

CAPÍTULO 9
EQUILIBRIO EN SOLUCIONES
ACUOSAS

EQUILIBRIO IÓNICO

El equilibrio iónico se diferencia del equilibrio molecular por el tipo de partículas presentes en la mezcla en equilibrio, así:

En el equilibrio molecular tenemos la presencia únicamente de moléculas, es decir, tanto los reactivos como los productos se encuentran en estado molecular.

En el equilibrio iónico tenemos la presencia tanto de moléculas como de partículas iónicas en la mezcla en equilibrio.

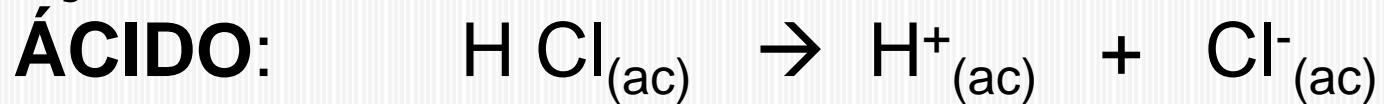
DEFINICIONES

TEORIA DE ARRHENIUS:

ÁCIDOS: Producen iones H^+ en el agua

BASES: Producen iones OH^- en el agua

Ejm:

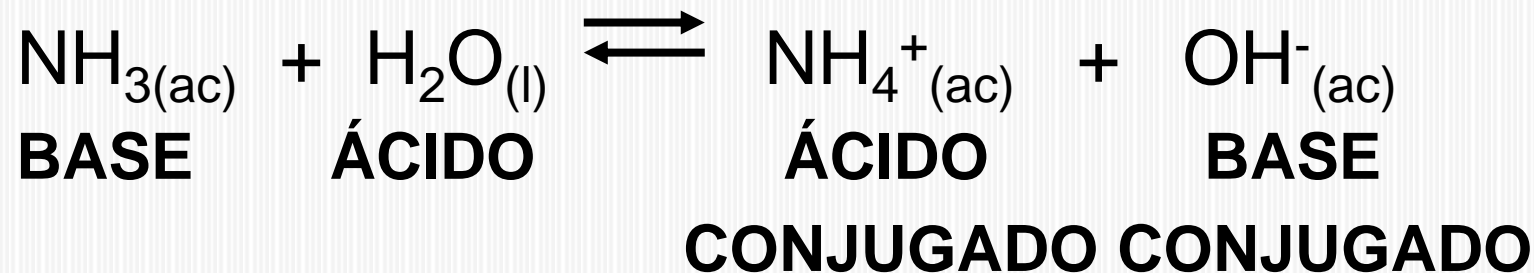


TEORIA DE BRONSTED – LOWRY:

ÁCIDOS: Sustancias capaces de donar un protón.

BASES: Sustancias capaces de aceptar un protón.

Ejm:

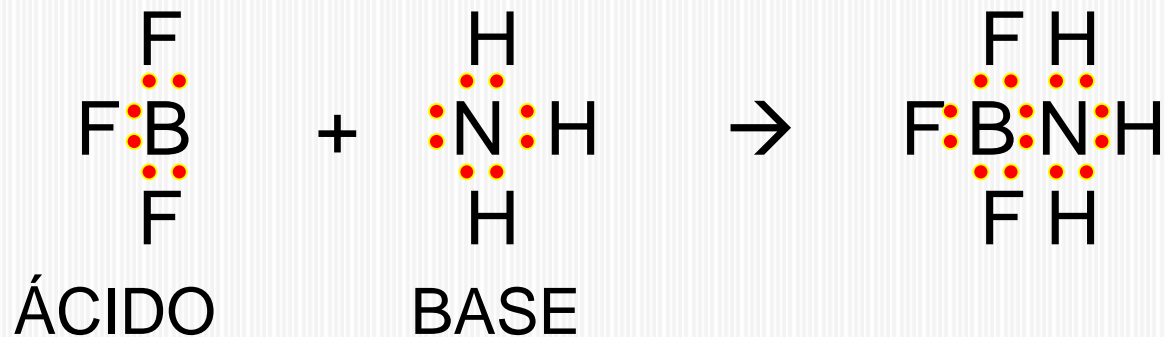


TEORIA DE LEWIS:

ÁCIDO: Cualquier molécula o ión capaz de aceptar un par de electrones.

BASE: Cualquier molécula o ión capaz de donar un par de electrones.

Ejm:

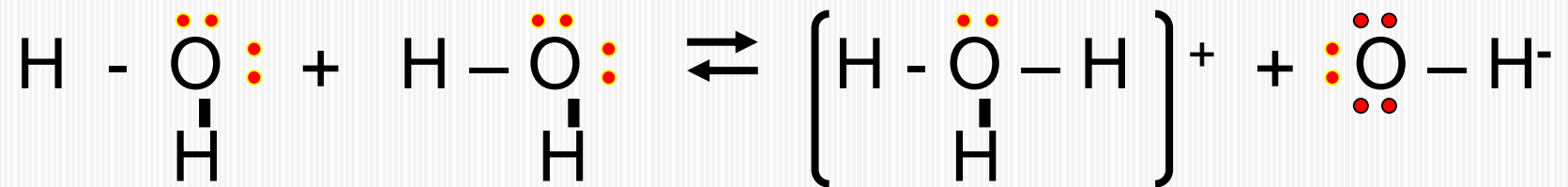


Todos los ácidos y bases de BRONSTED-LOWRY son ácidos y bases de LEWIS.

PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA

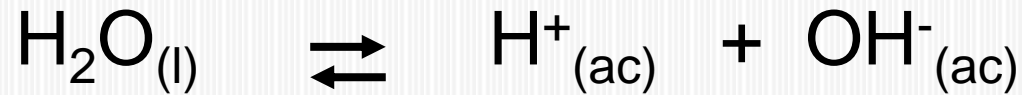
AUTOPROTÓLISIS DEL AGUA

El agua puede actuar como donador y aceptor de un protón entre moléculas iguales:



Esta transferencia de un protón llamada **autoionización**, explica la ionización espontánea del disolvente. La reacción se efectúa sólo en pequeño grado.

PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA



La expresión de equilibrio para esta reacción se puede escribir como:

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

**K_w :CONSTANTE
DEL PRODUCTO
IÓNICO DEL AGUA**

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$\text{A } 25^\circ \text{ C : } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Tipo de disolución	Característica	$[H^+]$	$[OH^-]$
Neutra	$[H^+] = [OH^-]$	$1 \times 10^{-7} \text{ M}$	$1 \times 10^{-7} \text{ M}$
Ácida	$[H^+] > [OH^-]$	$> 1 \times 10^{-7} \text{ M}$	$< 1 \times 10^{-7} \text{ M}$
Básica	$[H^+] < [OH^-]$	$< 1 \times 10^{-7} \text{ M}$	$> 1 \times 10^{-7} \text{ M}$

pH

Puesto que la concentración de $H^+_{(ac)}$ en una solución acuosa suele ser muy pequeña, se puede expresar convenientemente en términos de pH.

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

Soluciones ácidas: valor del pH < 7,00

Soluciones neutras: valor del pH = 7,00

Soluciones básicas: valor del pH > 7,00

También:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Tomando el logaritmo negativo en ambos lados de la ecuación del producto único iónico del agua.

A 25° C :

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Obtenemos:

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

$$pH + pOH = 14$$



Disolución	$[H^+]$	pH
Ácida	$> 1 \times 10^{-7} \text{ M}$	$< 7,0$
Neutra	$= 1 \times 10^{-7} \text{ M}$	$= 7,0$
Básica	$< 1 \times 10^{-7} \text{ M}$	$> 7,0$

Efectos en el medio ambiente

Valores del PH

Ejemplos

Ácido



Neutro



Básico

Mueren todos los peces (4.2)

Mueren los huevos de rana, renacuajos, cangrejos de río y efímeras (5.5)

Comienzan a morir las truchas arco iris

pH = 0

Ácido de baterías

pH = 1

Ácido sulfúrico

pH = 2

Jugo de limón, vinagre

pH = 3

Jugo de naranja, bebida gaseosa

pH = 4

Lluvia ácida (4.2-4.4)

Lago ácido (4.5)

pH = 5

Bananas (5.0-5.3)

Lluvia limpia (5.6)

pH = 6

Lago saludable (6.5)

Leche (6.5-6.8)

pH = 7

Agua pura

pH = 8

Agua de mar, huevos

pH = 9

Bicarbonato de soda

pH = 10

Leche de magnesio

pH = 11

Amoníaco

pH = 12

Agua jabonosa

pH = 13

Blanqueador

pH = 14

Limpiador líquido para desagües

SOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES

ÁCIDOS FUERTES.- Completamente ionizado.

Ejm.



Si $[\text{HCl}] = 0,1\text{M}$

entonces $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (10^{-1})$$

$$\text{pH} = 1$$

BASES FUERTES.- Disociación completa.

Ejm:



Si $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ M}$

entonces $[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = 0,1 \text{ M}$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (10^{-1})$$

$$\text{pOH} = 1$$

luego $\text{pH} = 13$

Ka y Kb

BASES DÉBILES.- Producen iones OH⁻ mediante una reacción reversible que incluye una molécula de agua. Disociación parcial.

Ejm:



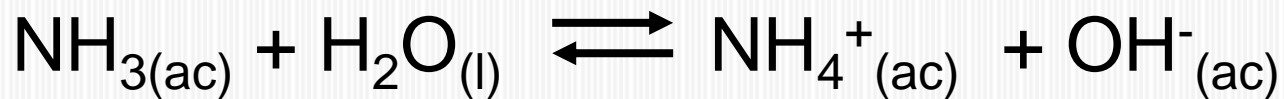
Si : $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ M}$

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

K_b : constante de ionización básica

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$



En el equilibrio:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$
$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_i - [\text{OH}^-]$$
$$[\text{NH}_3] = 0,1 - [\text{OH}^-]$$

reemplazando

$$1,85 \times 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{0,1 - [\text{OH}^-]}$$

luego

$$[\text{OH}^-] = 1,33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 2,87$$

$$\text{pH} = 11,13$$

ÁCIDOS DÉBILES.- Parcialmente ionizado. Ejm.



Si $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ M}$
 $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

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

K_a : constante de ionización ácida



En el equilibrio: $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_i - [\text{H}^+]$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - [\text{H}^+]$$

reemplazando

$$1,75 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}^+]}{0,1 - [\text{H}^+]}$$

luego

$$[\text{H}^+] = 1,316 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,88$$

Fuerza relativa de algunos pares ácido-base de Brønsted-Lowry

Ácido	Base conjugada
Ácido perclórico (HClO_4)	Ion perclorato (ClO_4^-)
Ácido iodhídrico (HI)	Ion ioduro (I^-)
Ácido bromhídrico (HBr)	Ion bromuro (Br^-)
Ácido clorhídrico (HCl)	Ion cloruro (Cl^-)
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	Ion hidrógeno sulfato (HSO_4^-)
Ácido nítrico (HNO_3)	Ion nitrato (NO_3^-)
Ion hidronio (H_3O^+)	Agua (H_2O)
Ion hidrógeno sulfato (HSO_4^-)	Ion sulfato (SO_4^{2-})
Ácido nitroso (HNO_2)	Ion nitrito (NO_2^-)
Ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$)	Ion acetato ($\text{CH}_3\text{-COO}^-$)
Ácido carbónico (H_2CO_3)	Ion hidrógeno carbonato (HCO_3^-)
Cation amonio (NH_4^+)	Amoníaco (NH_3)
Ion hidrógeno carbonato (HCO_3^-)	Ion carbonato (CO_3^{2-})
Agua (H_2O)	Ion hidroxilo (OH^-)
Ion hidrógeno sulfuro (HS^-)	Ion sulfuro (S^{2-})

F
U
E
R
Z
A
Á
C
I
D
O

F
U
E
R
Z
A
B
A
S
E

ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Sustancias capaces de donar más de un protón al agua.

Ejm:



Ka muy grande

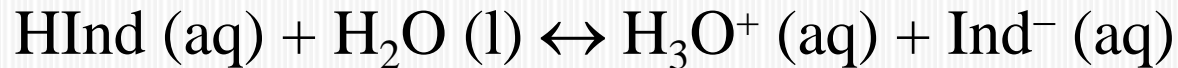


Ka = 1,3 x 10⁻²

La primera disociación es completa, por lo cual es clasificado como un ácido fuerte.

INDICADORES

Indicadores: Ácidos o bases débiles cuyas formas ácido/base conjugadas presentan colores diferentes.



Color A

Color B

$$K_a(\text{HInd}) = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]}$$

Cuando a una disolución le añadimos un indicador, estarán presentes las dos especies HInd e Ind⁻.

¿Qué color verá?

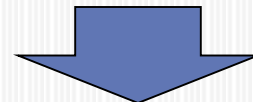
- Si $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \geq 10 \Rightarrow$ Color A (predomina forma ácida)
- Si $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \leq 0,1 \Rightarrow$ Color B (predomina forma básica)
- Si $0,1 < [\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] < 10 \Rightarrow$ Color mezcla de A y B

El cociente depende de la K_a y del pH:

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]}$$

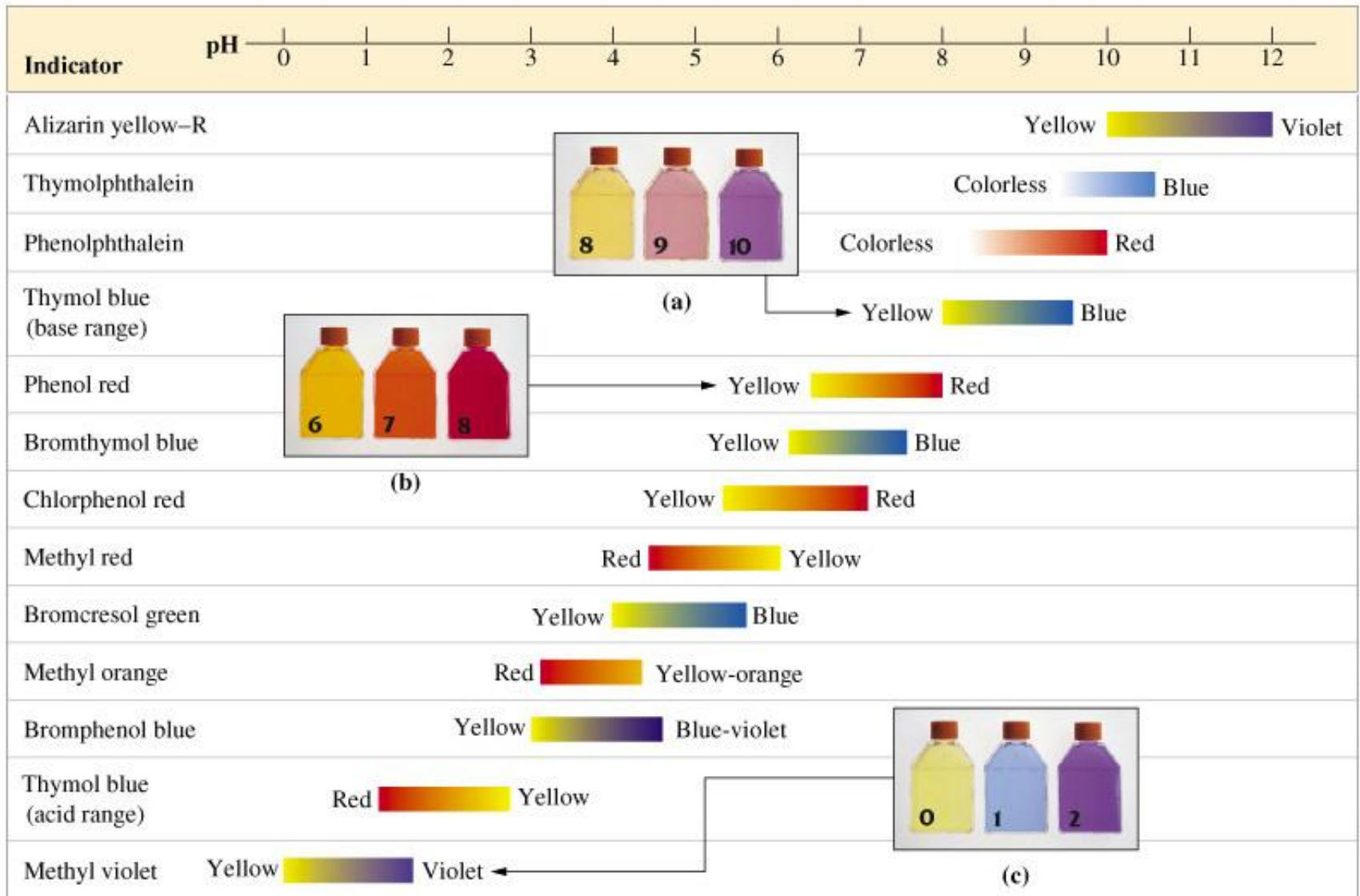
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{Ind}} \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

- Si $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \geq 10 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 K_{\text{Ind}} \Rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_{\text{Ind}} - 1$
Color A (predomina forma ácida)
- Si $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \leq 0,1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 0,1 K_{\text{Ind}} \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_{\text{Ind}} + 1$
Color B (predomina forma básica)
- Si $0,1 < [\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] < 10 \Rightarrow \text{p}K_{\text{Ind}} - 1 < \text{pH} < \text{p}K_{\text{Ind}} + 1$ Mezcla A y B



Intervalo de viraje (2 unidades de pH)

INTERVALOS DE VIRAJE DE INDICADORES



FUERZAS DE ÁCIDOS Y BASES

Los ÁCIDOS FUERTES se disocian completamente en agua formando iones H^+ .

Los ÁCIDOS DÉBILES se disocian débilmente.

Las BASES FUERTES se disocian completamente en agua produciendo iones OH^- .

Las BASE DÉBILES producen iones OH^- mediante una reacción reversible que incluye una molécula de agua.



Cuantitativamente la fuerza ácida puede expresarse en términos de “porcentaje de ionización”.

$$\%_{\text{IONIZACIÓN}} = \frac{\text{Concentración.del.ácido.ionizado.en.el.equilibrio}}{\text{Concentración.inicial.del.ácido}} \times 100$$

HIDRÓLISIS

Cuando las sales se disuelven en agua, se disocian totalmente; casi todas las sales son electrólitos fuertes. En consecuencia, las propiedades ácido-base de las soluciones de sales se deben al comportamiento de los cationes y aniones que las constituyen. Muchos iones pueden reaccionar con el agua para generar iones $H^+(ac)$ o iones $OH^-(ac)$. Este tipo de reacción suele darse el nombre de **hidrólisis**.

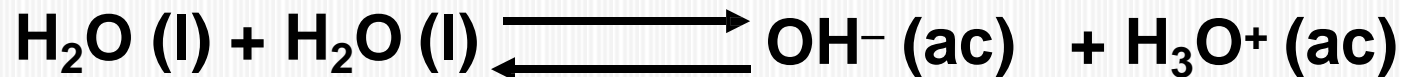
TIPOS DE HIDRÓLISIS

- SALES DE ÁCIDO FUERTE Y BASE FUERTE



Las soluciones de este tipo de sales son neutras, pH = 7,00 o sea el pH del agua

- SALES DE BASE FUERTE Y ÁCIDO DÉBIL





$$K_b = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

$$K_b = \frac{[\text{HCN}] \overbrace{[\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}^{K_w}}{[\text{CN}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_b = \frac{K_w [\text{HCN}]}{[\text{CN}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

1 / K_a

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

- *La reacción produce alcalinidad de hidrólisis.*
- *La solución resultante es básica.*

- SALES DE ÁCIDO FUERTE Y BASE DÉBIL





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

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \overbrace{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}^{K_w}}{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}$$

$$K_a = \frac{K_w [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]} \rightarrow 1 / K_b$$

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

- *La reacción produce acidez de hidrólisis.*
- *La solución resultante es ácida.*

- SALES DE BASE DÉBIL Y ÁCIDO DÉBIL

Se presentan tres casos, dependiendo de los valores de las constantes de ionización del ácido y la base débil.

1- $K_b = K_a$ pH es 7,00

2- $K_b > K_a$ pH es ligeramente mayor a 7,00

3- $K_b < K_a$ pH es ligeramente menor a 7,00

a) $K_b = K_a$



$$K_a = K_w / K_b = 5,6 \times 10^{-10}$$



$$K_b = K_w / K_a = 5,6 \times 10^{-10}$$

No prevalece una hidrólisis sobre la otra. La solución será neutra (pH = 7,00).

b) $K_b > K_a$



K_a del ácido cianhídrico = 4×10^{-10} K_b del amoníaco = $1,8 \times 10^{-5}$



$$K_a = K_w / K_b = 5,6 \times 10^{-10}$$



$$K_b = K_w / K_a = 2,5 \times 10^{-5}$$

Esta reacción provocará exceso de OH^- . La solución será básica ($\text{pH} > 7,00$).

c) $K_b < K_a$



K_a del ácido fluorhídrico = $7,2 \times 10^{-4}$ K_b del amoníaco = $1,8 \times 10^{-5}$



$$K_a = K_w / K_b = 5,6 \times 10^{-10}$$

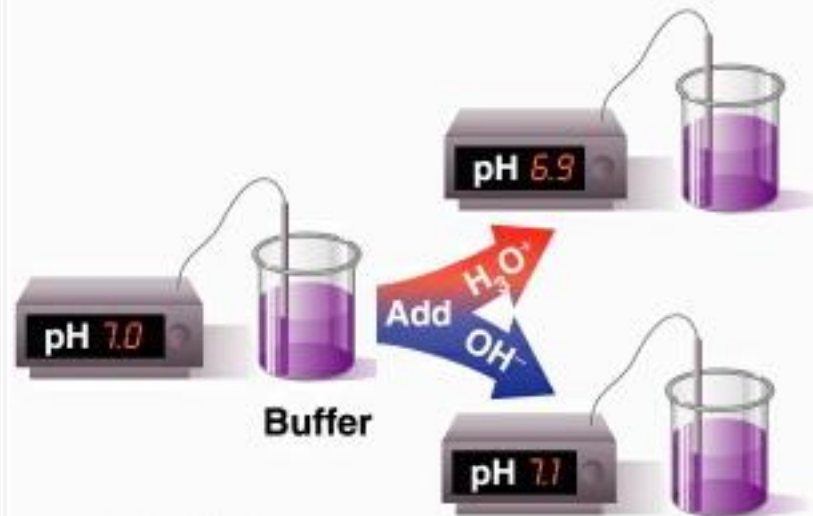
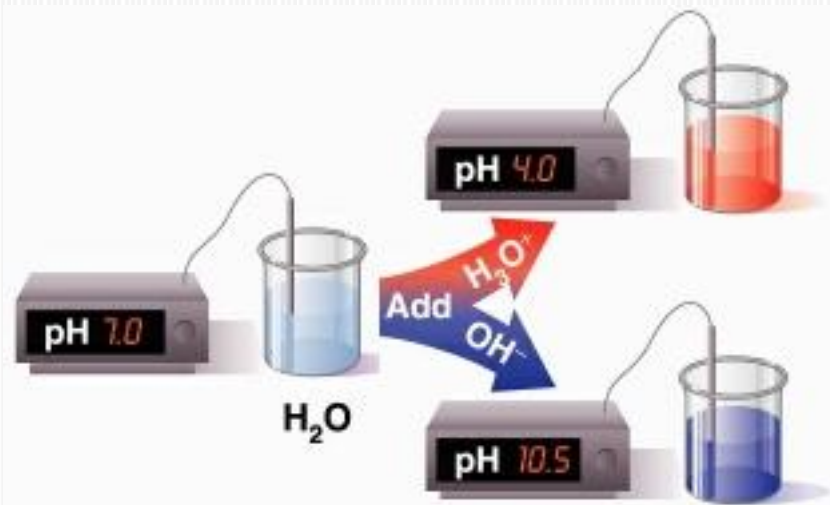
Esta reacción provocará exceso de H_3O^+
La solución será ácida ($\text{pH} < 7,00$).



$$K_b = K_w / K_a = 1,4 \times 10^{-11}$$

SOLUCIONES REGULADORAS

Las disoluciones que contienen un par conjugado ácido-base débil resisten cambios drásticos en el pH cuando se agregan pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes. Estas disoluciones se conocen como **disoluciones amortiguadoras** de pH (o reguladoras o *buffer* o *tampón*).



Una disolución amortiguadora resiste los cambios de pH debido a que contiene tanto un ácido para neutralizar iones OH^- como una base para neutralizar iones H^+ .

Las disoluciones reguladoras están formadas por una sal de ácido débil y un ácido débil o bien una sal de base débil y una base débil. Por ejemplo las formadas por:



CÁLCULO DEL pH



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

Despejando la concentración de protones y tomando logaritmos decimales, obtenemos:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

En general,

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

Se conoce como la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**.

Las disoluciones reguladoras son extraordinariamente importantes en los organismos vivos para controlar que el pH se mantenga constante. Así, el pH de la sangre tiene que ser constante ya que variaciones de 0,3 unidades pueden ser fatales.

De igual modo el control de pH es importante con frecuencia en los procesos industriales.

TABLA DE SOLUCIONES REGULADORAS

Ácido débil	Fórmula	Base conjugada	Fórmula	Rango de pH
Ácido acético	CH ₃ COOH	acetato	CH ₃ COO ⁻	3.6 - 5.8
Ácido carbónico	H ₂ CO 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

EQUILIBRIO DE SALES POCO SOLUBLES

El grado en que ocurre una reacción de disolución se expresa mediante la magnitud de la constante de equilibrio.

Debido a que la ecuación de equilibrio describe la disolución de un sólido, la constante de equilibrio indica qué tan soluble es el sólido en el agua, por lo que se le conoce como **constante del producto de solubilidad** (o producto de solubilidad).

Se denota con K_{ps} , donde ps significa producto de solubilidad.

Para hacer predicciones cuantitativas en compuestos poco solubles en H₂O se debe partir del equilibrio químico y de su producto de solubilidad.

Constante de producto de solubilidad “Kps”

Por ejemplo: consideremos el AgCl:



$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] / [\text{AgCl}]$$

$$[\text{AgCl}] = \text{constante}$$

$$\text{Kps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{en C.S.: 25}^\circ\text{C y 1atm.}$$

Para las sales poco solubles se pueden dar las tres siguientes situaciones:

- Q < K_{ps}** Disolución insaturada (No precipita)
- Q = K_{ps}** Disolución saturada “**equilibrio**” (No precipita)
- Q > K_{ps}** Disolución sobresaturada (Precipita)

La solubilidad Molar “S”: Son los moles de soluto disuelto por **litro** de solución: **mol/L**.

También la **S** se da en g/L.

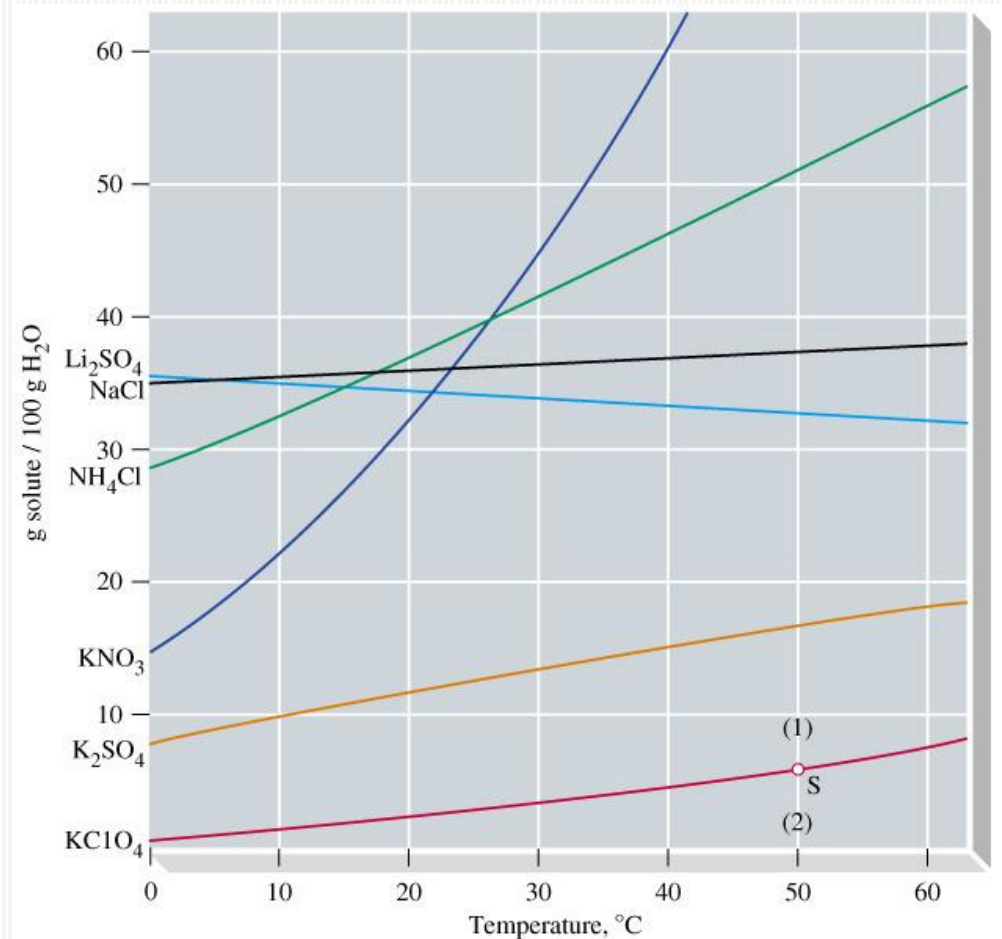
La **S** se puede utilizar para determinar el **K_{ps}** y viceversa.



FACTORES QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD

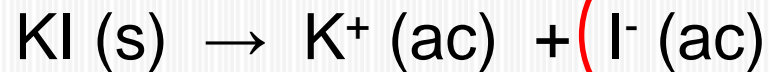
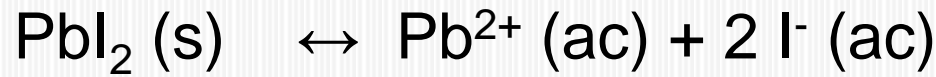
- Efecto de la temperatura

Afecta a K_{PS} ,
dado que es
una constante
de equilibrio.



- Efecto del ión común

La solubilidad de un compuesto iónico poco soluble disminuye en presencia de un segundo soluto que proporcione un ión común.



$$s (\text{PbI}_2 \text{ en agua}) = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$s (\text{PbI}_2 \text{ en una disolución}$$

$$0,1 \text{ M de KI}) = 7,1 \times 10^{-7} \text{ M}$$



ión común

- Efecto del pH

El pH de una disolución puede afectar mucho a la solubilidad de una sal. Esto es especialmente acentuado cuando el anión de la sal es la base conjugada de un ácido débil o la misma base OH⁻.



Si el pH se hace más ácido → menor [OH⁻]
→ el equilibrio se desplaza a la derecha
→ **mayor solubilidad.**

- Efecto de otros iones. El efecto salino

Es el efecto producido por la presencia de otros iones presentes en el medio, ajenos a los constitutivos del precipitado.

El efecto de los iones no comunes o iones diferentes no es tan pronunciado como el efecto del ión común. Además, los iones no comunes tienden a aumentar en lugar de disminuir la solubilidad.