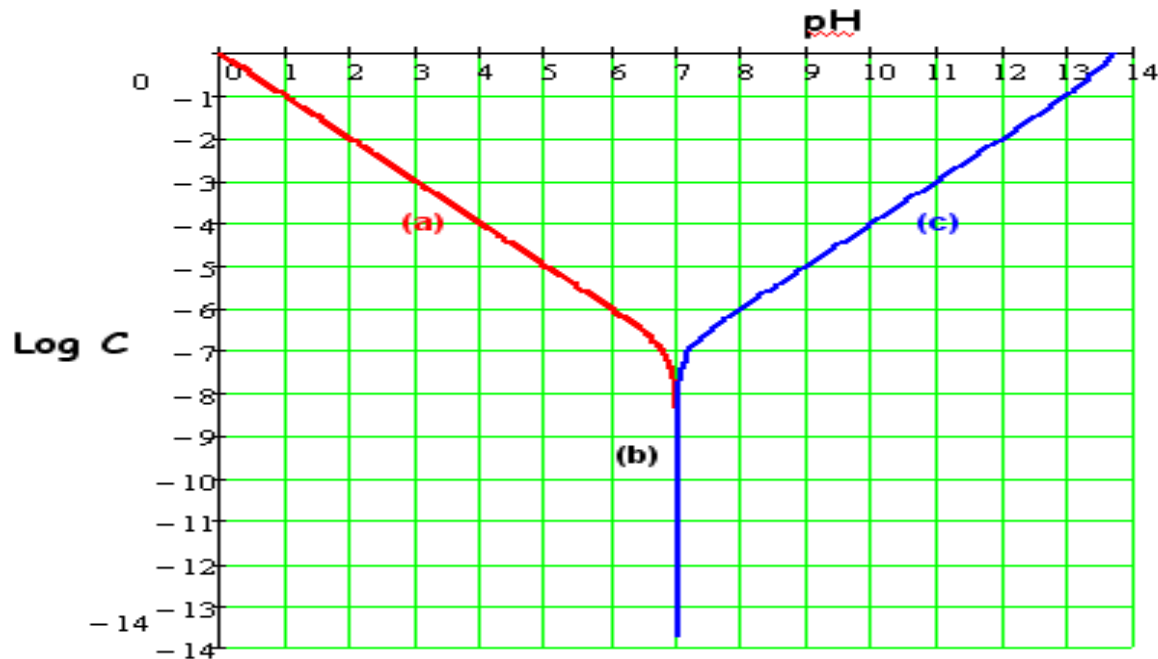
$$C_a \gg K_w/[H^+] \Rightarrow [H^+] = C_a \quad \text{pH} = -\log C_a \quad (a) \quad C_a \ll K_w/[H^+] \Rightarrow [H^+]^2 = K_w \quad \text{pH} = 7 \quad (b)$$

**BASES FUERTES**

$$[OH^-] = C_b + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

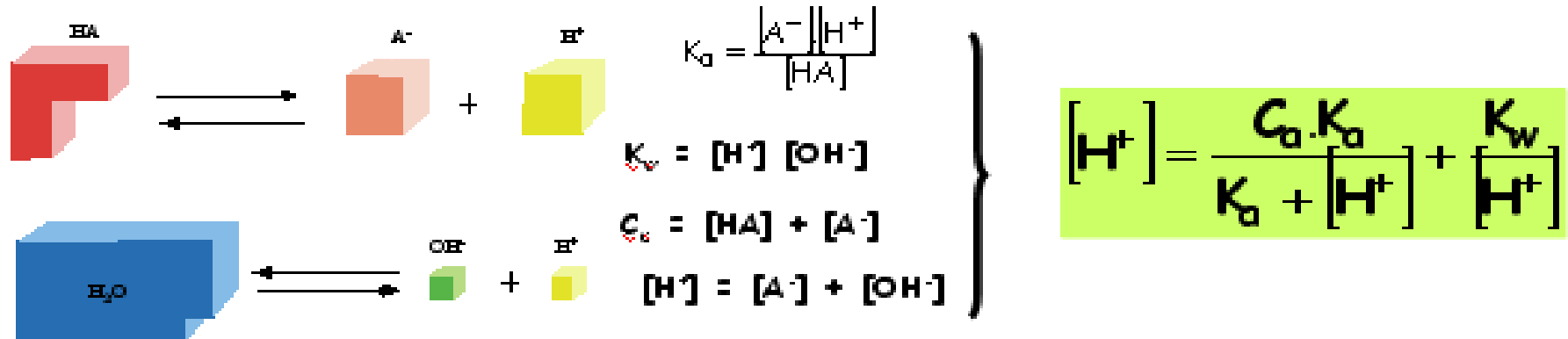
$$C_b \gg K_w/[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = C_b \Rightarrow \text{pOH} = -\log C_b \Rightarrow 14 - \text{pH} = -\log C_b \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log C_b \quad (c)$$

$$C_b \ll K_w/[OH^-] \Rightarrow [OH^-]^2 = K_w \Rightarrow \text{pOH} = 7 \quad (b)$$





# Acidos débiles monoprotidos



## Simplificaciones

a) Acido muy débil o muy disociado

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} = 7$$

b)  $[\text{H}^+]$  del agua  $\ll$   $[\text{H}^+]$  del ácido (caso bastante frecuente)

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$K_w/[\text{H}^+]$  es muy pequeño

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

Cumpléndose la premisa anterior, pueden darse las siguientes posibilidades:

b-1) Acido totalmente disociado

$K_a$  muy grande  $\Rightarrow K_a \gg [\text{H}^+] \Rightarrow$

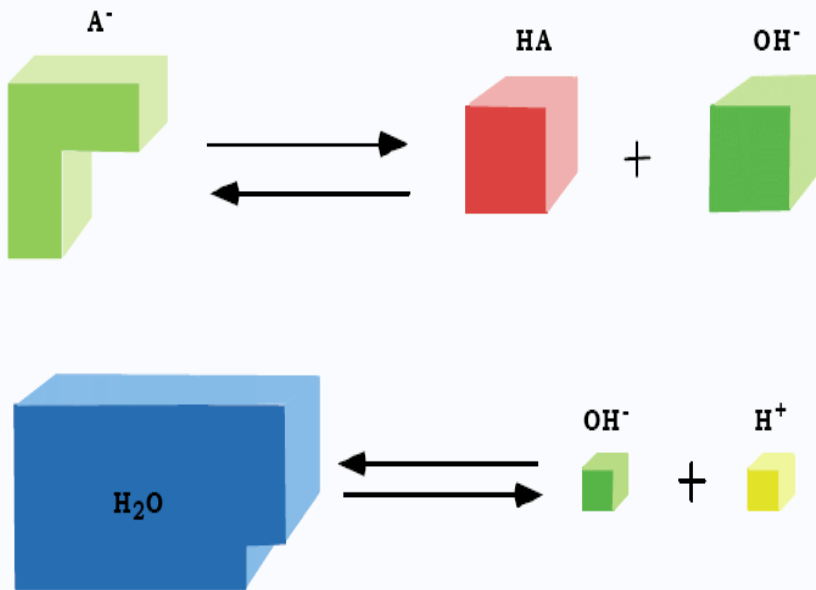
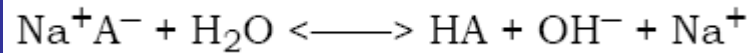
$$[\text{H}^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

b-2 Acido muy poco disociado

$$K_a \ll [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = C_a \cdot K_a$$



# Bases débiles



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

Equilibrios:

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

Balance de masa:  $c_b = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$

Balance de cargas:  $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

## Simplificaciones

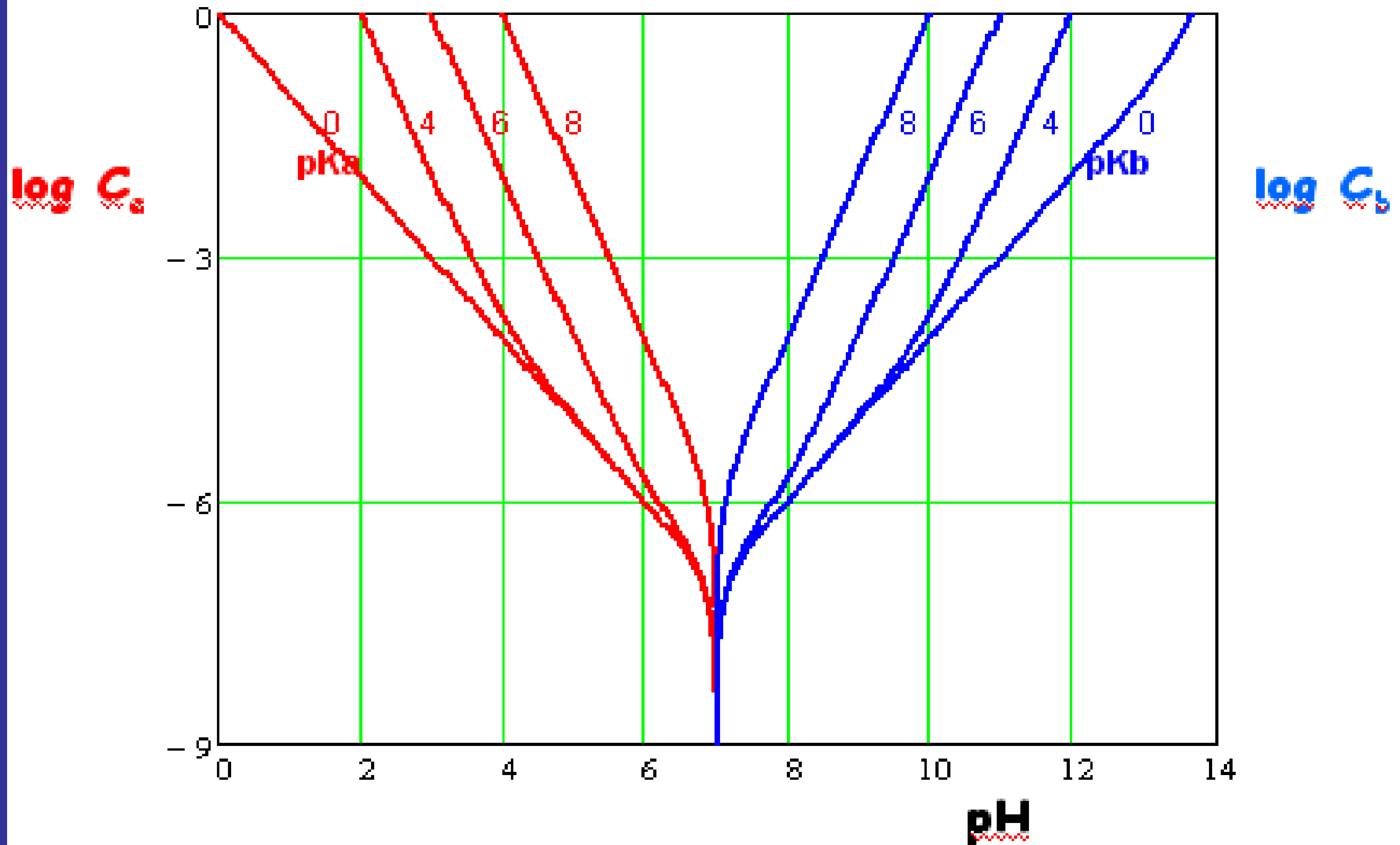
Base muy débil o muy diluida:  $\text{pH}=7$

Basicidad del agua despreciable:

- \*  $K_b$  muy grande:  $[\text{OH}^-] = C_b \rightarrow$  base fuerte
- \*  $K_b$  muy pequeña:  $[\text{OH}^-]^2 = C_b K_b$
- \*  $K_b$  intermedia: ecuación de 2º grado



# Gráfico de Flood



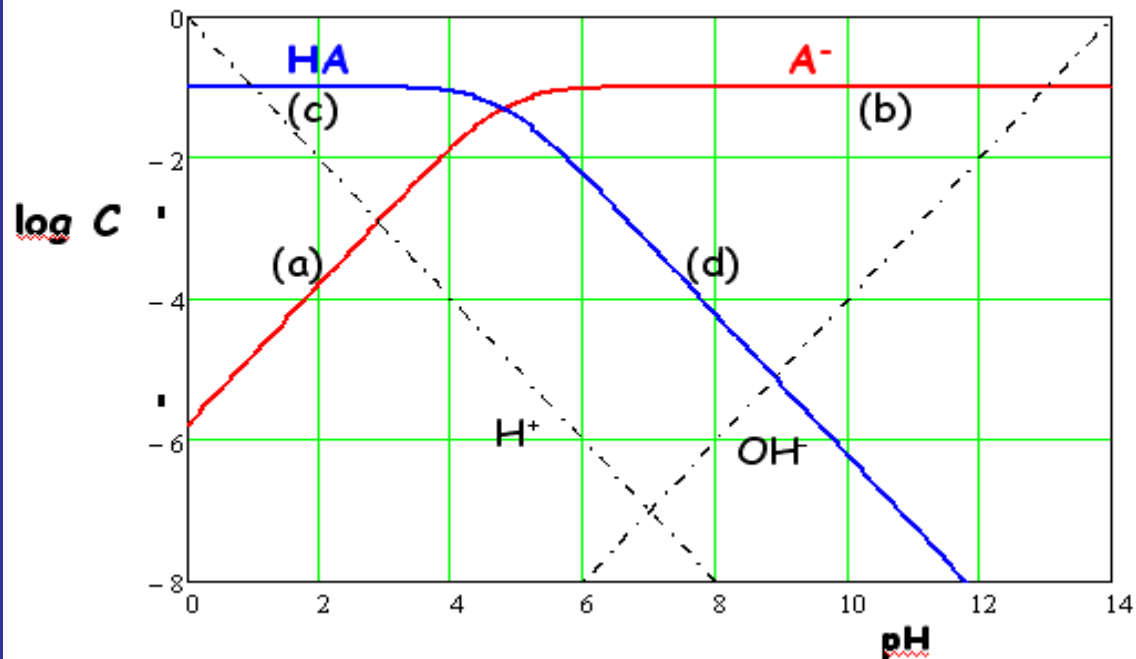




# Diagrama log C-pH

$$[A^-] = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-5}}{[H^+] + 10^{-5}} \quad \text{[I]} \quad [HA] = \frac{10^{-2}[H^+]}{[H^+] + 10^{-5}} \quad \text{[II]}$$

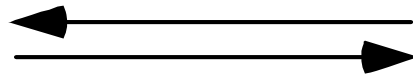
	$[H^+] \gg K_a$ $pH \ll pK_a$	$[H^+] = K_a$ $pH = 5$	$[H^+] \ll K_a$ $pH \gg pK_a$
Ecuación [I]	$\log [A^-] = -7 + pH \quad (a)$	$\log [A^-] = -2.3$	$\log [A^-] = -2 \quad (b)$
Ecuación [II]	$\log [HA] = -2 \quad (c)$	$\log [HA] = -2.3$	$\log [HA] = 3 - pH \quad (d)$





# Mezclas de ácido débil y base conjugada

HAcO

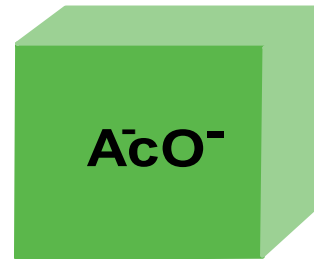
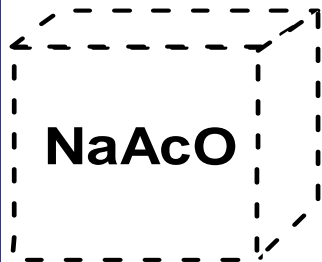


AcO<sup>-</sup>

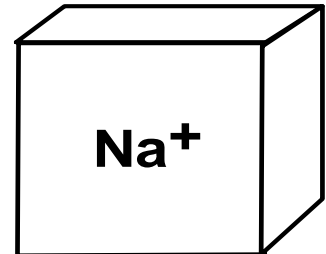


+

H<sup>+</sup>



+

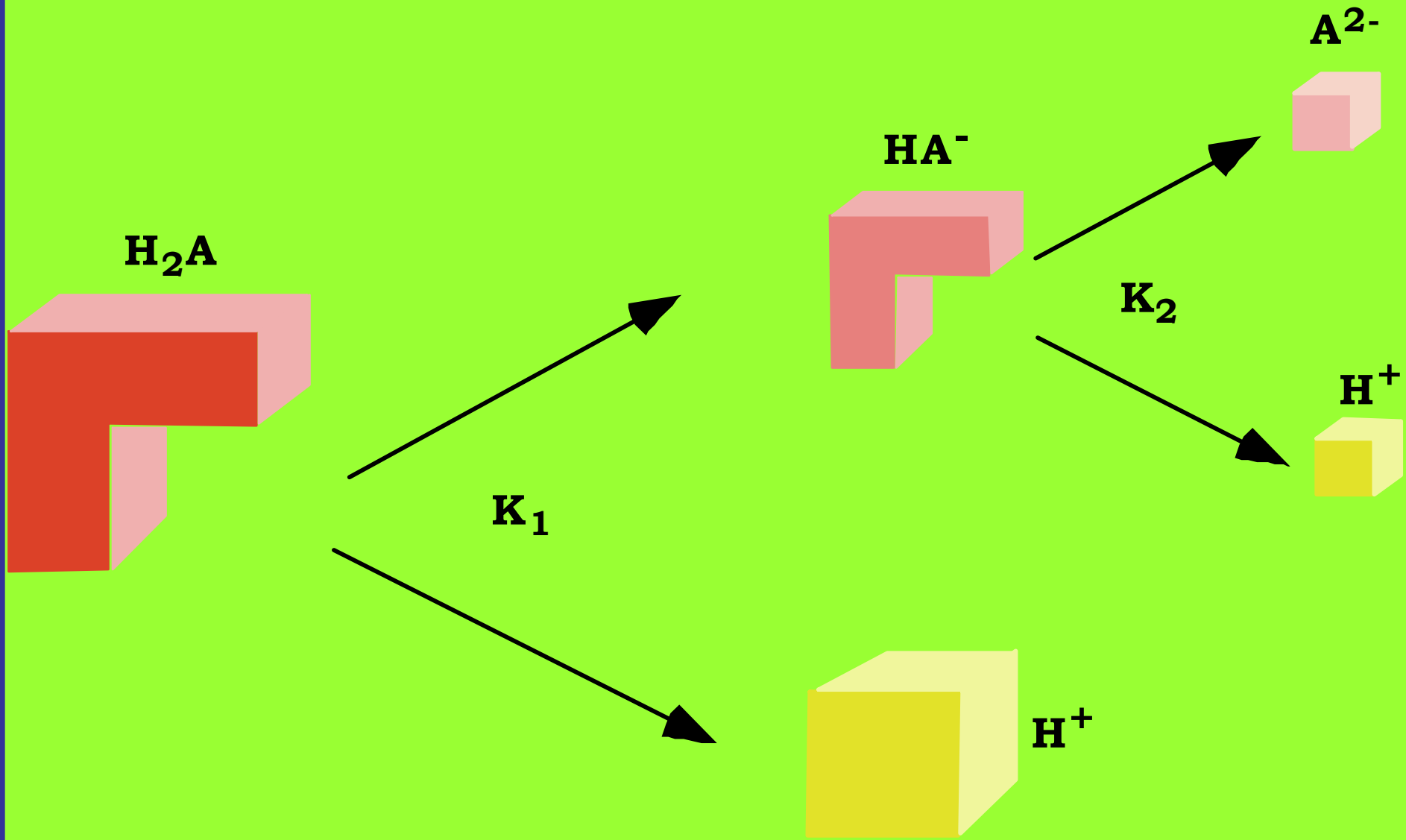


$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{C_b + [H^+] - [OH^-]}$$

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

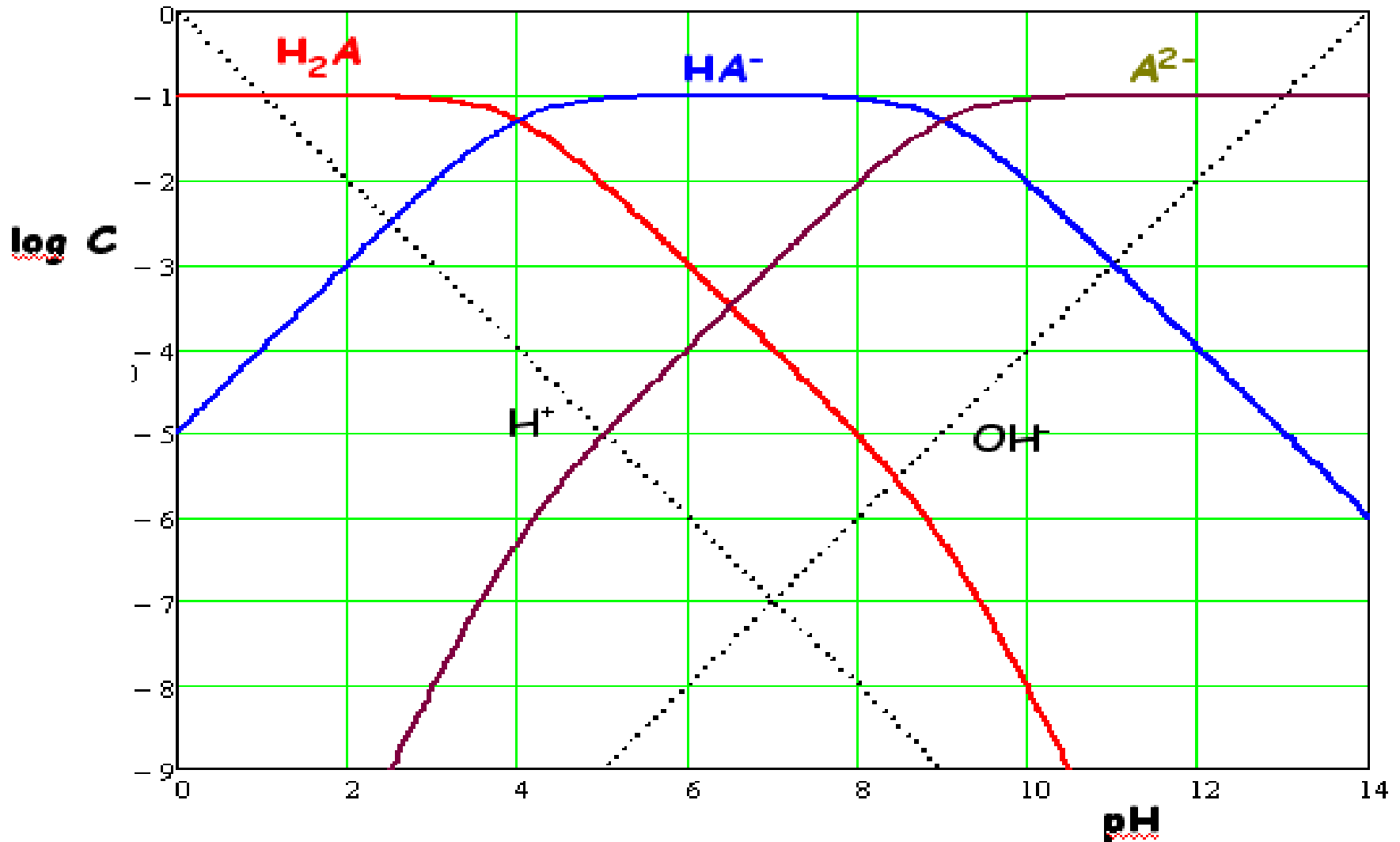


# Acidos débiles polipróticos



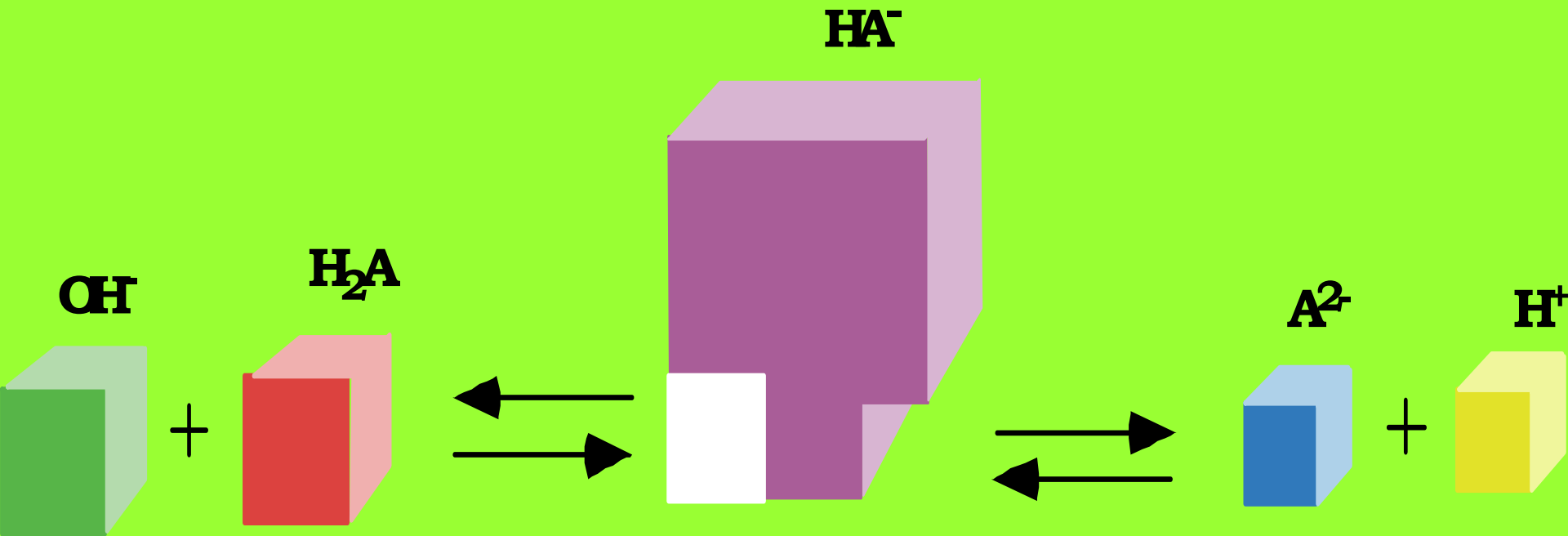


# Acidos débiles polipróticos: diagrama logarítmico





# Sustancias anfóteras

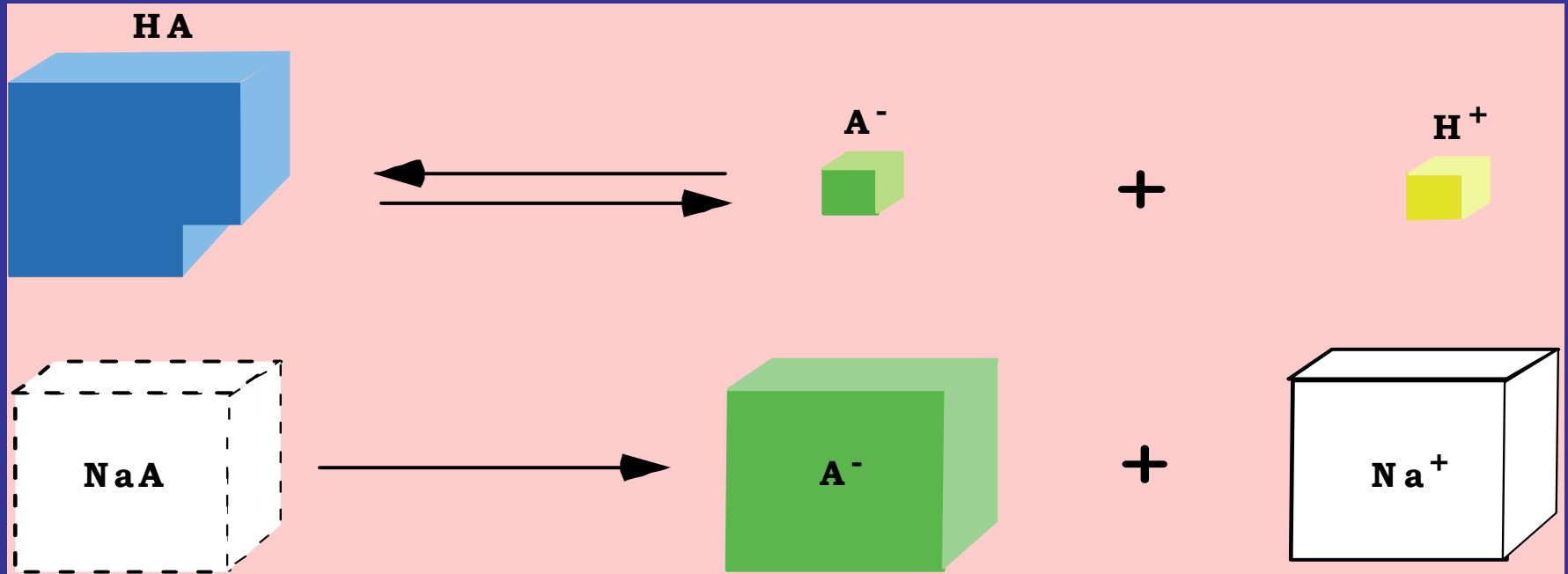


$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2}[HA^-]}{1 + \frac{[HA^-]}{K_{a1}}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$



# Disoluciones reguladoras.I



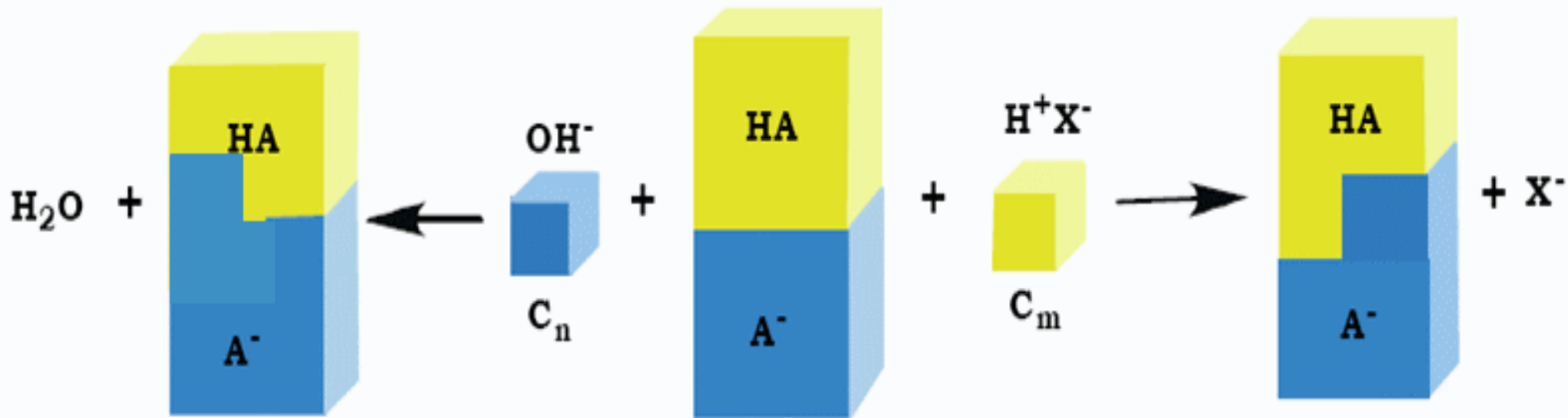
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$



# Disoluciones reguladoras.II



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b + C_n}{C_a - C_n}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b - C_m}{C_a + C_m}$$