



Equilibrio químico

Equilibrios ácido-base

En el equilibrio, la velocidad a la que se forman productos a partir de reactivos es igual a la velocidad a la que se forman reactivos a partir de productos.

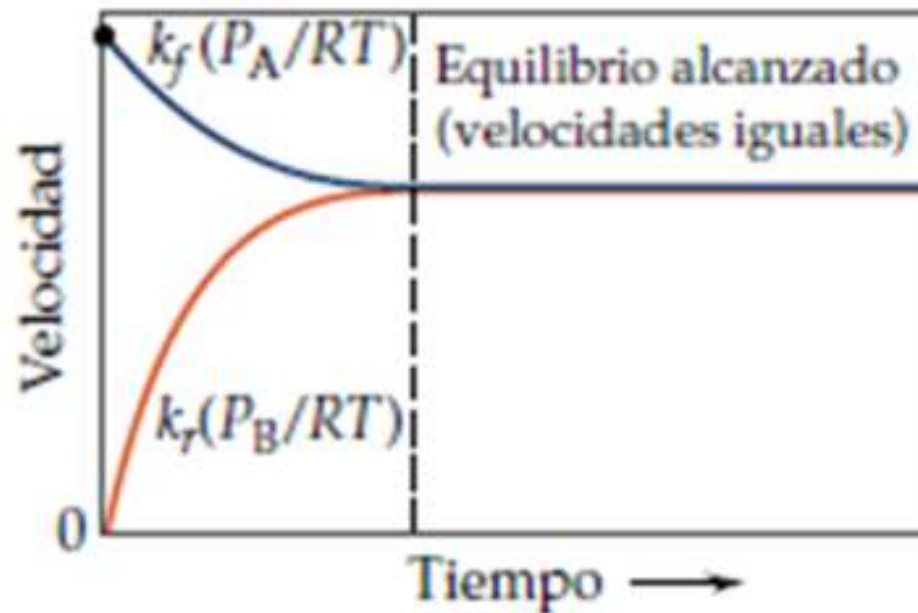
La velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de los reactivos elevada a los ordenes de reacción.



$$K_d [A] = k_i [B] \quad \longrightarrow \quad \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_d}{k_i}$$

Características

- Reacciones reversibles.
- Las concentraciones de cada especie NO cambian en el tiempo.
- El avance de la reacción, está controlado por la Constante de Equilibrio.
- Depende de la Temperatura.



La *velocidad de reacción* es una magnitud positiva que expresa cómo cambia la concentración de un reactivo o producto con el tiempo.



Sentido directo: $V_d = k_d[A]^n[B]^m$

Sentido reverso: $V_r = k_r[AB_2]^z$

V: velocidad de reacción

k: constante de velocidad específica

n y m: ordenes de la reacción respecto a cada reactante

z: orden de la reacción respecto al producto

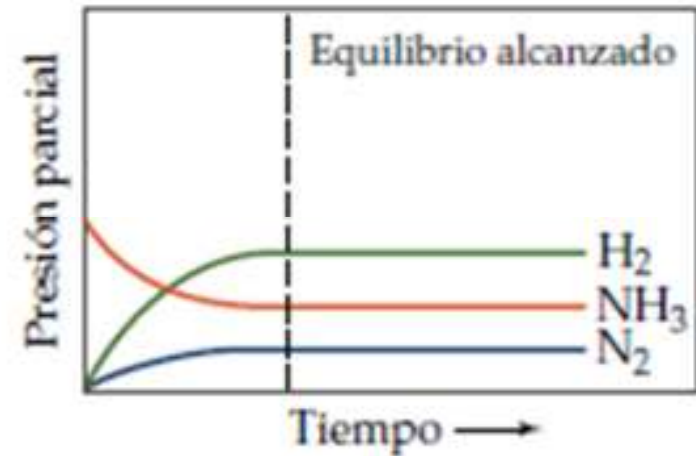
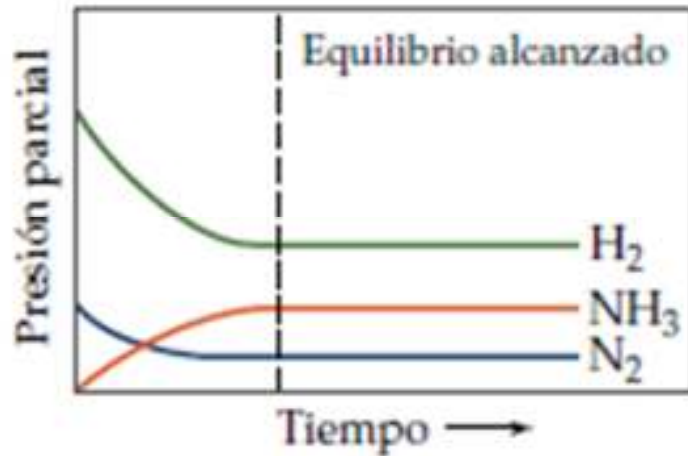
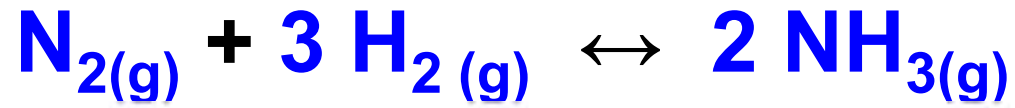
[]: representa la concentración molar de cierta especie química



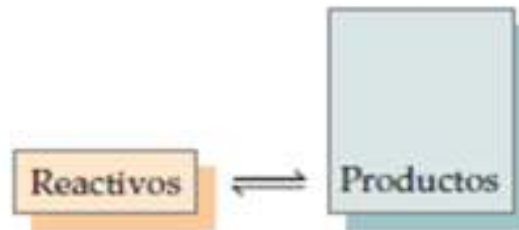
La constante de equilibrio (K_{eq}), es el valor numérico que se obtiene al sustituir presiones parciales o concentraciones molares en el equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio.



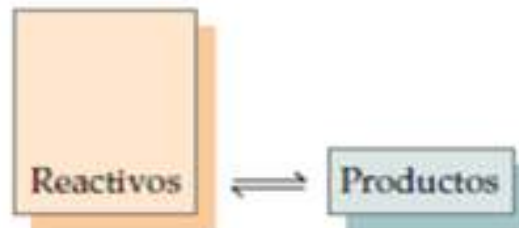
$$K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$



Valores que puede tomar la constante de equilibrio



(a) $K_{eq} \gg 1$



(b) $K_{eq} \ll 1$

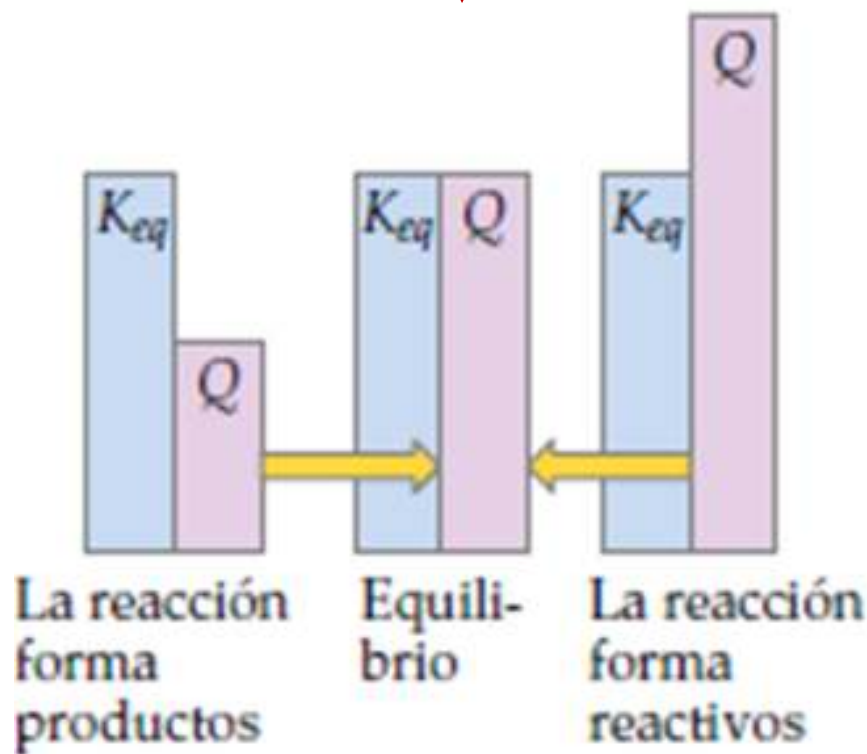


Constante de equilibrio (K)

Cociente de Reacción (Q)

$$K_c = \frac{[P]^{p_{eq}} [Q]^{q_{eq}}}{[A]^{a_{eq}} [B]^{b_{eq}}}$$

$$Q = \frac{[P]^p \times [Q]^q}{[A]^a \times [B]^b}$$

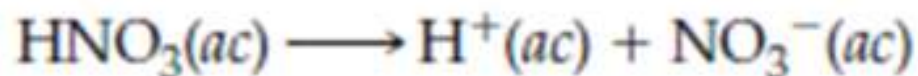


Equilibrios ácido-base

1. Por qué el pH del H₂O es 7?
2. El agua es un ácido o una base?



Ácidos fuertes
No tienen K_{eq}



Su base conjugada es
despreciable

TABLA 16.1 Relación entre [H⁺], [OH⁻] y pH a 25°C

Tipo de disolución	[H ⁺] (M)	[OH ⁻] (M)	Valor de pH
Ácida	$> 1.0 \times 10^{-7}$	$< 1.0 \times 10^{-7}$	< 7.00
Neutro	$= 1.0 \times 10^{-7}$	$= 1.0 \times 10^{-7}$	$= 7.00$
Básica	$< 1.0 \times 10^{-7}$	$> 1.0 \times 10^{-7}$	> 7.00

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

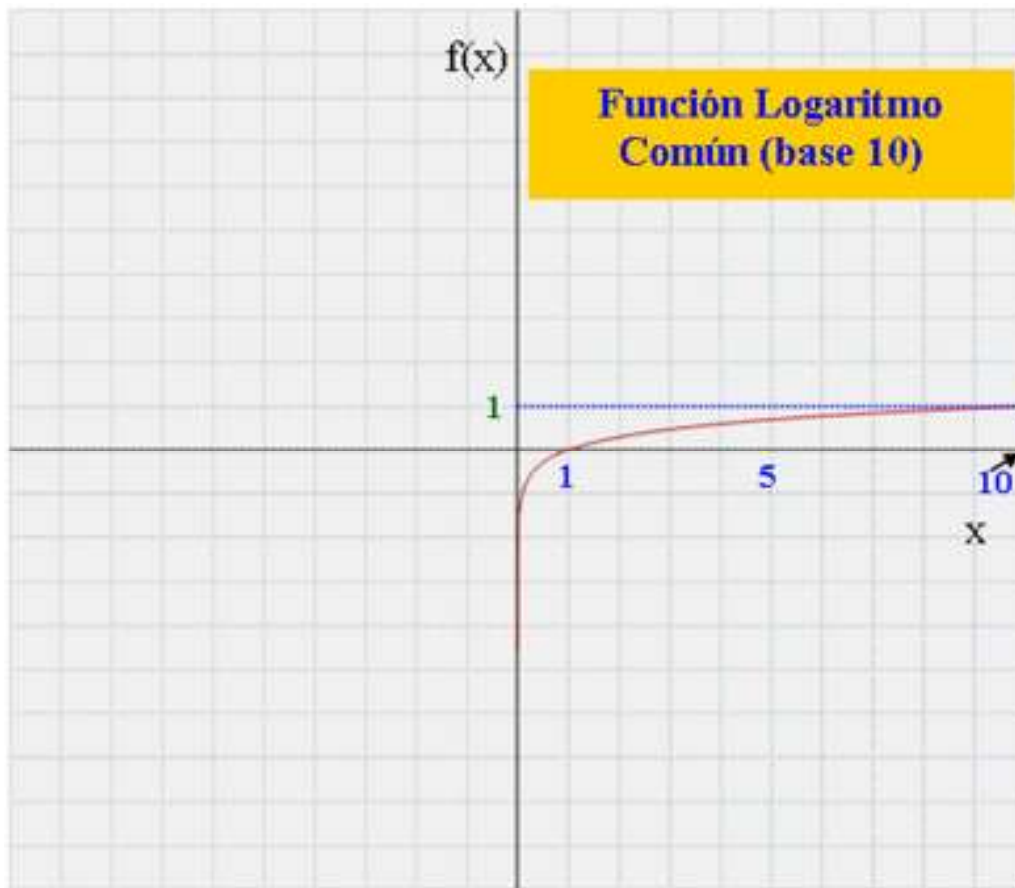
$$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]$$

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

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



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



$[\text{H}^+] \text{ (M)}$	pH	pOH	$[\text{OH}^-] \text{ (M)}$
1 (1×10^{-0})	0.0	14.0	1×10^{-14}
1×10^{-1}	1.0	13.0	1×10^{-13}
1×10^{-2}	2.0	12.0	1×10^{-12}
1×10^{-3}	3.0	11.0	1×10^{-11}
1×10^{-4}	4.0	10.0	1×10^{-10}
1×10^{-5}	5.0	9.0	1×10^{-9}
1×10^{-6}	6.0	8.0	1×10^{-8}
1×10^{-7}	7.0	7.0	1×10^{-7}
1×10^{-8}	8.0	6.0	1×10^{-6}
1×10^{-9}	9.0	5.0	1×10^{-5}
1×10^{-10}	10.0	4.0	1×10^{-4}
1×10^{-11}	11.0	3.0	1×10^{-3}
1×10^{-12}	12.0	2.0	1×10^{-2}
1×10^{-13}	13.0	1.0	1×10^{-1}
1×10^{-14}	14.0	0.0	1 (1×10^{-0})

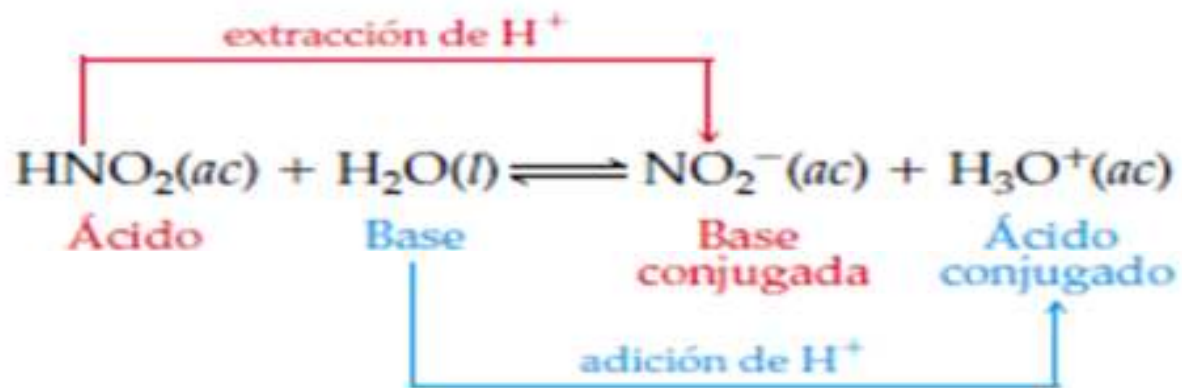
Ejercicios



1. Por qué el pH de una solución de NaCl es 7?
2. Calcule el pH de 25 mL de H_2SO_4 0,1 M.
3. Calcule la H^+ en 100 mL de HCl con pH=1,0.
4. Calcule pOH de las soluciones 2 y 3.
5. Calcule el pH si a 25 mL de HCl 0,1 M se le agregan 25 mL de NaOH 0,1 M.
6. Calcule pH y pOH cuando a 25 mL de HCl 0,1 M se le agregan 10 mL de NaOH 0,1 M.

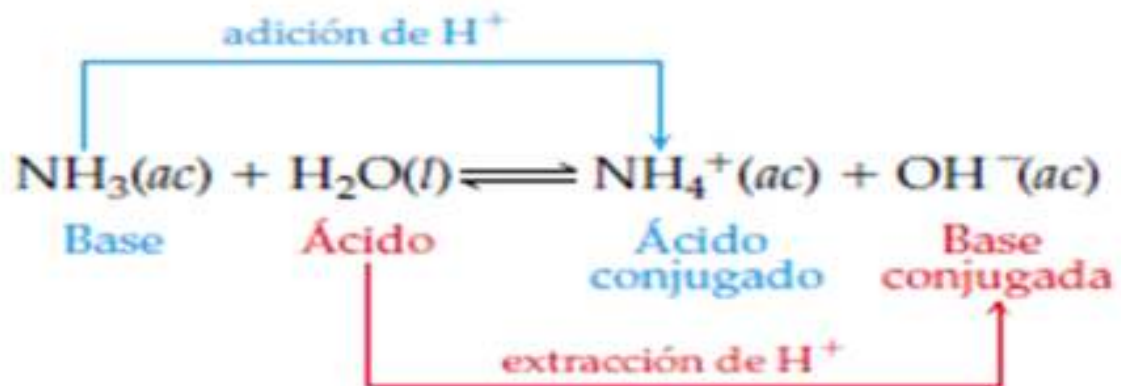
Y los ácidos débiles?

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



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

$$pK_a = -\log_{10} [K_a]$$



$$pK_a + pK_b = pK_w =$$

Fuerza relativa de los ácidos y las bases

		ÁCIDO	BASE		
Disociado al 100% en H ₂ O	Fuerte	HCl	Cl ⁻	Despreciable	
		H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻		
		HNO ₃	NO ₃ ⁻		
		H ₃ O ⁺ (ac)	H ₂ O		
Aumenta la fuerza del ácido ↑	Débil	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Débil	Aumenta la fuerza de la base ↓
		H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻		
		HF	F ⁻		
		HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻		
		H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻		
		H ₂ S	HS ⁻		
		H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻		
		NH ₄ ⁺	NH ₃		
		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻		
		HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻		
		H ₂ O	OH ⁻		
Despreciable		OH ⁻	O ²⁻	Fuerte	Protonada al 100% en H ₂ O
		H ₂	H ⁻		
		CH ₄	CH ₃ ⁻		

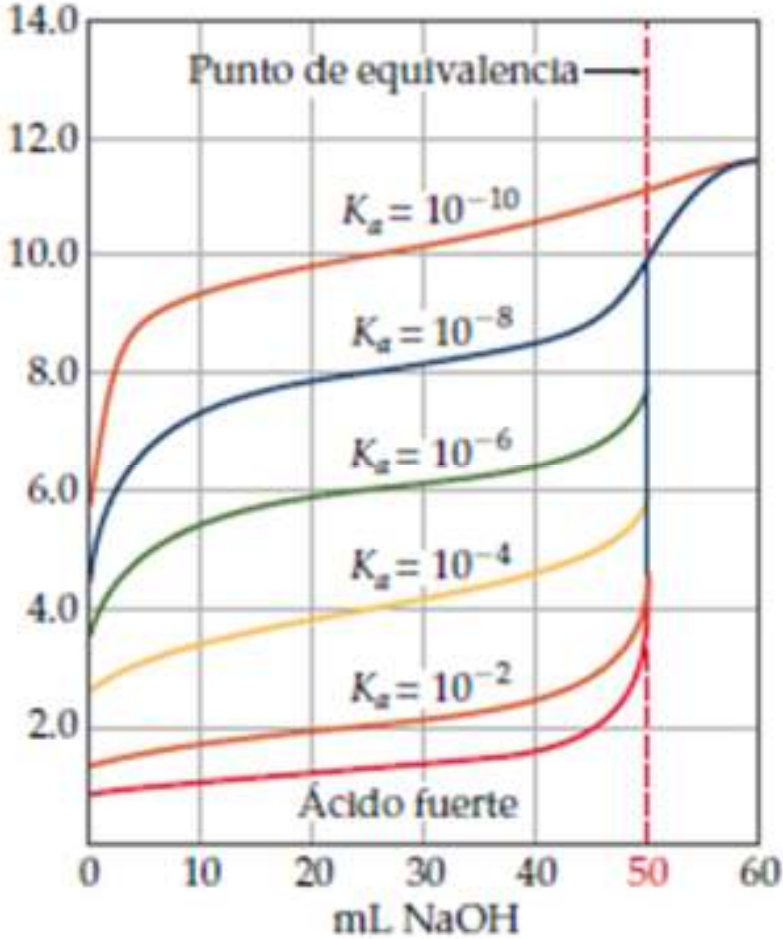


TABLA 16.3 Constantes de disociación ácida de algunos ácidos polipróticos comunes

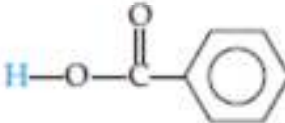
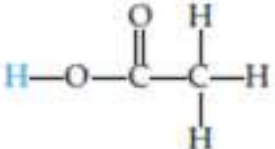
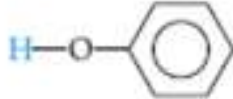
Nombre	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascórbico	$H_2C_6H_6O_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Carbónico	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Oxálico	$H_2C_2O_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	4.2×10^{-13}
Fosfórico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	
Sulfuroso	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Sulfúrico	H_2SO_4	Largo	1.2×10^{-2}	
Tartárico	$H_2C_4H_4O_6$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	

Error en Brown 9^{na} Ed

TABLA 16.5 Algunos pares conjugados ácido-base


Ácido	K_a	Base	K_b
HNO_3	(Ácido fuerte)	NO_3^-	(Basicidad despreciable)
HF	6.8×10^{-4}	F^-	1.5×10^{-11}
$HC_2H_3O_2$	1.8×10^{-5}	$C_2H_3O_2^-$	5.6×10^{-10}
H_2CO_3	4.3×10^{-7}	HCO_3^-	2.3×10^{-8}
NH_4^+	5.6×10^{-10}	NH_3	1.8×10^{-5}
HCO_3^-	5.6×10^{-11}	CO_3^{2-}	1.8×10^{-4}
OH^-	(Acidez despreciable)	O^{2-}	(Base fuerte)

TABLA 16.2 Algunos ácidos débiles en agua a 25°C*

Ácido	Fórmula estructural	Base conjugada	Reacción al equilibrio	K_a
Fluorhídrico (HF)	$\text{H}-\text{F}$	F^-	$\text{HF}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{F}^-(ac)$	6.8×10^{-4}
Nitroso (HNO_2)	$\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	NO_2^-	$\text{HNO}_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{NO}_2^-(ac)$	4.5×10^{-4}
Benzoico ($\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$)		$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-(ac)$	6.3×10^{-5}
Acético ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(ac)$	1.8×10^{-5}
Hipocloroso (HClO)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	ClO^-	$\text{HClO}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{ClO}^-(ac)$	3.0×10^{-8}
Cianhídrico (HCN)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	CN^-	$\text{HCN}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{CN}^-(ac)$	4.9×10^{-10}
Fenol ($\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}$)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(ac)$	1.3×10^{-10}

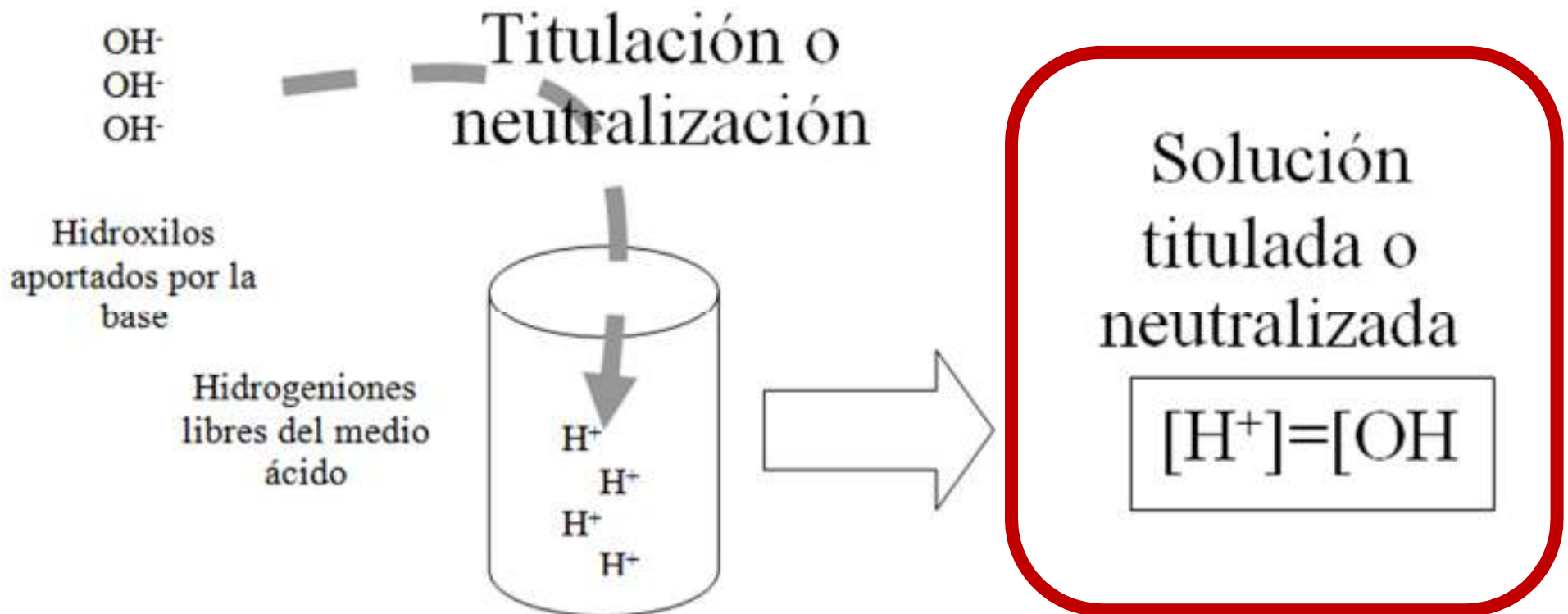
* El protón que se disocia se muestra en azul.

TABLA 16.4 Algunas bases débiles y sus equilibrios en disolución acuosa

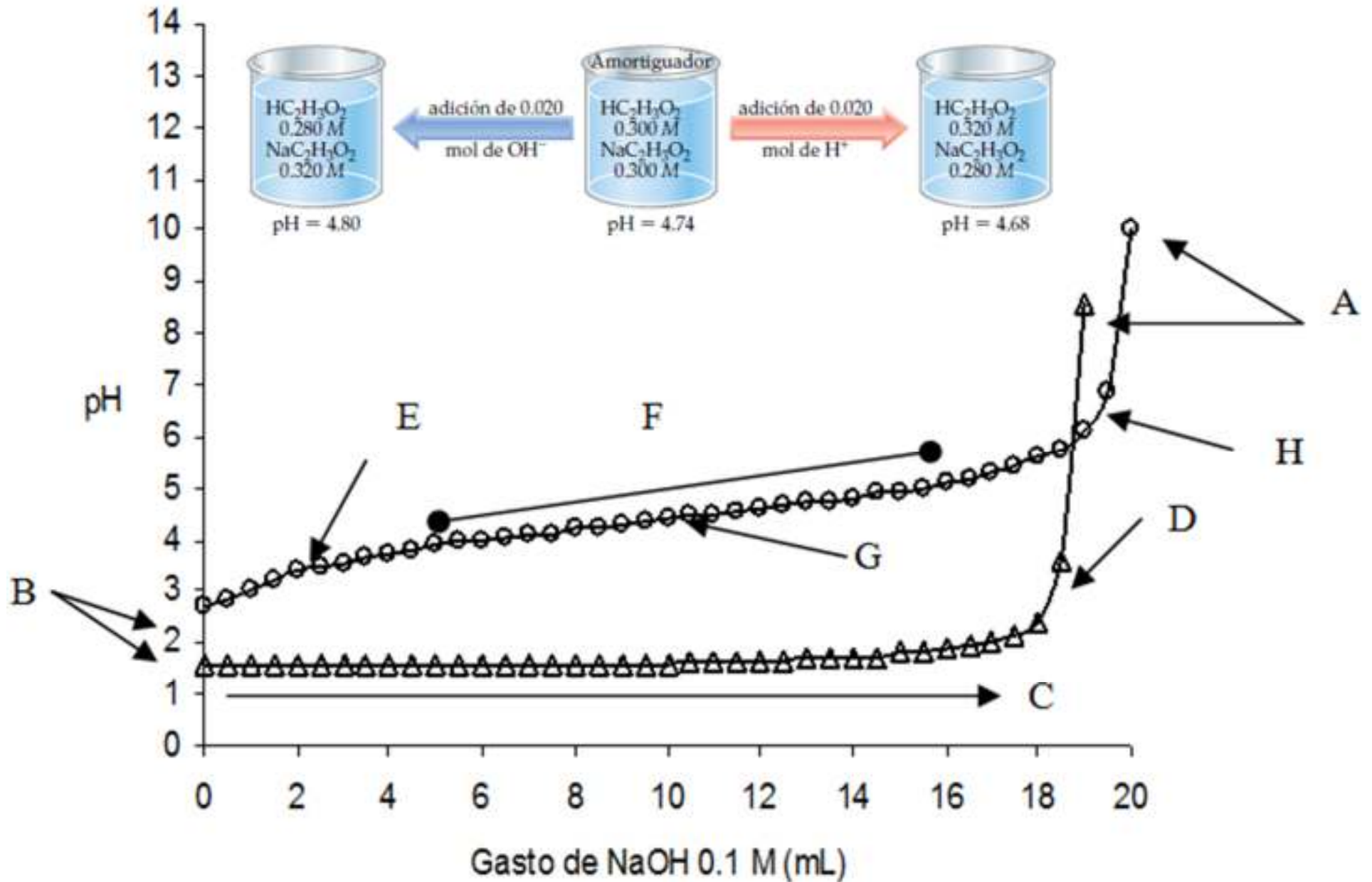
Base	Estructura de Lewis	Ácido conjugado	Reacción al equilibrio	K_b
Amoniaco (NH_3)	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	NH_4^+	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	1.7×10^{-9}
Hidroxilamina (H_2NOH)	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	H_3NOH^+	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NOH}^+ + \text{OH}^-$	1.1×10^{-6}
Metilamina (NH_2CH_3)	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	NH_3CH_3^+	$\text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.4×10^{-4}
Ion bisulfuro (HS^-)	$\left[\text{H}-\ddot{\text{S}} \right]^-$	H_2S	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	1.8×10^{-7}
Ion carbonato (CO_3^{2-})	$\left[\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}} \end{array} \right]^{2-}$	HCO_3^-	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	1.8×10^{-4}
Ion hipoclorito (ClO^-)	$\left[\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}} \right]^-$	HClO	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$	3.3×10^{-7}

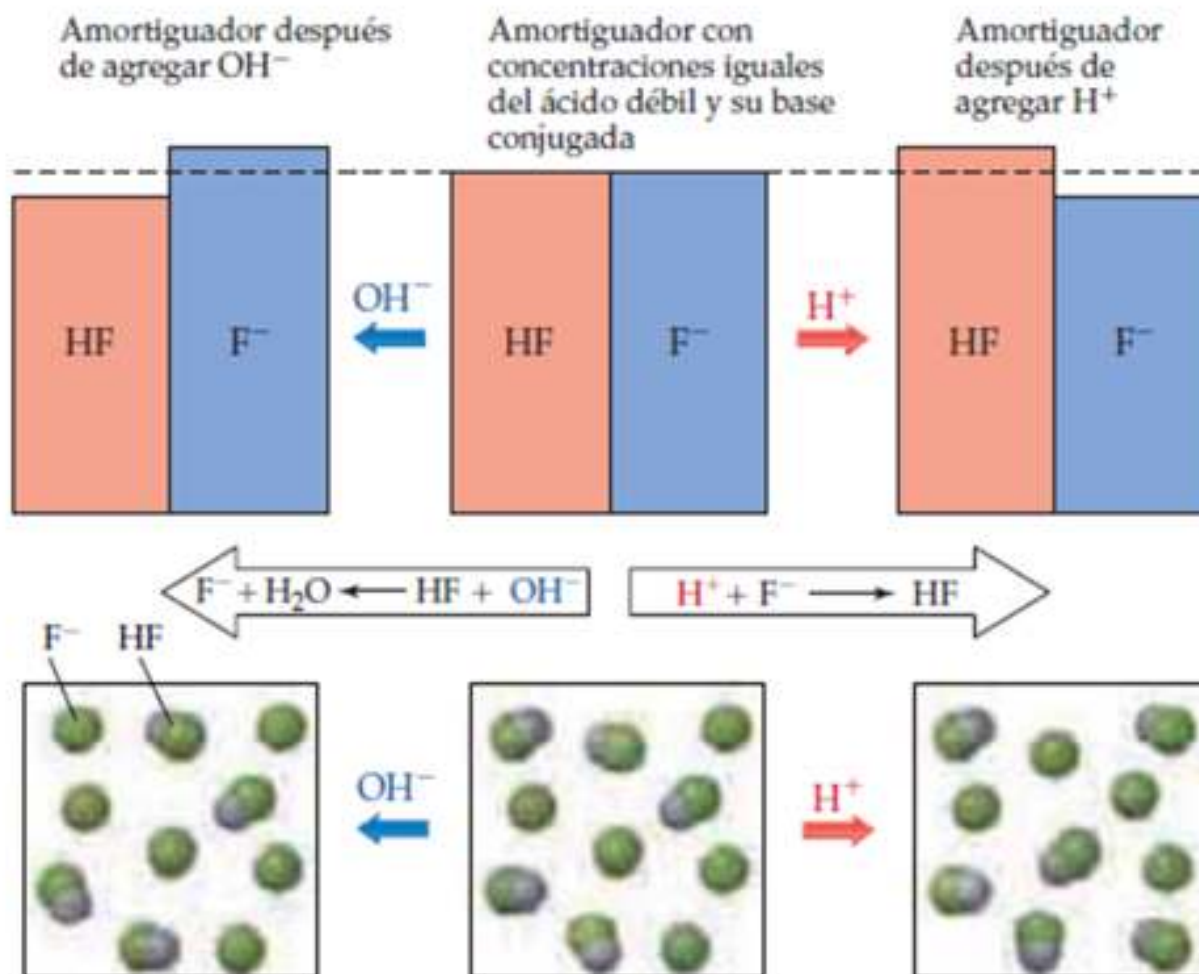
Titulación Ácido-Base

Agregado de una solución básica a una solución ácida. Se representa el proceso de neutralización a la izquierda y a la derecha la solución se encuentra titulada



La gráfica de curva de titulación o de valoración





pH = $-\log_{10} [H^+]$ o ecuación de Henderson Hasselbalch ?



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

Ordenando los términos, se tiene: $[H^+] = K_a \frac{[AH]}{[A^-]}$

Tomando logaritmos y multiplicando por -1 : $-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[AH]}{[A^-]}$

Utilizando la función "p", se obtiene: $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ Ecuación de Henderson Hasselbalch



EJERCICIOS

A. Se prepara un amortiguador agregando 0.300 mol de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ y 0.300 mol de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ a suficiente agua para tener 1 L de disolución. El pH del amortiguador es de 4.74.

1. Calcule el pH de esta disolución después de agregar 0.020 mol de NaOH en volumen despreciable.
2. Calcule el pH de esta disolución después de agregar 0.020 mol de HCl en volumen despreciable.

B. Calcule el pH que se tendría si se agregaran 0.020 mol de NaOH en volumen despreciable, a 1 L de agua pura.

Qué conclusiones puede inferir al comparar los tres resultados?

Ejercicios

1. ¿Cuál es la M de una solución de CH_3COOH , si para la titulación de 30 mL se necesitaron 50 mL de una solución de NaOH 0.09 M?
2. ¿Cuál es el pH resultante si a 25 mL de una solución de CH_3COOH 0.1 M se le adicionan 20 mL de NaOH 0.1 M? Dato de pK_a CH_3COOH : 4.74
3. ¿Cuál será el pH resultante de un litro de una solución formada por 0.2 mol de NaH_2PO_4 y 0.15 mol de Na_2HPO_4 . Dato: pK_{a_1} 2.14, pK_{a_2} 6.86, pK_{a_3} 12.4.
4. Calcule el pH de una disolución 0.20 M de HCN . $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$.
5. Calcule el porcentaje de moléculas disociadas de HF en: una disolución 0.10 M de HF ; y en una disolución 0.010 M de HF . $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$

Formas de expresar la concentración de soluciones acuosas

% masa/masa (% m/m), indica qué parte de la masa de la solución representa la masa de soluto

% volumen/volumen (% v/v)

% masa/volumen (% m/v)

$$\text{Molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de disolvente}}$$

$$\text{ppm del componente} = \frac{\text{masa del componente en disoln}}{\text{masa total de disoln}} \times 10^6$$

$$\text{Fracción molar del componente} = \frac{\text{moles del componente}}{\text{total de moles de todos los componentes}}$$

MOLARIDAD = moles de soluto / litro de solución

Molaridad = nº de moles/ vol (L)

NORMALIDAD: equivalentes de soluto/ litro de solución.

OSMOLARIDAD: osmoles /litro de solución

Ejercicios



1. Si se quisieran titular 50 mL de H_2SO_4 0.025 M con solución de NaOH 0.1 M, ¿qué volumen de la base se gastaría?

	Molaridad	Masa de Soluta	Volumen de Solución	Osmolaridad
NaOH		3 g	2 L	
NaH_2PO_4		100 mg	600 mL	--
KCl	2 M		500 mL	
CuNO_2	200 mM		1 L	
K_2SO_4	500 mM	20 g		

Ejercicios

	Masa Solute	Volumen Solución	Molaridad	Normalidad	w/v (%)
KOH	6 g	200 mL			
H ₃ PO ₄		300 mL			2 %
HCl		1 L		200 mN	
NaOH	500 mg			2 N	

Ejercicios

1. Si para titular 30 mL de una solución de HCl con una solución de Ca(OH)_2 0.1 M, se gastaron 15 mL de la misma. ¿Cuál es la concentración molar del ácido?
2. Para titular 50 mL de CH_3COOH 0.1 M se necesitaron 25 mL de una solución de Ca(OH)_2 , ¿Cuál era la N de la base?
3. ¿Cuál será el pH resultante si a 30 mL de una solución de HCl 0.1 M se le adicionan 12 mL de una solución de NaOH 0.1 M?
4. Si a 30 mL de una solución de H_2SO_4 0.015 M se le adicionaran 15 mL de una solución de NaOH 0.03 M. ¿cuál sería el pH y pOH resultante?
5. ¿Cuál será el pH y pOH resultante si a 50 mL de una solución de HCl 0.1 M se le adicionan 10 mL de una solución de Ca(OH)_2 0.2 M?
6. ¿Cuál es el pH resultante si a 20 mL de una solución de HCl 0.05 N se le adicionan 5 mL de una solución de NaOH 0.15 M?
7. ¿Cuál es el pOH resultante de una solución formada por 15 mL de solución de H_2SO_4 0.05 M y 15 mL de una solución de NaOH 0.1 N?