

# *Principios de reactividad química (I)*

**BIBLIOGRAFÍA:** *Petrucci, 10 ed., Lección 5 (Reacciones en disolución acuosa), 16 y 17 (Ácidos y Bases), 18 (Equilibrio de solubilidad).*

- *Las **reacciones en disolución acuosa**: conceptos y tipos*
- *Definiciones de **ácidos y bases**.*
- *Constantes de disociación y fuerza de ácidos y bases.*
- *Autoionización del agua, concepto y medida del pH*
- *Cálculos de pH en sistemas simples*
- *Equilibrio de **solubilidad-precipitación***

## Principios de reactividad química

### **Las reacciones en disolución acuosa: conceptos y tipos**

El **agua pura**, debido a la práctica ausencia de iones, **no conduce** la electricidad. Sin embargo, su capacidad conductora aumenta cuando contiene iones disueltos.

Según la conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas, se puede distinguir entre **no electrolitos**, **electrolitos débiles** y **electrolitos fuertes** (todos ellos **solubles** en agua)

Por otro lado, existen muchas sustancias **insolubles** en agua.



**Sin iones**  
Una disolución no electrolítica no contiene iones, por lo que la bombilla no se enciende.

**Pocos iones**  
Si la disolución contiene un pequeño número de iones, la bombilla sólo tendrá un brillo tenue.

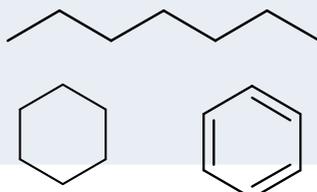
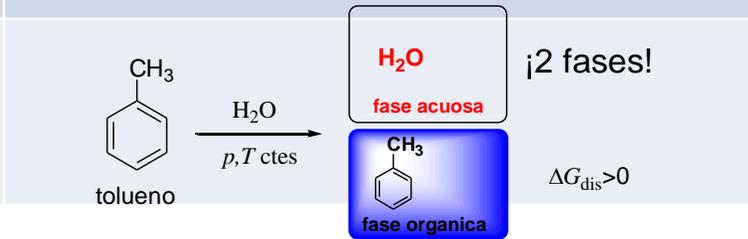
**Muchos iones**  
Si la disolución contiene un gran número de iones, la bombilla brillará intensamente.



# Principios de reactividad química

## Las reacciones en disolución acuosa: conceptos y tipos

### Comportamiento en agua de algunas sustancias químicas

|   |   |   |  |  |
|---|---|---|--|--|
| Solubles en agua  | <b>Electrolitos:</b><br>Al disolver en agua producen iones hidratados que conducen la corriente eléctrica en la disolución  | <b>Electrolitos Fuertes:</b><br>Disocian o se ionizan <b>totalmente</b> en agua: sólo existen en forma de iones hidratados. <a href="#">Ver Lista de ácidos y bases fuertes</a> | Sales iónicas o hidróxidos solubles ( <b>disocian</b> )  | $NaCl_{(s)} \xrightarrow[p, T \text{ ctes}]{H_2O} Na^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)}$ $NaOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$ |
|   |   | <b>Electrolitos Débiles:</b><br>Se ionizan <b>parcialmente</b> en agua: la mayoría queda en forma molecular   | Algunas sustancias moleculares (ácidos) ( <b>se ionizan</b> )  | $HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2O} H^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)}$  |
|   |   | Suelen ser ácidos o bases   | $HCH_3COO_{(ac)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(ac)} + H^+_{(ac)}$ $NH_3_{(ac)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$ |  |
| <b>No electrolitos:</b><br>No hay iones en sus disoluciones acuosas, sólo las formas moleculares hidratadas. Suelen ser sustancias orgánicas con <b>grupos polares</b> (excepto ácidos y bases orgánicos): ROH, RCHO, RCOR', RNH <sub>2</sub> |   | $CH_3CH_2OH_{(l)} \xrightarrow[p, T \text{ ctes}]{H_2O} CH_3CH_2OH_{(aq)}$  |  |  |
| Insolubles en agua  | <b>Sales iónicas insolubles:</b><br>Algunas sales e hidróxidos son muy poco solubles en agua. La mayor parte del compuesto queda en forma sólida separada de la fase líquida. <a href="#">Ver Reglas de solubilidad</a> |   | $BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(ac)} + SO_4^{2-}_{(ac)}$   |  |
|   | <b>Sustancias moleculares insolubles:</b><br>Tienen <b>grupos no polares o hidrófobos</b> (cadenas de hidrocarburos alifáticos o aromáticos)  |    |   |  |

# Principios de reactividad química

## Las reacciones en disolución acuosa: conceptos y tipos

### Reglas de Solubilidad de compuestos iónicos

Soluble:  $s > 0.1 \text{ mol/L}$ , Insoluble:  $s < 0.01 \text{ mol/L}$ , Ligeramente soluble:  $0.01 < s < 0.1 \text{ mol/L}$

| Compuestos solubles  | Excepciones   |
|--|---|
| Compuestos que contengan iones de metales alcalinos ( $\text{Li}^{+1}$ , $\text{Na}^{+1}$ , $\text{K}^{+1}$ , $\text{Rb}^{+1}$ , $\text{Cs}^{+1}$ y el ion amonio $\text{NH}_4^{+1}$ ) |   |
| Nitratos ( $\text{NO}_3^{-1}$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^{-1}$ ) y cloratos ( $\text{ClO}_4^{-1}$ )   |   |
| Halogenuros ( $\text{Cl}^{-1}$ , $\text{Br}^{-1}$ y $\text{I}^{-1}$ )  | Halogenuros de $\text{Ag}^{+1}$ , $\text{Hg}_2^{+2}$ y $\text{Pb}^{+2}$   |
| Sulfatos ( $\text{SO}_4^{-2}$ )  | Sulfatos de $\text{Ag}^{+1}$ , $\text{Ca}^{+2}$ , $\text{Sr}^{+2}$ , $\text{Ba}^{+2}$ , $\text{Hg}_2^{+2}$ y $\text{Pb}^{+2}$               |
| Compuestos insolubles  | Excepciones   |
| Carbonatos ( $\text{CO}_3^{-2}$ ), fosfatos ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), cromatos ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ) y sulfuros ( $\text{S}^{-2}$ )  | Compuestos que contienen iones de metales alcalinos y al ion amonio   |
| Hidróxidos ( $\text{OH}^{-1}$ )  | Compuestos que contienen iones de metales alcalinos. Los de $\text{Ca}^{+2}$ , $\text{Sr}^{+2}$ y $\text{Ba}^{+2}$ son ligeramente solubles |



## Principios de reactividad química

# Las reacciones en disolución acuosa: conceptos y tipos

## Lista de ácidos y bases fuertes comunes

| Ácidos Fuertes   | Bases Fuertes       |
|--|---------------------|
| HCl  | LiOH                |
| HBr  | NaOH                |
| HI   | KOH                 |
| HClO <sub>4</sub>  | RbOH                |
| HNO <sub>3</sub>   | CsOH                |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (se ioniza en dos etapas. Sólo es fuerte en la primera) | Ca(OH) <sub>2</sub> |
|  | Sr(OH) <sub>2</sub> |
|  | Ba(OH) <sub>2</sub> |



## Principios de reactividad química

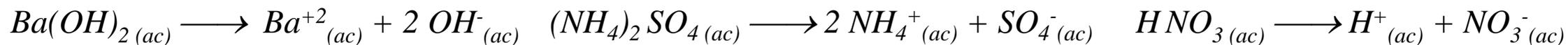
# Las reacciones en disolución acuosa: conceptos y tipos

**Problema:** dadas las siguientes sustancias, escribir las ecuaciones químicas correspondientes a su disolución (o no) en agua.

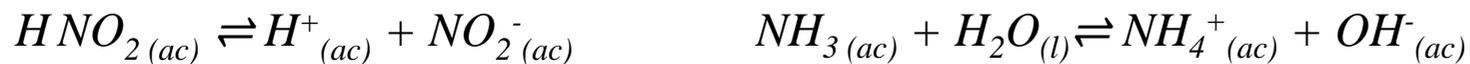
| (a) Electrolitos fuertes   | (b) Electrolitos débiles  | (c) No electrolitos  | (d) Sales iónicas insolubles  |
|--|---|--|---|
| NaCl, KOH, Ba(OH) <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , CuSO <sub>4</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH, HNO <sub>2</sub> , HF, NH <sub>3</sub> | (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO (urea), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (etanol), C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (glucosa), C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benceno) | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , AgCl, Mg(OH) <sub>2</sub> , FeS |

### Solución:

(a) Los electrolitos fuertes se escriben con una flecha (disocian o ionizan completamente), ej



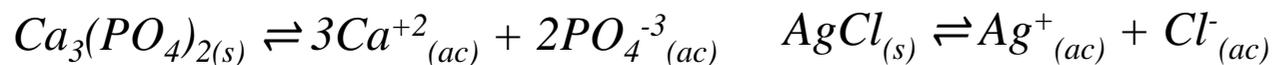
(b) Los electrolitos débiles con doble flecha (disocian o ionizan parcialmente), ej



(c) Los no electrolitos con una flecha si disuelven, con flecha tachada si no, ej

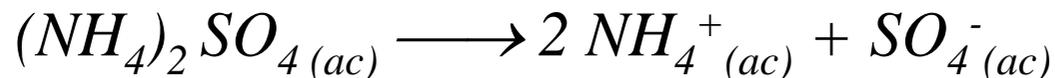


(d) Los compuestos iónicos insolubles con doble flecha (sobrentendiendo que muy pocos iones se forman), ej



# Las reacciones en disolución acuosa: conceptos y tipos

**¡Importante!**: cuando decimos que una disolución de electrolito fuerte, ej  $(NH_4)_2SO_{4(ac)}$  es de concentración  $c$  (mol/L) , **las concentraciones de sus iones están definidas por la estequiometría** de su ecuación de disociación (o ionización).



Una vez disuelto  
habrá...

0 mol/L de sal  
sin disociar...

**2c mol/L de  
catión y ...**

**c mol/L de  
anión**

**Problema:** Calcular la cantidad total de moles de soluto que existen en cada una de las disoluciones acuosas siguientes:

**(a)** 400 mL de  $KMnO_4$  2,0 M,

**(b)** 15 mL de  $CH_3OH$  0,40 M y

**(c)** 200 mL de  $(NH_4)_2SO_4$  0,60 M.

**Solución:**

**(a)** 1,6 moles de iones, **(b)**  $6 \times 10^{-3}$  moles de  $CH_3OH$  y **(c)** 0,36 moles de iones

# Las reacciones en disolución acuosa: conceptos y tipos

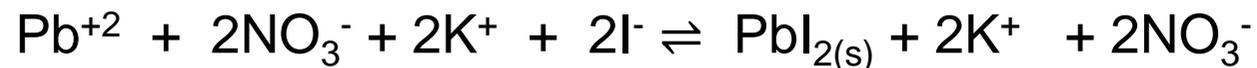
**¡Importante!**: Al escribir ecuaciones químicas para reacciones en disolución acuosa, resulta útil indicar explícitamente los iones presentes en disolución y, una vez eliminados los **iones espectadores** (aparecen de forma idéntica tanto en reactivos como en productos), escribir la **ecuación iónica neta**.

### Ejemplo:

La reacción  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} \rightleftharpoons \text{PbI}_{2(s)} + \text{KNO}_3$  está escrita como **ecuación molecular**

La igualamos por tanteo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \rightleftharpoons \text{PbI}_{2(s)} + 2\text{KNO}_3$

Escribimos los electrolitos fuertes en su forma iónica real:

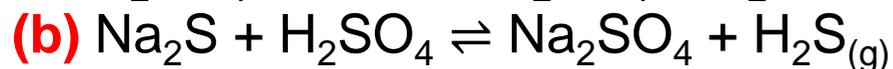
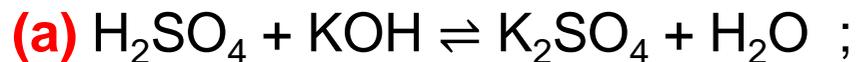


Y al eliminar los **iones espectadores** (nitratos y potasios) , obtenemos la **ecuación iónica neta**



### *Las reacciones en disolución acuosa: conceptos y tipos*

**Problema:** Ajustar las siguientes reacciones que ocurren en disolución acuosa y escribir, en cada caso, la ecuación iónica neta:



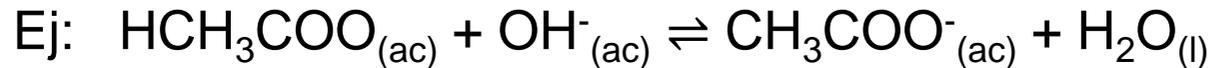
**Solución:**



# Principios de reactividad química

## Las reacciones en disolución acuosa: conceptos y tipos

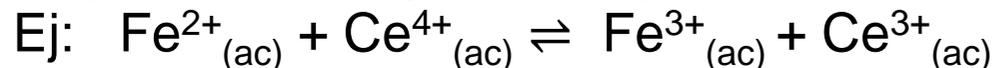
**Ácido-Base:** Transferencia de  $H^+$ .



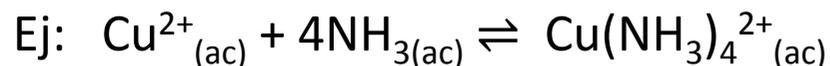
**Precipitación-Solubilización:** Formación o disolución de fases sólidas.



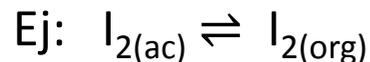
**Oxidación-Reducción:** Transferencia de electrones entre las especies reactivas: una dadora (que se oxida) y otra aceptora (que se reduce)



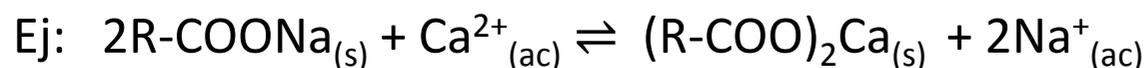
**Formación-Disociación de especies complejas:** Creación o ruptura de enlace/s covalente/s dativo/s entre un ión central (aceptor) y una especie química iónica o neutra donadora de electrones (ligando).



**Reparto:** Distribución de un soluto entre dos disolventes inmiscibles (generalmente agua y un disolvente orgánico no polar).



**Intercambio iónico:** Sustitución de un ión en disolución por otro del mismo signo procedente de un soporte sólido insoluble denominado cambiador.



# Principios de reactividad química

## Definiciones de ácidos y bases

Muchos ácidos y bases son sustancias industriales y domésticas, y algunos son componentes importantes de fluidos biológicos.

Por ejemplo, el HCl es un compuesto relevante en química industrial y el principal constituyente del jugo gástrico de nuestro estómago.

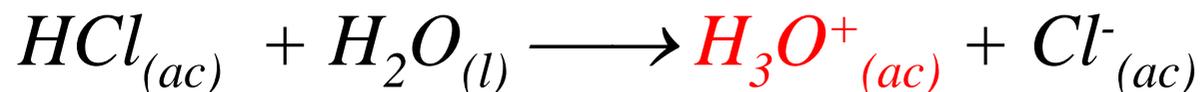
Algunos ejemplos y su aplicación se recogen en la tabla siguiente:

---

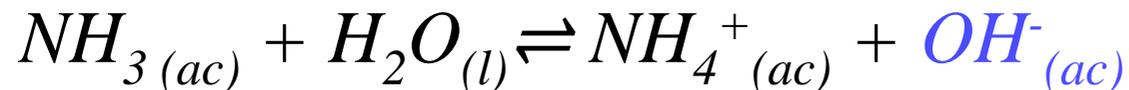
| Nombre                        | Fórmula                                    | Característica                    |
|-------------------------------|--|-----------------------------------|
| <b>Ácidos:</b> Acético        | $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$          | Se encuentra en el vinagre        |
| Cítrico                       | $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ | Limón y otros zumos de frutas     |
| Ascórbico                     | $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ | Vitamina C                        |
| <b>Bases:</b> Hidróxido de Mg | $\text{Mg}(\text{OH})_2$                   | Leche de Mg (antiácido y laxante) |
| Hidróxido sódico              | NaOH                                       | Limpiador y desatascador          |

## Definiciones de ácidos y bases

Un **ÁCIDO** es una especie química que **CEDE** protones **H<sup>+</sup>**

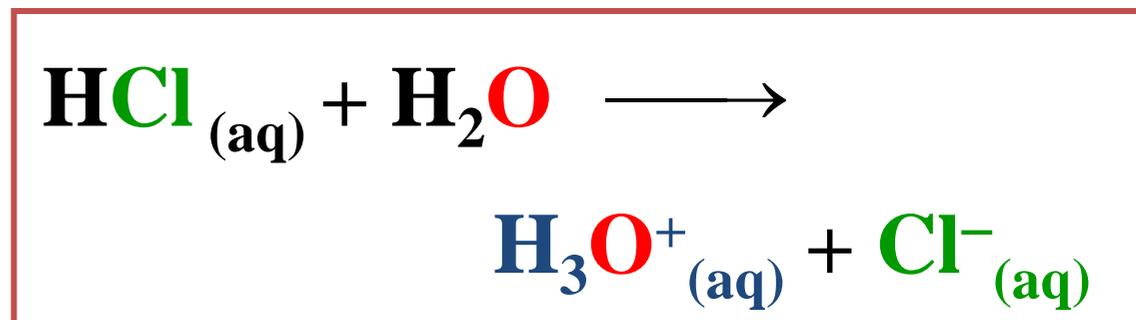
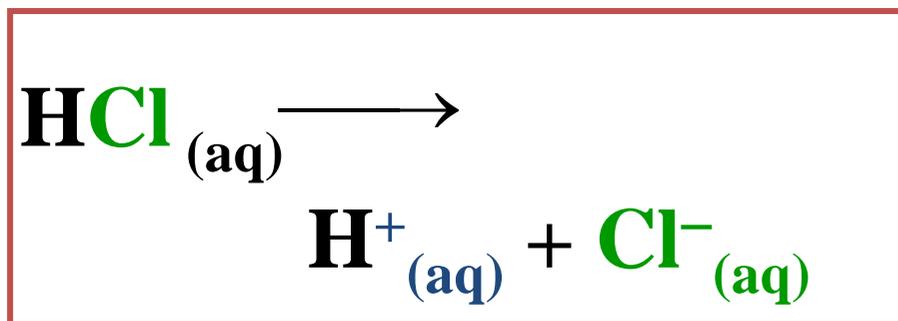


Una **BASE** es una especie química que **CEDE** hidroxilos **OH<sup>-</sup>** (Arrhenius) o **ACEPTA** protones **H<sup>+</sup>** (Brønsted-Lowry)



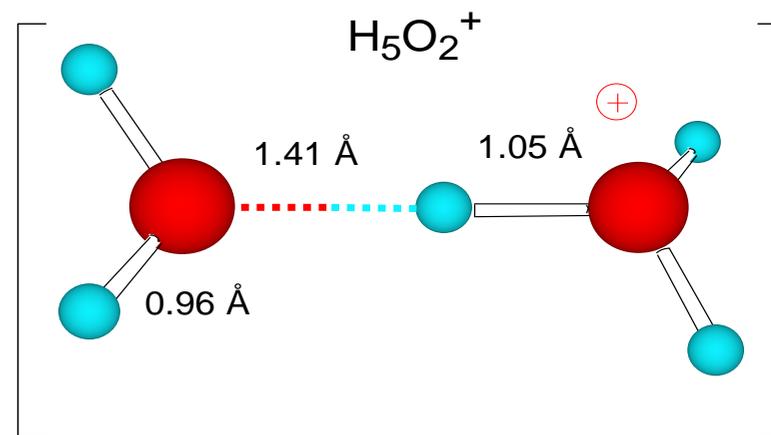
## Definiciones de ácidos y bases

¿Protón ( $\text{H}^+$ ) o ion oxonio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )?



¡El mismo significado químico!

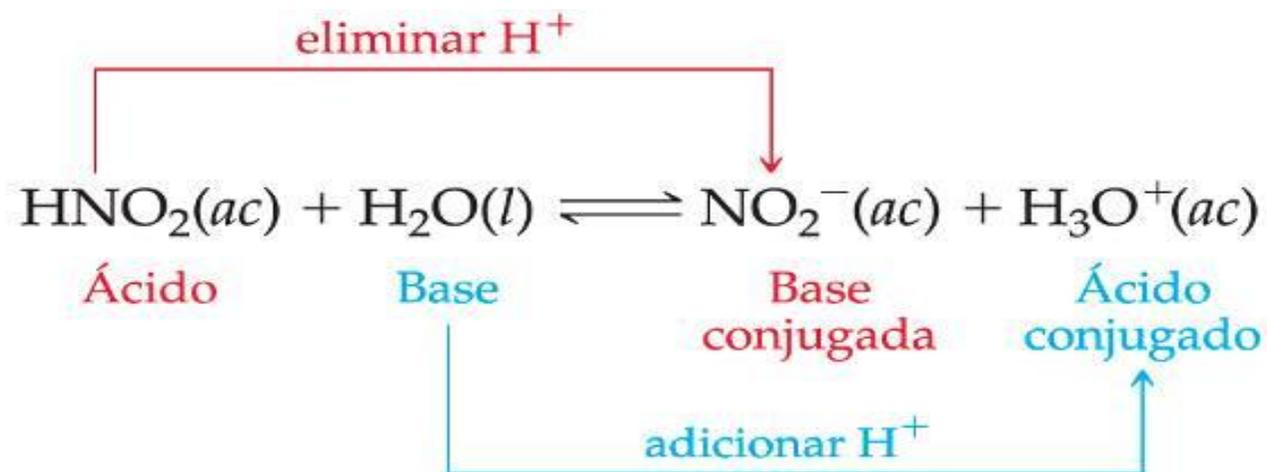
$\text{H}^+$  desnudo no existe



## Definiciones de ácidos y bases

### Pares ácido-base conjugados

En cualquier reacción ácido-base (transferencia de protones) podemos identificar dos conjuntos de pares ácido-base.



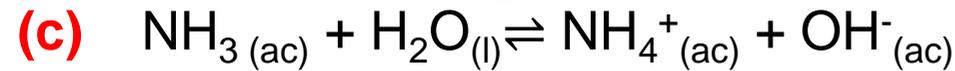
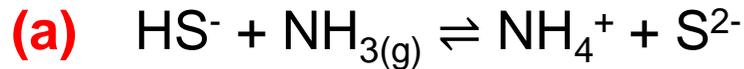
Se conoce como **par ácido-base conjugada** a un ácido y una base que solo difieren en la presencia o ausencia de un  $\text{H}^+$ , por ejemplo:  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ .

**¡Importante!** observa que el ácido  $\text{HNO}_2$  y la base  $\text{H}_2\text{O}$  **NO** forman par conjugado ácido-base.

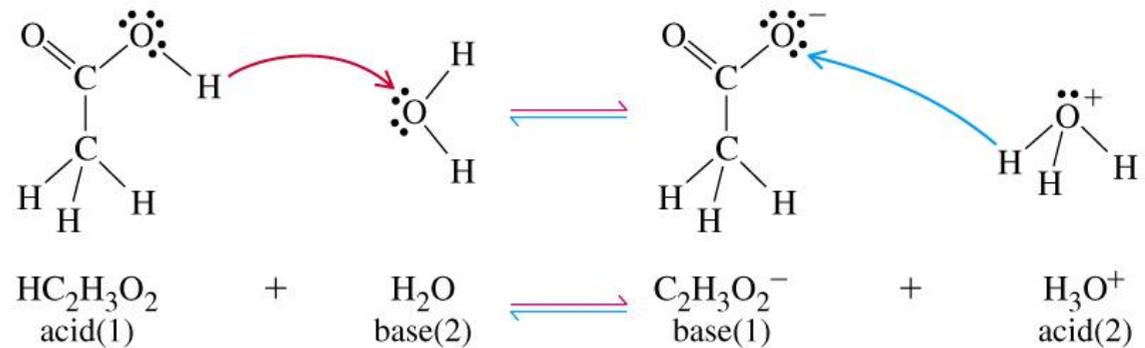
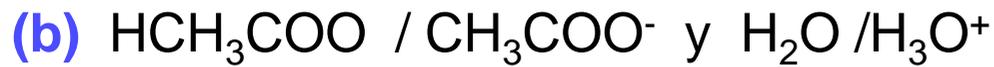
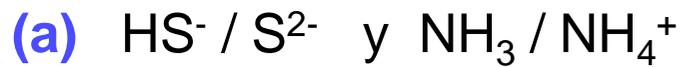
# Principios de reactividad química

## Definiciones de ácidos y bases

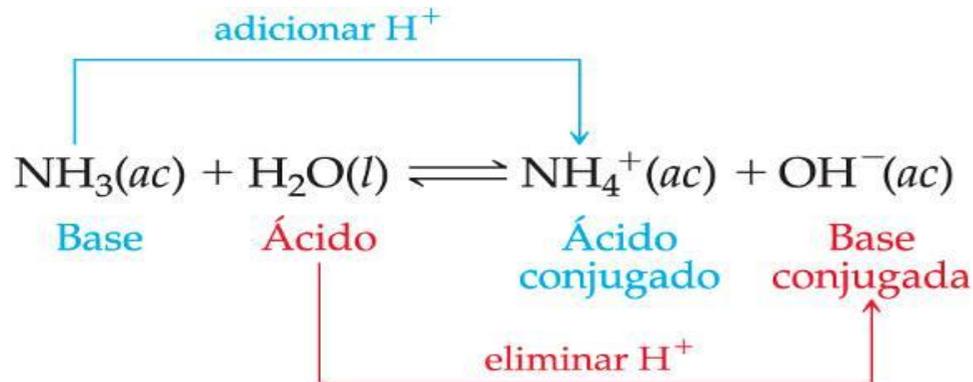
**Problema:** Para cada una de las siguientes reacciones en disolución acuosa, dibujar un esquema como el anterior e identificar los pares ácido-base conjugada:



**Solución:**



(c)

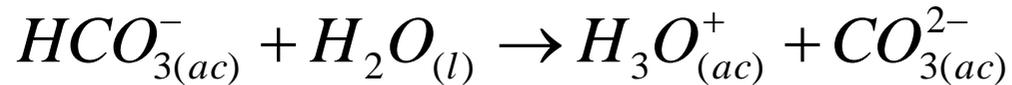
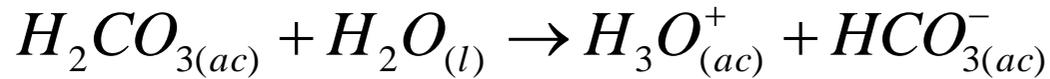


## Principios de reactividad química

### Definiciones de ácidos y bases

Los ácidos mencionados sólo pueden donar un  $H^+$ , son **ácidos monopróticos**.

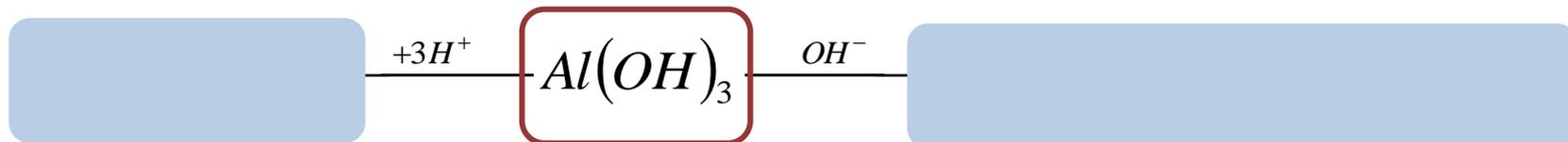
Existen ácidos capaces de donar más de un  $H^+$ , son **ácidos polipróticos**:



Igualmente, serán **bases polipróticas**, que aceptan más de un protón,  $CO_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ .

Una sustancia **anfiprótica** tiene **capacidad tanto para ceder como para aceptar protones**. El agua es un disolvente anfiprótico ya que, frente al  $NH_3$ , se comporta como un ácido mientras que, frente a  $HCl$ , se comporta una base.

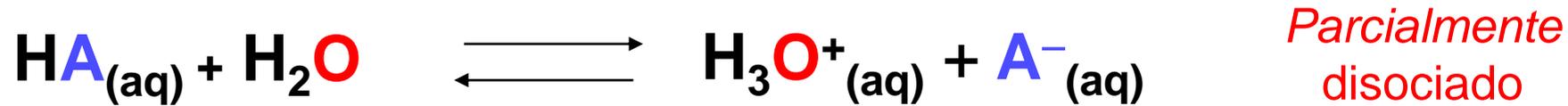
El término **anfótero** es más general y se refiere a la **capacidad de una sustancia**, generalmente un óxido o un hidróxido, **para disolverse en medio ácido o básico**:



**Constantes de ionización y fuerza de ácidos y bases**

**Fuerza (relativa a agua) de ácidos y bases**

**Ácido monoprótico débil HA**



Constante de **acidez**  $K_a$

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

$K_a \ll 1$  : HA predomina sobre  $\text{A}^-$

Si  $K_a < 10^{-3}$  el ácido es **débil**

Si  $K_a > 10^3$  el ácido es **fuerte**

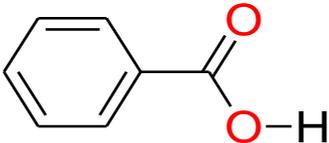
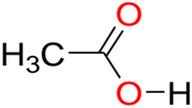
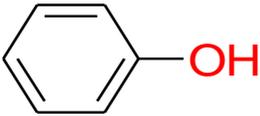
$\text{p}K_a = -\log K_a$  índice de **fuerza ácida**

Ver [Lista de ácidos y bases fuertes](#)

# Principios de reactividad química

## Constantes de ionización y fuerza de ácidos y bases

Ctes. de Acidez de algunos **ácidos débiles** en disolución acuosa (25 °C)

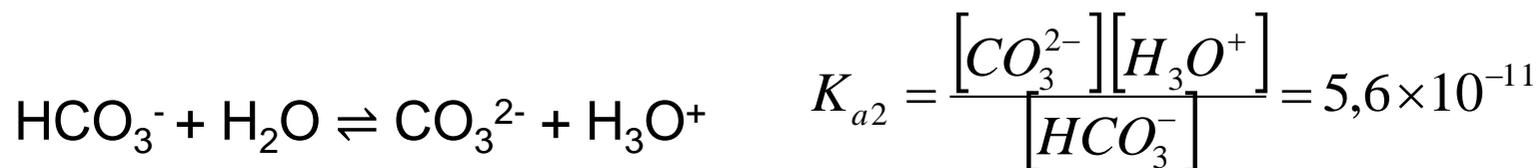
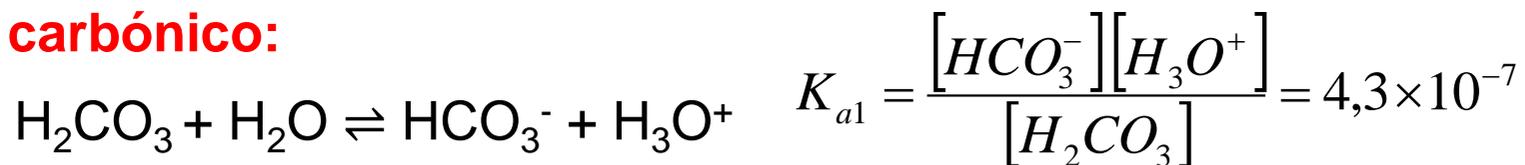
| Ácido        | Fórmula Molecular                   | Fórmula Estructural  | Base Conjugada                                  | $K_a$                | $pK_a$ |
|--------------|-------------------------------------|--|---|----------------------|--------|
| fluorhídrico | HF                                  | H-F  | F <sup>-</sup>                                  | $6.8 \cdot 10^{-4}$  | 3.2    |
| nitroso      | HNO <sub>2</sub>                    | H-O-N=O  | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                    | $4.5 \cdot 10^{-4}$  | 3.3    |
| benzoico     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH |    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COO <sup>-</sup> | $6.5 \cdot 10^{-5}$  | 4.2    |
| acético      | CH <sub>3</sub> -COOH               |   | CH <sub>3</sub> -COO <sup>-</sup>               | $1.8 \cdot 10^{-5}$  | 4.7    |
| hipocloroso  | HClO                                | H-O-Cl   | ClO <sup>-</sup>                                | $3.0 \cdot 10^{-8}$  | 7.5    |
| ciánico      | HCN                                 | H-C≡N  | CN <sup>-</sup>                                 | $4.9 \cdot 10^{-13}$ | 12.3   |
| fenol        | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH   |  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O <sup>-</sup>   | $1.3 \cdot 10^{-10}$ | 9.9    |

## Principios de reactividad química

### Constantes de ionización y fuerza de ácidos y bases

Cuando se trata de **ácidos polipróticos**, hay un valor de  $K_a$  para cada protón cedido.

#### Ácido carbónico:

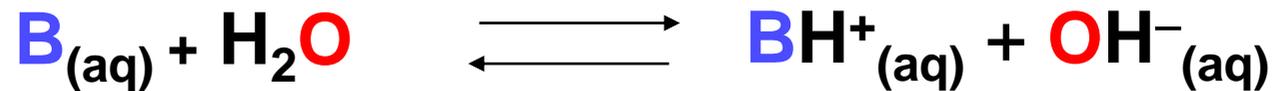


| Nombre    | Fórmula                                    | $K_{a1}$             | $K_{a2}$              | $K_{a3}$              |
|-----------|--|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ascórbico | $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ | $8.0 \times 10^{-5}$ | $1.6 \times 10^{-12}$ |                       |
| Carbónico | $\text{H}_2\text{CO}_3$                    | $4.3 \times 10^{-7}$ | $5.6 \times 10^{-11}$ |                       |
| Cítrico   | $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ | $7.4 \times 10^{-4}$ | $1.7 \times 10^{-5}$  | $4.0 \times 10^{-7}$  |
| Oxálico   | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$           | $5.9 \times 10^{-2}$ | $6.4 \times 10^{-5}$  |                       |
| Fosfórico | $\text{H}_3\text{PO}_4$                    | $7.5 \times 10^{-3}$ | $6.2 \times 10^{-8}$  | $4.2 \times 10^{-13}$ |
| Sulfuroso | $\text{H}_2\text{SO}_3$                    | $1.7 \times 10^{-2}$ | $6.4 \times 10^{-8}$  |                       |
| Sulfúrico | $\text{H}_2\text{SO}_4$                    | Grande               | $1.2 \times 10^{-2}$  |                       |
| Tartárico | $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ | $1.0 \times 10^{-3}$ | $4.6 \times 10^{-5}$  |                       |

**Constantes de ionización y fuerza de ácidos y bases**

**Fuerza (relativa a agua) de ácidos y bases**

**Base monoprótica débil B**



*Parcialmente  
protonada*

Constante de **basicidad**  $K_b$

$$K_b(B) = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$K_b \ll 1$  : B predomina sobre  $\text{BH}^+$

Si  $K_b < 10^{-3}$  la base es **débil**

Si  $K_b > 10^3$  la base es **fuerte**

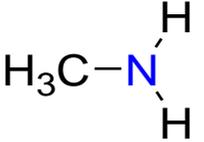
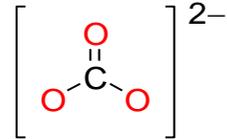
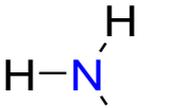
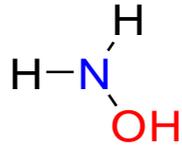
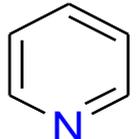
$\text{p}K_b = -\log K_b$  índice de **fuerza básica**

Ver [Lista de ácidos y bases fuertes](#)

# Principios de reactividad química

## Constantes de ionización y fuerza de ácidos y bases

Ctes. de Basicidad de algunas bases débiles en disolución acuosa (25 °C)

| Base             | Fórmula Molecular              | Fórmula Estructural   | Ácido Conjugado                   | $K_b$               | $pK_b$ |
|------------------|--------------------------------|---|-----------------------------------|---------------------|--------|
| metilamina       | $\text{CH}_3\text{-NH}_2$      |     | $\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$       | $4.4 \cdot 10^{-4}$ | 3.3    |
| ion carbonato    | $\text{CO}_3^{2-}$             |     | $\text{HCO}_3^-$                  | $1.8 \cdot 10^{-4}$ | 3.7    |
| Amoniaco         | $\text{NH}_3$                  |     | $\text{NH}_4^+$                   | $1.8 \cdot 10^{-5}$ | 4.7    |
| ion hidrosulfuro | $\text{HS}^-$                  |    | $\text{H}_2\text{S}$              | $1.8 \cdot 10^{-7}$ | 6.7    |
| hidroxilamina    | $\text{NH}_2\text{OH}$         |   | $\text{NH}_3\text{OH}^+$          | $1.1 \cdot 10^{-8}$ | 8.0    |
| piridina         | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ |  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ | $1.7 \cdot 10^{-9}$ | 8.8    |

# Principios de reactividad química

## Constantes de ionización y fuerza de ácidos y bases

|  |                               | ÁCIDO                                       | BASE  |        |   |
|--|-------------------------------|---|---|--------|---|
| $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ <p><b>100% disociados</b><br/>Reacción Completa</p> | Fuerte                        | HCl   | Cl <sup>-</sup>                             | Nula   | $\text{B} + \text{H}_2\text{O}$ <p><b>No reaccionan</b></p>   |
|  |                               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>              | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               |        |   |
|  |                               | HNO <sub>3</sub>                            | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                |        |   |
| $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ <p><b>Equilibrio Ácido-Base</b></p>              | Débil                         | H <sup>+(aq)</sup>                          | H <sub>2</sub> O                            | Débil  | $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ <p><b>Equilibrio Ácido-Base</b></p>              |
|  |                               | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               |        |   |
|  |                               | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>              | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |        |   |
|  |                               | HF  | F <sup>-</sup>                              |        |   |
|  |                               | CH <sub>3</sub> COOH                        | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>            |        |   |
|  |                               | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>              | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               |        |   |
|  |                               | H <sub>2</sub> S                            | HS <sup>-</sup>                             |        |   |
|  |                               | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              |        |   |
|  |                               | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | NH <sub>3</sub>                             |        |   |
|  |                               | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               |        |   |
| HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |   |   |        |   |
| $\text{HA} + \text{H}_2\text{O}$ <p><b>No reaccionan</b></p>   | Nula                          | H <sub>2</sub> O                            | OH <sup>-</sup>                             | Fuerte | $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ <p><b>100% protonados</b><br/>Reacción completa</p> |
|  |                               | HS <sup>-</sup>                             | S <sup>2-</sup>                             |        |   |
|  |                               | OH <sup>-</sup>                             | O <sub>2</sub> <sup>-</sup>                 |        |   |

Carácter ácido aumenta ↑

Carácter básico aumenta ↓

**Autoionización del agua, concepto y medida del pH**

El **índice de pH** cuantifica el **grado de acidez o basicidad** de una disolución



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

*Escala  
logarítmica*

**Ejemplo:** ¿cuál es el pH si  $[\text{H}^+] = 0.005 \text{ M}$ ?

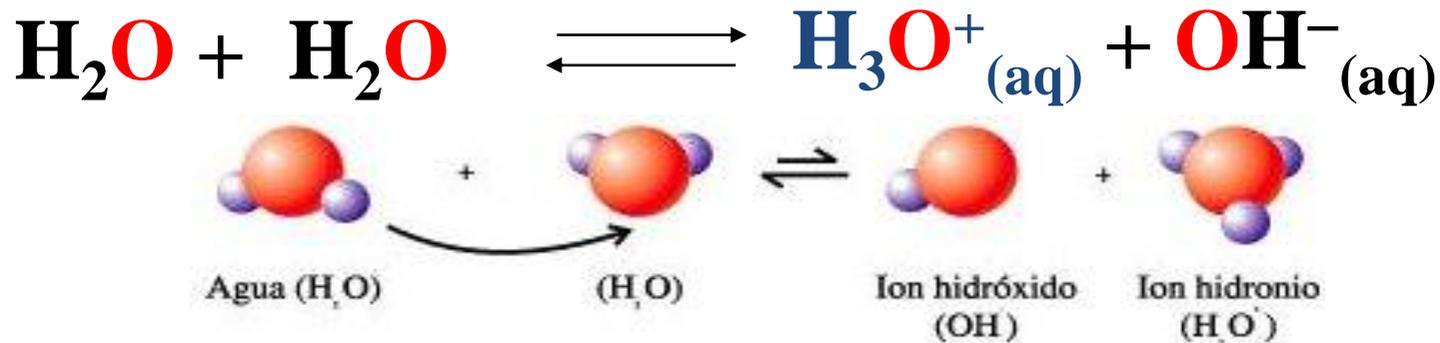
**Solución:**

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(5 \cdot 10^{-3}) = 2.3$$

**Autoionización del agua, concepto y medida del pH**

**Equilibrio de autoionización del H<sub>2</sub>O**

**¡Está presente en TODAS las disoluciones acuosas!**



**Producto iónico del H<sub>2</sub>O**

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

*En Agua pura*

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M} \rightarrow$$

$$\text{pH} = -\log[10^{-7}] = 7.0$$

**pH del agua pura**

## Autoionización del agua, concepto y medida del pH

### Escala de pH: 0-14

Como en todas las disoluciones acuosas, por complicada que sea su composición, se debe cumplir que

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

Se deduce que **¡ las concentraciones (mol/L) de protones e hidroxilos no son independientes!**: si una de ellas excede de  $10^{-7}$ , la otra debe ser menor.

| Tipo de Disolución | $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (M) | $[\text{OH}^-]$ (M)   | Valor del pH |
|--------------------|------------------------------|-----------------------|--------------|
| Ácida              | $> 1.0 \cdot 10^{-7}$        | $< 1.0 \cdot 10^{-7}$ | $< 7.00$     |
| Neutra             | $= 1.0 \cdot 10^{-7}$        | $= 1.0 \cdot 10^{-7}$ | $= 7.00$     |
| Básica             | $< 1.0 \cdot 10^{-7}$        | $> 1.0 \cdot 10^{-7}$ | $> 7.00$     |

## *Autoionización del agua, concepto y medida del pH*

### Escala de pH: 0-14

Valores de pH para algunas disoluciones familiares

| Disolución     | Intervalo de pH | Disolución      | Intervalo de pH |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Jugo gástrico  | 1.6-3.0         | Leche           | 6.3-6.6         |
| Refrescos      | 2.0-4.0         | Saliva          | 6.5-7.5         |
| Zumo de Limón  | 2.2-2.4         | Sangre          | 7.3-7.5         |
| Vinagre        | 2.4-3.4         | Clara de huevo  | 7.6-8.0         |
| Tomates        | 4.0-4.4         | Amoniaco casero | 11-12           |
| Cerveza        | 4.0-5.0         | Lejía           | 13-14           |
| Agua de Lluvia | 5.0-6.0         |                 |                 |

*Autoionización del agua, concepto y medida del pH*

Otros índices: **pOH**

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

**Relación entre pH y pOH:**

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \xrightarrow{-\log}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = -\log(1.0 \cdot 10^{-14}) \longrightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

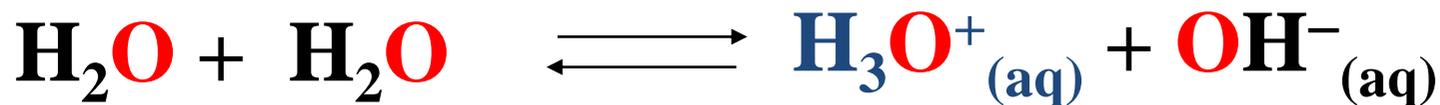
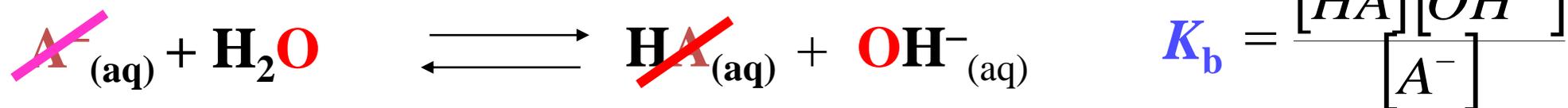
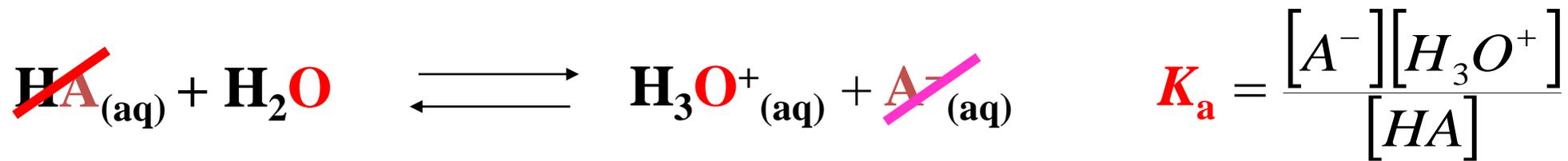
**Ejemplo:** ¿Qué pH posee una disolución si  $[\text{OH}^-] = 0.005 \text{ M}$ ?

**Solución:**

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0.005) = 2.3 \longrightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.7$$

*Autoionización del agua, concepto y medida del pH*

Relación entre  $K_a$  y  $K_b$  de un par conjugado  $HA|A^-$



$$K_w = K_a \cdot K_b$$

**¡Importante!**: observa que esta relación es para un par conjugado  $HA|A^-$ :  $K_a(HA) \cdot K_b(A^-) = 10^{-14}$

$-\log \downarrow$

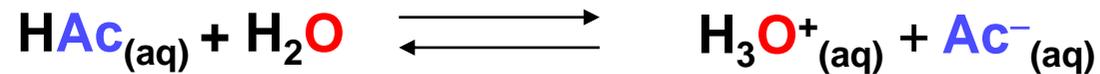
¡No existe relación entre, por ejemplo,  $K_a(HF)$  y  $K_b(NH_3)$ , porque HF y  $NH_3$  no son par conjugado!

$$14 = pK_a + pK_b$$

### Autoionización del agua, concepto y medida del pH

**Ejemplo:** Es costumbre abreviar la fórmula del ácido acético  $\text{HCH}_3\text{COO}$  como **HAc**. Si la cte de ionización del ácido acético es  $K_a(\text{HAc}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$  ¿cuál es su base conjugada? ¿cuál su  $K_b$  ?

**Solución:** escribimos el equilibrio de ionización del ácido



e identificamos  $\text{Ac}^-$  (acetato) como la base conjugada. Por tanto,

$$K_b(\text{Ac}^-) = \frac{10^{-14}}{K_a(\text{HAc})} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

**Problema:** Si la cte de ionización del amoniacó es  $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}$  ¿cuál es su ácido conjugado? ¿cuál su  $K_a$  ?

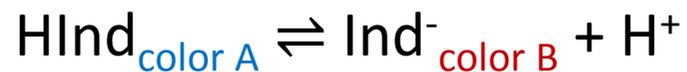
**Solución:**  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5.6 \cdot 10^{-10}$

## Principios de reactividad química

### *Autoionización del agua, concepto y medida del pH*

El **valor aproximado del pH** de una disolución se puede determinar utilizando **indicadores ácido-base**:

Son compuestos orgánicos (Ind) que presentan uno o varios equilibrios ácido-base en los que **la forma ácida y la forma básica del par en equilibrio tienen una diferencia de color fácilmente observable**.



|                         | Intervalo de pH del cambio de color |          |          |          |          |      |    |    |
|-------------------------|-------------------------------------|----------|----------|----------|----------|------|----|----|
|                         | 0                                   | 2        | 4        | 6        | 8        | 10   | 12 | 14 |
| Violeta de metilo       | Amarillo                            | Violeta  |          |          |          |      |    |    |
| Azul de timol           | Rojo                                | Amarillo |          | Amarillo | Azul     |      |    |    |
| Anaranjado de metilo    |                                     | Rojo     | Amarillo |          |          |      |    |    |
| Rojo de metilo          |                                     |          | Rojo     | Amarillo |          |      |    |    |
| Azul de bromotimol      |                                     |          | Amarillo | Azul     |          |      |    |    |
| Fenolftaleína           |                                     |          |          | Incoloro | Rosa     |      |    |    |
| Amarillo de alizarina R |                                     |          |          |          | Amarillo | Rojo |    |    |

## Principios de reactividad química

### *Autoionización del agua, concepto y medida del pH*

Para **medir con rapidez y exactitud el pH** de una disolución se recurre a un aparato electrónico, como el de la figura, conocido como **peachímetro**.

Consiste en un potenciómetro provisto de un par de electrodos (uno de referencia y otro indicador).

Cuando los electrodos se introducen en la disolución de prueba, se genera entre ellos una diferencia de potencial que depende del pH.



### *Autoionización del agua, concepto y medida del pH*

**Problema:** Calcular el pH de estas disoluciones:

(a) Un zumo de limón en el que  $[H^+]$  es  $3,8 \times 10^{-4}$  M;

(b) Un líquido para la limpieza en el que  $[OH^-] = 1,9 \times 10^{-6}$  M.

(c) El pH promedio de la sangre arterial es 7,40. Si a la  $T^a$  normal del cuerpo,  $37^{\circ}C$ ,  $K_w$  es  $2,4 \times 10^{-14}$ , calcular  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$  y el pOH de la sangre a esa temperatura.

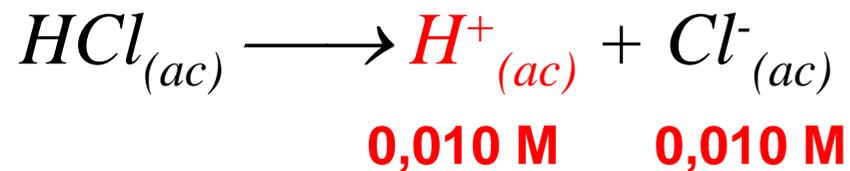
**Solución:** (a) 3,42 (b) 8,28 (c)  $4,0 \times 10^{-8}$  M ;  $6,0 \times 10^{-7}$  M ; 6,22

## Cálculos de pH en sistemas simples

### Ácidos y bases fuertes

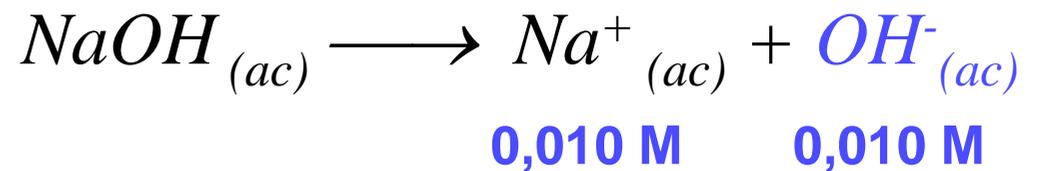
- (1) Como la disociación del disolvente es muy baja,  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ , para calcular el pH se considera que el ácido es la única fuente de protones o la base la única fuente de  $\text{OH}^-$ . O sea, se desprecian los pocos protones y  $\text{OH}^-$  aportados por el agua.
- (2) Los  $\text{H}^+$  generados por ácidos fuertes y los  $\text{OH}^-$  generados por bases fuertes se calculan trivialmente por la estequiometría

**Ejemplo:** El pH de una disolución de **HCl** **0,010 M** será



$$\text{pH} = -\log 0,010 = \mathbf{2,00}$$

**Ejemplo:** El pH de una disolución de **NaOH** **0,010 M**, se calculará a partir del pOH



$$\text{pOH} = -\log 0,010 = 2,00$$

$$\text{pH} = 14 - 2,00 = \mathbf{12,00}$$

## Cálculos de pH en sistemas simples

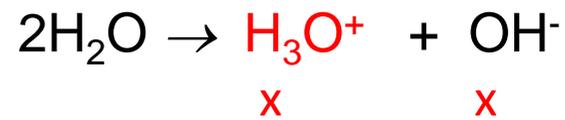
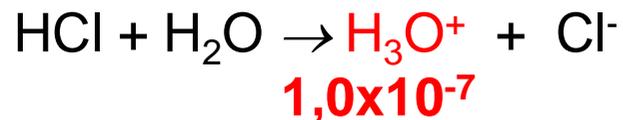
### Ácidos y bases fuertes

(3) **CASO ESPECIAL:** Cuando las concentraciones de ácido o de base son muy bajas,  $< 10^{-6}$ , debemos considerar también la contribución de los  $\text{H}_3\text{O}^+$  o los  $\text{OH}^-$  del disolvente.

**Ejemplo:** ¿Cuál será el pH de una disolución de HCl  $1,0 \times 10^{-7}$  M?

Si fuese  $\text{pH}=7$  estaríamos ante un pH neutro que no se corresponde con la presencia del ácido fuerte.

Necesitamos tener en cuenta la contribución de los  $\text{H}_3\text{O}^+$  del agua:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (1,0 \times 10^{-7} + x)x = 1,0 \times 10^{-14}; \quad x = 6,18 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} + 6,18 \times 10^{-8} = 1,62 \times 10^{-7} \text{ M}; \quad \text{pH} = 6,79$$

## Cálculos de pH en sistemas simples

### Ácidos y bases fuertes

#### Ejemplo: Reacción de Neutralización entre ácido y base fuerte

Calcular el pH de la disolución que resulta al mezclar 25,0 mL de  $\text{HNO}_3$  0,250 M con 15,0 mL de  $\text{KOH}$  0,400 M.

**Solución:** las neutralizaciones son reacciones de receta general:  
ácido + base  $\rightarrow$  sal + agua

En nuestro caso la reacción es:  $\text{HNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Calcularemos cuál de los reactivos (el ácido o la base) es el **reactivo limitante** y cuál está en exceso. El **reactivo en exceso definirá el pH** (dado que la sal  $\text{KNO}_3$  no tiene actividad pH, ver después) :

$$\text{Moles de } \text{HNO}_3 = 0.025 \text{ L} \times 0.250 \text{ mol/L} = 6.25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Moles de } \text{KOH} = 0.015 \text{ L} \times 0.400 \text{ mol/L} = 6.00 \cdot 10^{-3}$$

Por tanto habrá un exceso de  $0.25 \cdot 10^{-3}$  mol de  $\text{HNO}_3$  en 0.040 L de mezcla. Esto es  $6.25 \cdot 10^{-3}$  mol/L de  $\text{HNO}_3$  totalmente disociado

$$\text{pH} = -\log ( 6.25 \cdot 10^{-3} ) = \mathbf{2.20}$$

## Cálculos de pH en sistemas simples

### Ácidos y bases fuertes

**Problema:** Calcular el pH de estas disoluciones:

- (a) Disolución acuosa de KOH al 3,0% en peso y densidad 1,0242 g/cm<sup>3</sup>.
- (b) Disolución saturada de Mg(OH)<sub>2</sub>, cuya solubilidad a 25°C es 9,63 mg de Mg(OH)<sub>2</sub> en 100,0 mL de disolución.
- (c) Disolución acuosa de HClO<sub>4</sub> 5,0x10<sup>-8</sup> M.

**Solución:** (a) 13,74; (b) 11,52; (c) 6,89

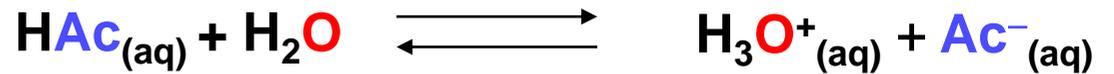
**Cálculos de pH en sistemas simples**

**Ácidos y bases débiles**

**Ejemplo:** ¿Cuál será el pH y el **grado de disociación ( $\alpha$ )** de una disolución de HAc de concentración  $c_a=0.01$  M?  $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

**Solución:**

Escribimos la ecuación de ionización



Planteamos balance:

|             |           |                    |     |     |
|-------------|-----------|--------------------|-----|-----|
| Inicio:     | $c_a$     | $x = \text{mol/L}$ | $0$ | $0$ |
| Equilibrio: | $c_a - x$ | ionizados          | $x$ | $x$ |

Planteamos cte de equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} = \frac{x \cdot x}{c_a - x} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$



**Alternativa:** intentar la **aproximación**  $c_a - x \approx c_a$

$$x \approx \sqrt{c_a K_a} = 4.2 \cdot 10^{-4}, \quad \text{pH} \approx 3.38$$



Al resolver la ecuación de 2º grado

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4.1 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log(4.1 \cdot 10^{-4}) = 3.39$$



$$\alpha = \frac{\text{concentración ionizada}}{\text{concentración inicial}} = \frac{x}{c_a} = 0.041 = 4.1\%$$

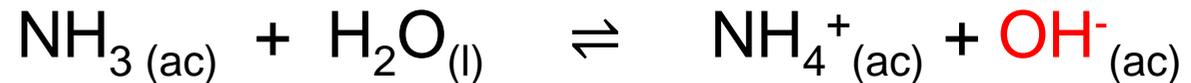
**Cálculos de pH en sistemas simples**

**Ácidos y bases débiles**

**Ejemplo:** ¿Cuál será el pH y el grado de disociación ( $\alpha$ ) de una disolución de  $\text{NH}_3$  de concentración  $c_b = 1.0\text{M}$ ?  $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

**Solución:**

Escribimos la ecuación de ionización

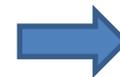


Planteamos balance:

|             |           |                    |     |     |
|-------------|-----------|--------------------|-----|-----|
| Inicio:     | $c_b$     | $x = \text{mol/L}$ | $0$ | $0$ |
| Equilibrio: | $c_b - x$ | ionizados          | $x$ | $x$ |

Planteamos cte de equilibrio:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x \cdot x}{c_b - x} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$



Resolver la ecuación de 2º grado

**Alternativa:** intentar la aproximación  $c_b - x \approx c_b$

$$x = [\text{OH}^-] \approx \sqrt{c_b K_b} = 4 \cdot 10^{-3},$$

$$pOH = -\log(4 \cdot 10^{-3}) \approx 2.40$$

$$pH = 14 - pOH = 11.6$$

$$\alpha = \frac{\text{concentración ionizada}}{\text{concentración inicial}} = \frac{x}{c_b} = 0.004 = 0.4\%$$

### Cálculos de pH en sistemas simples

### Ácidos y bases débiles

**Problema.** Un estudiante prepara una disolución de ácido fórmico (HCOOH) 0,10 M y comprueba experimentalmente que su pH es 2,38. Calcular la  $K_a$  del dicho ácido a la temperatura de trabajo.

**Solución:**  $1.8 \times 10^{-4}$

**Problema.** Una muestra de vinagre tiene un pH de 2,90. Si el ácido acético ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) es el único ácido que contiene la muestra, calcular su concentración en el vinagre.

**Solución:**  $8.9 \times 10^{-2}$  M

**Problema.** Calcular el pH y el grado de disociación de una disolución de ácido benzoico 1,0 M ( $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$ )

**Solución:** 2,10 ; 0,79%

**Problema.** Calcular el pH y el grado de disociación de una disolución de metilamina 0.015 M ( $K_b = 4.4 \times 10^{-4}$ )

**Solución:** 11,37 ; 16%

**Problema.** ¿Cuál debe ser la molaridad de una disolución de amoníaco que está ionizada en un 4,2% si  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$  ?

**Solución:**  $9.8 \times 10^{-3}$  M

**Cálculos de pH en sistemas simples**

**pH de disoluciones de sales**

En la figura se presentan tres disoluciones de sales que contienen el indicador ácido-base azul de bromotimol. Podemos comprobar que el pH puede ser neutro, ácido o básico.

**NaCl:** pH=7,0

**NH<sub>4</sub>Cl:** pH=4,5

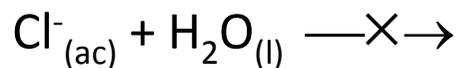
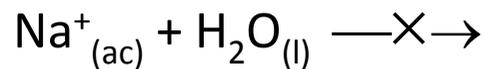
**NaClO:** pH=9,5

**¿Por qué?**

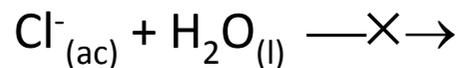
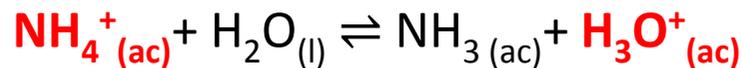
[Ver Lista de ácidos y bases fuertes](#)



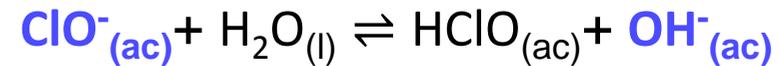
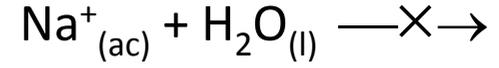
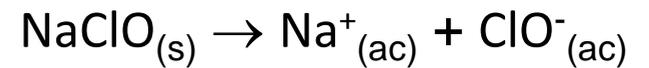
Sal de ácido fuerte (HCl) y base fuerte (NaOH)



Sal de ácido fuerte (HCl) y base débil (NH<sub>3</sub>)



Sal de ácido débil (HClO) y base fuerte (NaOH)



## pH de disoluciones de sales

**Problema:** De las siguientes disoluciones de sales, determina cuáles son ácidas, básicas o neutras:

- (a)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , (b)  $\text{KBr}$ , (c)  $\text{BaCl}_2$ , (d)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ , (e)  $\text{NaNO}_2$ , (f)  $\text{NH}_4\text{CN}$   
(g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , (h)  $\text{NH}_4\text{F}$ .

[Ver Lista de ácidos y bases fuertes](#)

**DATOS:**  $K_a(\text{HCN}) = 4.9 \cdot 10^{-13}$ ,  $K_a(\text{HF}) = 6.8 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}$

**Solución:**

(a) y (d) Sal de ácido fuerte y base débil: carácter ácido

(b) y (c) Sal de ácido fuerte y base fuerte: carácter neutro

(e) y (g) Sal de ácido débil y base fuerte: carácter básico

(f) Sal de ácido débil y base débil. Como el  $\text{CN}^-$  es base mucho más fuerte que ácido es el  $\text{NH}_4^+$ , la sal da pH básico.

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{10^{-14}}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^{-10} \quad K_b(\text{CN}^-) = \frac{10^{-14}}{K_a(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{4.9 \cdot 10^{-13}} = 0.02$$

(h) Sal de ácido débil y base débil. Como el  $\text{F}^-$  es base más débil que ácido es el  $\text{NH}_4^+$ , la sal da pH ácido.

**Cálculos de pH en sistemas simples**

**pH de disoluciones de sales**

**Problema.** Calcular el pH de una disolución 0.003 M de hipoclorito sódico (NaClO) ( $K_a(\text{HClO}) = 3.0 \cdot 10^{-8}$ )

**Solución:**

La sal disocia totalmente y da  $c = 0.003 \text{ M}$  de cada ion:  $\text{NaClO}_{(s)} \longrightarrow \text{Na}^+_{(ac)} + \text{ClO}^-_{(ac)}$

El  $\text{Na}^+$  procede de base fuerte (NaOH) y no altera el pH:  $\text{Na}^+_{(ac)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \not\rightarrow$

El hipoclorito procede de ácido débil y genera pH básico:



Inicio:  $c$   $x = \text{mol/L}$   $0$   $0$

Planteamos balance:

Equilibrio:  $c - x$  **ionizados**  $x$   $x$

Planteamos cte de equilibrio:

$$K_b(\text{ClO}^-) = \frac{10^{-14}}{K_a(\text{HClO})} = \frac{10^{-14}}{3.0 \cdot 10^{-8}} = 3.33 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{x \cdot x}{c - x} \rightarrow \text{Resolver la ecuación de 2º grado}$$

**Alternativa:** intentar la **aproximación**  $c - x \approx c$

$$x = [\text{OH}^-] \approx \sqrt{cK_b} = 3.16 \cdot 10^{-5} \quad pOH = -\log(3.16 \cdot 10^{-5}) \approx \mathbf{4.50}$$

$$pH = 14 - pOH = \mathbf{9.50}$$

**Cálculos de pH en sistemas simples**

**pH de disoluciones de sales**

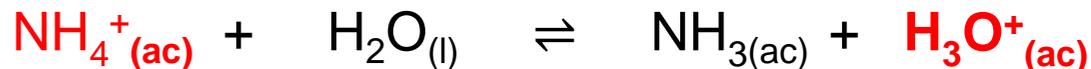
**Problema.** Calcular el pH de una disolución 1.80 M de cloruro amónico (NH<sub>4</sub>Cl) ( $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}$ )

**Solución:**

La sal disocia totalmente y da  $c = 1.80 \text{ M}$  de cada ion:  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \longrightarrow \text{NH}_4^+_{(ac)} + \text{Cl}^-_{(ac)}$

El Cl<sup>-</sup> procede de ácido fuerte (HCl) y no altera el pH:  $\text{Cl}^-_{(ac)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \text{---}\times\text{---}$

El ion amonio procede de base débil y genera pH ácido:



Inicio:  $c$   $x = \text{mol/L}$   $0$   $0$

Planteamos balance:

Equilibrio:  $c - x$  **ionizados**  $x$   $x$

Planteamos cte de equilibrio:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{10^{-14}}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x \cdot x}{c - x}$$

Resolver la ecuación de 2º grado

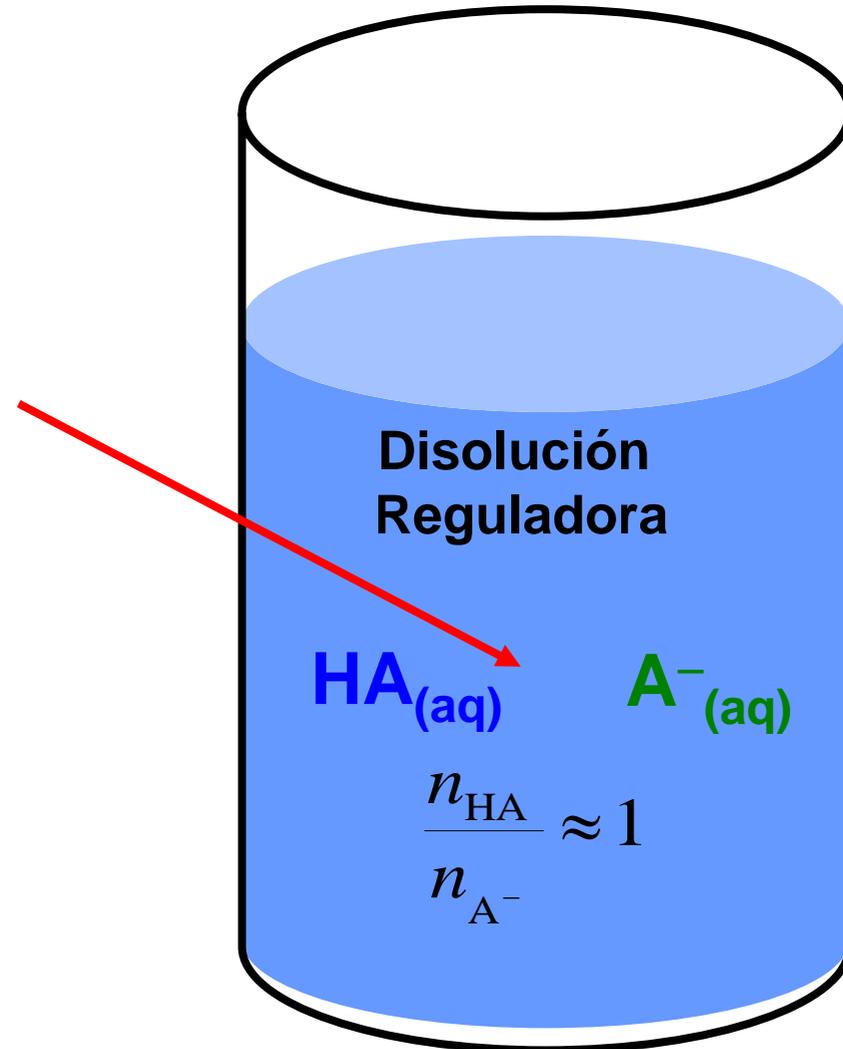
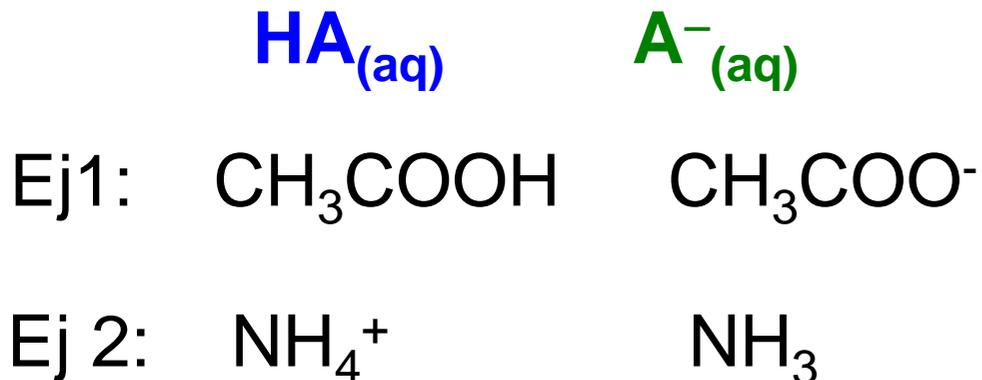
**Alternativa:** intentar la **aproximación**  $c - x \approx c$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{cK_a} = 3.175 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = -\log(3.175 \cdot 10^{-5}) \approx \mathbf{4.50}$$

**Disoluciones reguladoras**

Cantidades *equimolares*  
de ácido y base del mismo  
*par conjugado* (ácido/base débil)

Resisten el cambio de pH ante  
adiciones moderadas de  
ácidos o bases



## Disoluciones reguladoras

Las disoluciones reguladoras, amortiguadoras, “buffer” o tampón tienen un pH “propio” que viene dado por la ecuación de **Henderson-Hasselbalch**

$$pH \approx pK_a + \log \left[ \frac{C_0^{\text{forma básica}}}{C_0^{\text{forma ácida}}} \right]$$

$$\begin{aligned} \text{Ej1: } & \text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^- & pH \approx pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \log \left[ \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} \right] \\ \text{Ej 2: } & \text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 & pH \approx pK_a(\text{NH}_4^+) + \log \left[ \frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{NH}_4^+]_0} \right] \end{aligned}$$

De modo que para concentraciones similares de ambas especies del par conjugado, el pH propio alrededor del que se manifiesta el poder regulador es  **$pH \approx pK_a$**

$$\text{Ej1: } \text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^- \quad pH \approx pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = -\log(1.8 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{4.74}$$

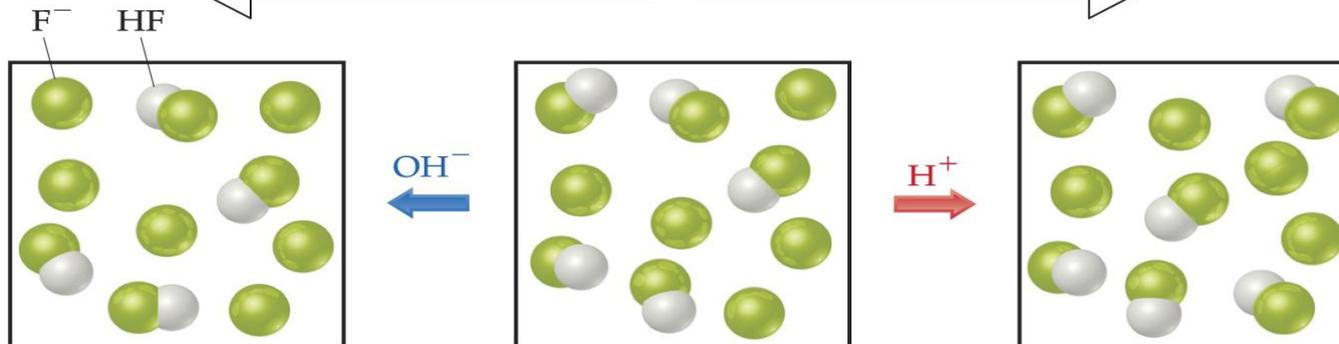
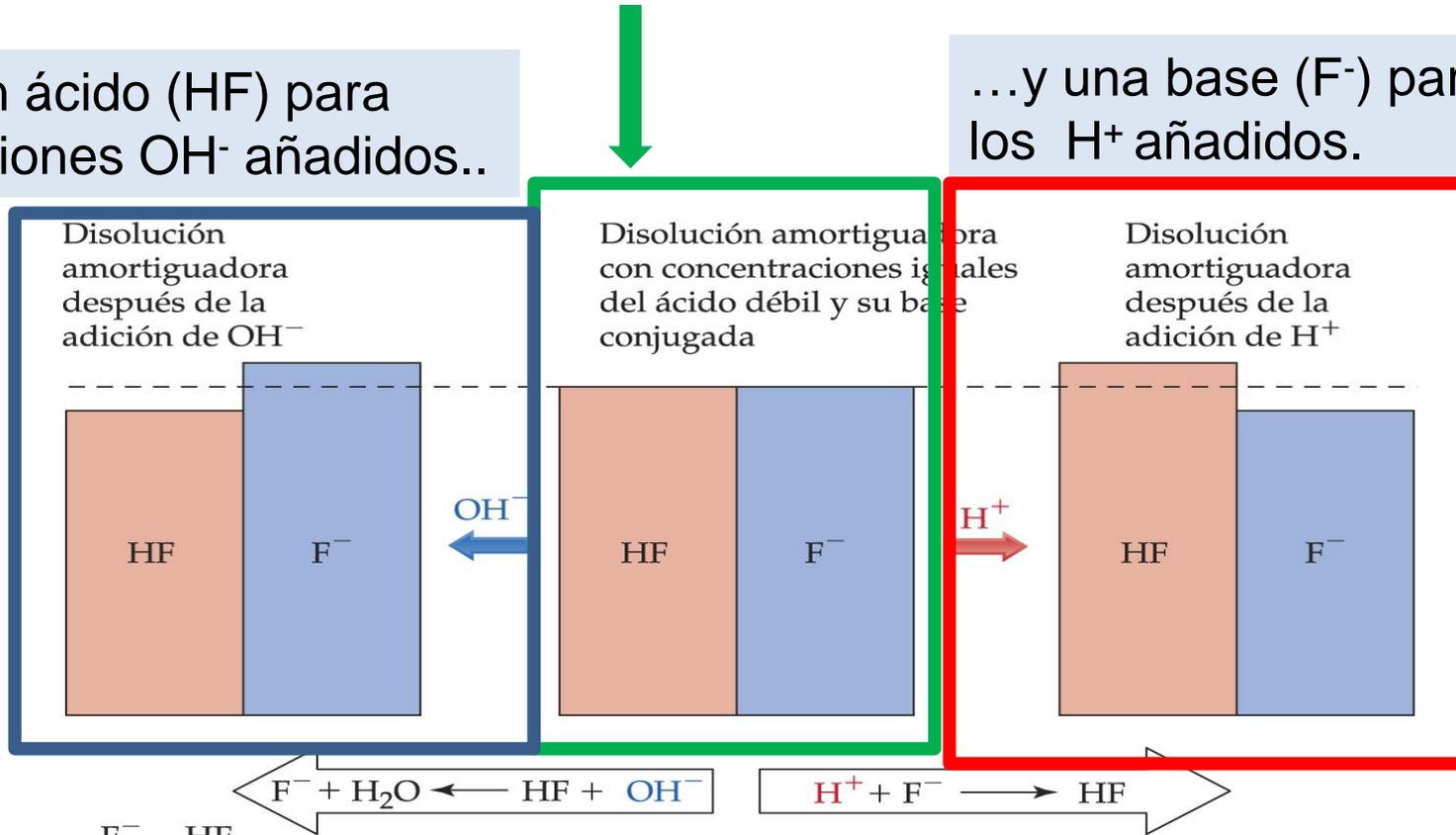
$$\text{Ej 2: } \text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 \quad pH \approx pK_a(\text{NH}_4^+) = -\log(10^{-14} / 1.8 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{9.25}$$

### ¿Cómo funciona una Reguladora?

Por ejemplo, una disolución de  $\text{HF}/\text{F}^-$  resiste los cambios de pH porque:

contiene un ácido (HF) para neutralizar iones  $\text{OH}^-$  añadidos..

...y una base ( $\text{F}^-$ ) para neutralizar los  $\text{H}^+$  añadidos.



## Disoluciones reguladoras

**Ejemplo:** ¿Cuál de los siguientes pares ácido/base no funcionará como disolución reguladora?:

**a)**  $\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$ ;    **b)**  $\text{HCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;    **c)**  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ;    **d)**  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

**Solución:** el a) es un par ácido fuerte/base conjugada. El  $\text{ClO}_4^-$  no puede neutralizar los  $\text{H}^+$  añadidos.

**Problema:** Se desea preparar una disolución reguladora de  $\text{pH} = 5,00$  y en el laboratorio se dispone de los siguientes reactivos:

$\text{HNO}_2$  ( $K_a=4,5 \times 10^{-4}$ ),     $\text{HCH}_3\text{COO}$  ( $K_a=1,8 \times 10^{-5}$ ),     $\text{NH}_3$  ( $K_b=1,8 \times 10^{-5}$ ),     $\text{KNO}_2$  y  $\text{KCH}_3\text{COO}$ .

Elegir, de forma razonada, los reactivos adecuados.

**Solución:** con  $\text{HAc}/\text{Ac}^-$  conseguiremos prepararla fácilmente, porque  $\text{p}K_a = 4.74$  está cerca de 5. Para ello hay que ajustar la proporción  $[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$  en la ecuación de Henderson-Hasselbalch para obtener  $\text{pH} = 5$  exactamente.

## Disoluciones reguladoras

### Problema: Cálculos detallados en reguladoras.

Calcular

**(a)** el pH de una disolución que contiene ácido nitroso 0,085 M ( $K_a=4,5 \times 10^{-4}$ ) y nitrito de potasio 0,10 M. **Solución:** 3,42

**(b)** Si a 100,0 mL de la disolución anterior le añadimos 500,0 mL de agua destilada, ¿cuál será el pH de esta nueva disolución? **Solución:** 3,42

**(c)** Si a 100,0 mL de la disolución anterior le añadimos 100,0 mL de HCl 0,020 M, ¿cuál será el pH de esta nueva disolución? **Solución:** 3,23

**(d)** Si a 100,0 mL de la disolución anterior le añadimos 100,0 mL de NaOH 0,020 M, ¿cuál será el pH de esta nueva disolución? **Solución:** 3,61

## Equilibrio de solubilidad-precipitación

### Solubilidad ( $s$ ) y constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ )

El **equilibrio de solubilidad o equilibrio de precipitación** es el *equilibrio que existe entre una sal sólida y sus iones disueltos en una **disolución saturada***.

Por definición, la **concentración de sal disuelta en la situación de saturación** se denomina **solubilidad,  $s$** .

Las sales se califican (convenio) como Ver [Reglas de Solubilidad](#)  
**solubles** si  $s > 0.1$  mol/L  
**insolubles** si  $s < 0.01$  mol/L.

Se denomina **producto de solubilidad** de una sal,  $K_{ps}$ , a la *constante de equilibrio de un sólido iónico en equilibrio con sus iones disueltos, a una  $T^a$  dada*.

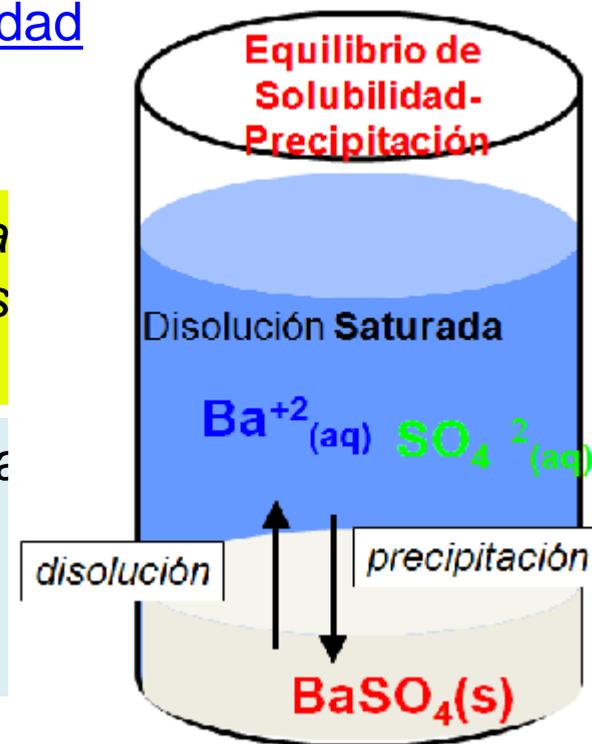
$K_{ps}$  y  $s$  están relacionadas. Si tomamos como ejemplo una disolución acuosa saturada de  $\text{BaSO}_4$ :



$s$

$s$

$$K_{ps} = s \cdot s = s^2 = 1.1 \cdot 10^{-10}$$

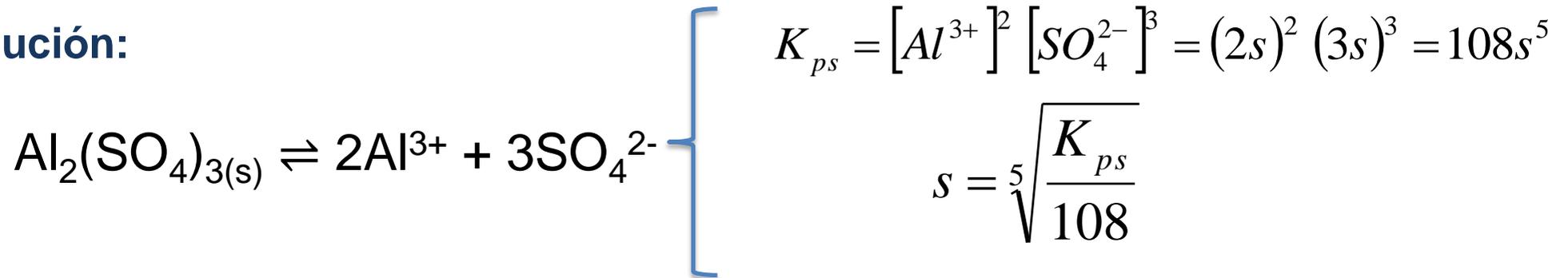


## Equilibrio de solubilidad-precipitación

### Solubilidad (s) y constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ )

**Ejemplo.** Encuentra la relación entre la solubilidad y la cte del producto de solubilidad para la sal  $Al_2(SO_4)_3(s)$

**Solución:**



**Ejemplo.** A  $25^\circ C$ , se prepara una disolución saturada de hidróxido de magnesio y al medir el pH la lectura es 10,17. Calcular su  $K_{ps}$ .

**Solución:**

Como  $pH = 10.17$ , será  $pOH = 14 - 10.17 = 3.83 \rightarrow [OH^-] = 1.48 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

Para  $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(ac)} + 2 OH^-_{(ac)} \rightarrow$

$$K_{ps} = (s)(2s)^2 = 4s^3 = 4 (1.48 \cdot 10^{-4})^3 \\ = 1.30 \cdot 10^{-11}$$

### *Equilibrio de solubilidad-precipitación*

#### Solubilidad ( $s$ ) y constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ )

**Problema.** A  $25^{\circ}\text{C}$ , el producto de solubilidad del yoduro de plomo,  $\text{PbI}_2$ , es  $7.1 \times 10^{-9}$ . Calcular su solubilidad en mol/L.

**Solución:**  $1.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L

## Equilibrio de solubilidad-precipitación

### Predicción de precipitación

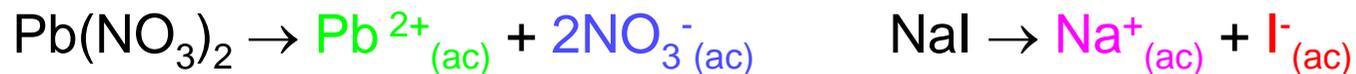
Cuando se mezclan dos disoluciones que contienen iones que pueden formar un producto insoluble, se calculará el **cociente de reacción  $Q_{ps}$**  y

Si  $Q_{ps} < K_{ps}$   $\longrightarrow$  Disolución sin precipitado

Si  $Q_{ps} \geq K_{ps}$   $\longrightarrow$  Disolución saturada (se forma precipitado)

**Ejemplo.** Se formará precipitado de  $PbI_2$  ( $K_{ps} = 7.1 \times 10^{-9}$ ) al mezclar volúmenes de disolución  $2 \cdot 10^{-2}$  M de  $Pb(NO_3)_2$  y disolución  $2 \cdot 10^{-2}$  M de NaI.

**Solución:** las sales solubles generan 4 tipos de iones al mezclarlas



Pero la pareja  $Pb^{2+}$  y  $I^{-}_{(ac)}$  es susceptible de dar el equilibrio  $PbI_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(ac)} + 2 I^{-}_{(ac)}$

$$\begin{aligned} \text{Al calcular } Q_{PS} &= [Pb^{+2}][I^{-}]^2 = \left(\frac{V \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{2V}\right) \left(\frac{V \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{2V}\right)^2 \\ &= 10^{-6} \quad \longrightarrow \quad Q_{ps} \geq K_{ps} = 7.1 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

$\longrightarrow$  se forma precipitado de  $PbI_2$



### **Equilibrio de solubilidad-precipitación**

#### Predicción de precipitación

**Problema.** ¿Se puede formar un precipitado de cloruro de plata ( $K_{ps}=1,6 \times 10^{-10}$ ) cuando se mezclan 200,0 mL de nitrato de plata  $1,0 \times 10^{-4}$  M y 900,0 mL de cloruro potásico  $1,0 \times 10^{-6}$  M?

**Solución:** No

**Problema.** ¿Se puede formar un precipitado de cromato de plata ( $K_{ps}=4,5 \times 10^{-12}$ ) cuando se mezclan 100,0 mL de nitrato de plata  $3,0 \times 10^{-3}$  M y 200,0 mL de cromato potásico  $5,0 \times 10^{-2}$  M?

**Solución:** Sí

**Problema.** La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en agua de mar suele ser 0,01 M. ¿Se producirá la precipitación cuantitativa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en una muestra de agua de mar en la que el pH se mantiene en 12,60?. Por regla general, se admite que la precipitación de un soluto es total (cuantitativa) cuando queda en disolución **menos del 0,1%** de su concentración inicial.

**Solución:** No

### *Equilibrio de solubilidad-precipitación*

#### Factores que afectan a la solubilidad

Recordemos que la **solubilidad** de una sustancia **se incrementa** al **aumentar la temperatura** o la constante dieléctrica del disolvente y al disminuir el tamaño de partícula del sólido que se disuelve.

Es importante considerar otros factores:

- a) La presencia de electrolitos con iones comunes (**efecto del ión común**),
- b) La presencia de electrolitos inertes (**efecto salino**),
- c) El **pH** de la disolución,
- d) La **formación de iones complejos** y
- e) El **comportamiento anfótero** de algunos sólidos.

### *Equilibrio de solubilidad-precipitación*

#### Efecto del ión común

Supongamos que a una disolución saturada de  $\text{PbI}_2$  le añadimos  $\text{KI}$ :



De acuerdo con el **principio de Le Châtelier**, al aumentar la concentración de  $\text{I}^-$  en disolución, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, produciéndose más precipitado. La solubilidad del  $\text{PbI}_2$  se reduce.

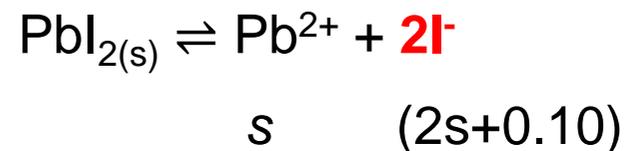
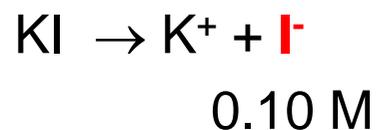
*La solubilidad de un compuesto iónico poco soluble disminuye en presencia de un segundo soluto que proporcione un ión común.*

## Equilibrio de solubilidad-precipitación

### Efecto del ión común

**Problema.** A 25°C, el producto de solubilidad del yoduro de plomo,  $\text{PbI}_2$ , es  $7.1 \times 10^{-9}$ . Calcular su solubilidad en mol/L en presencia de KI 0.10 M.

**Solución:**



$$K_{\text{PS}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = s(0.10 + 2s)^2 = 7.1 \cdot 10^{-9} \quad \rightarrow \quad \text{Esto es una ecuación cúbica a resolver en ordenador}$$



**Alternativa:** intentar la **aproximación**  $0.10 + 2s \approx 0.10$



$s = 7.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  ( que es mucho menor que 0.10, lo que confirma la aproximación)

Notar también que la  $s$  en presencia de ion común es mucho menor que en su ausencia ( $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ )

### *Equilibrio de solubilidad-precipitación*

#### Efecto del ión común

**Problema.** Calcular la solubilidad molar del fluoruro de magnesio ( $K_{ps} = 6,4 \times 10^{-9}$ ):

(a) en agua pura y

(b) en una disolución acuosa de fluoruro sódico 0,10 M.

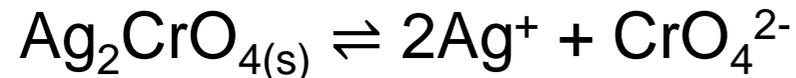
**Solución:** (a)  $1,2 \times 10^{-3}$  M ; (b)  $6,4 \times 10^{-7}$  M

### ***Equilibrio de solubilidad-precipitación***

#### **Efecto salino**

Cuando el electrolito añadido no tiene ningún ión en común con el sólido, el efecto es contrario al caso anterior, aunque no tan acusado.

Supongamos que a una disolución saturada de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  le añadimos  $\text{KNO}_3$ :



Al aumentar la concentración iónica total de la disolución, las atracciones entre iones son más importantes y las concentraciones efectivas de los iones del sólido menores, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha y ***la solubilidad aumenta.***

## Equilibrio de solubilidad-precipitación

### Efecto del pH

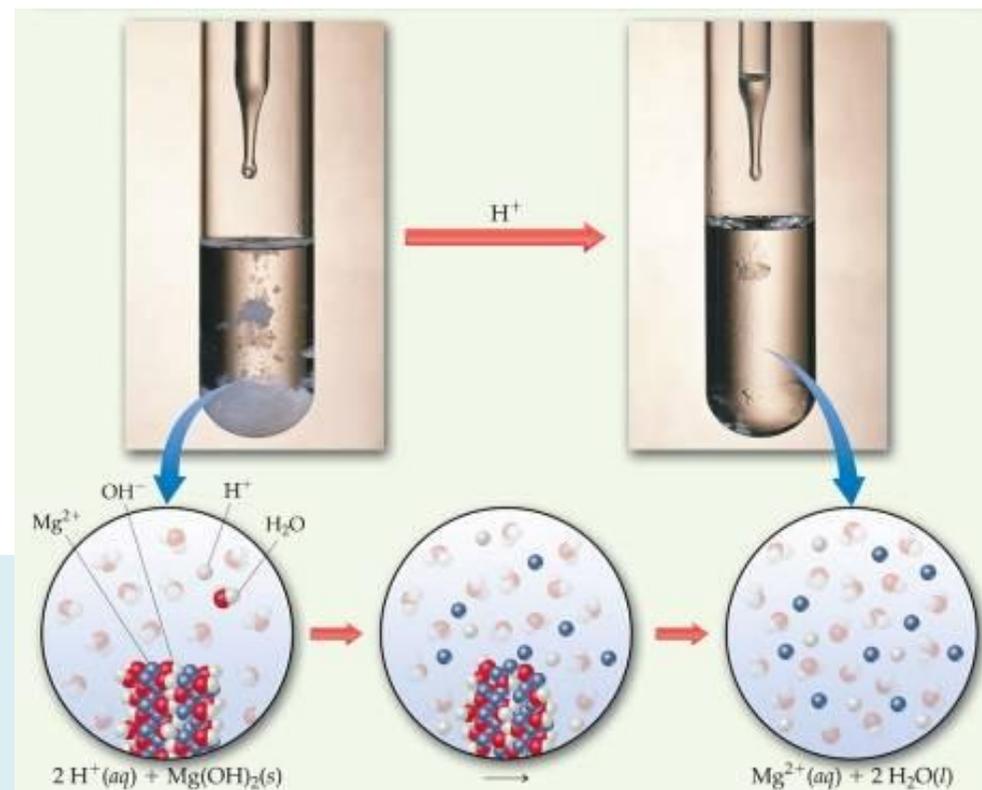
El pH de una disolución puede afectar en gran medida a la solubilidad de una sal. Esto es especialmente acusado cuando el anión de la sal es **el propio OH<sup>-</sup>** o **la base conjugada de un ácido débil**.

**Ejemplo:** el Mg(OH)<sub>2</sub> es muy insoluble, y en suspensión acuosa es un antiácido conocido como leche de magnesia.

Al entrar en contacto con el medio ácido del estómago se disuelve para formar agua:



En general, **la solubilidad de las sales ligeramente solubles que contienen aniones básicos aumenta conforme disminuye el pH.**



## *Equilibrio de solubilidad-precipitación*

### Efecto del pH

**Problema.** ¿Cuáles de las siguientes sales serán sustancialmente más solubles en disoluciones ácidas que en agua pura?:

**a)**  $\text{BaCO}_3$ , **b)**  $\text{AgCl}$ , **c)**  $\text{KNO}_3$ , **d)**  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , **e)**  $\text{ZnS}$ .

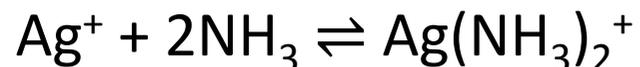
**Solución:** a, d y e

## Equilibrio de solubilidad-precipitación

### Formación de iones complejos

Un **complejo** o **compuesto de coordinación** es *una especie química formada por un ión metálico (átomo central) con orbitales d vacíos y que acepta electrones de otras especies (ligandos) para formar enlaces covalentes coordinados.*

Veamos un ejemplo de la formación de un complejo con su constante de equilibrio:



$\text{Ag}^+$ : átomo central

$\text{NH}_3$ : ligando

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ : complejo

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \times 10^7 \quad (a \ 25^\circ \text{C})$$

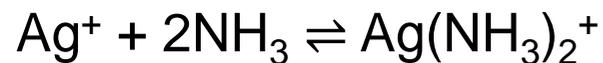
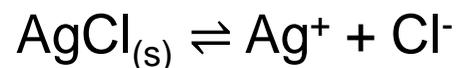
**TABLA 17.1** ■ Constantes de formación de algunos iones complejos de metales en agua a 25 °C

| Ion complejo                             | $K_f$                | Ecuación de equilibrio   |
|--|----------------------|--|
| $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$             | $1.7 \times 10^7$    | $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2 \text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{ac})$                           |
| $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$               | $1 \times 10^{21}$   | $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2 \text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{ac})$                             |
| $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ | $2.9 \times 10^{13}$ | $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{ac})$ |
| $\text{CdBr}_4^{2-}$                     | $5 \times 10^3$      | $\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 4 \text{Br}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(\text{ac})$                                |
| $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$               | $8 \times 10^{29}$   | $\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 4 \text{OH}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{ac})$                          |
| $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$           | $1 \times 10^3$      | $\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 4 \text{SCN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}(\text{ac})$                     |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$          | $5 \times 10^{12}$   | $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 4 \text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{ac})$                     |
| $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$            | $1 \times 10^{25}$   | $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 4 \text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(\text{ac})$                       |
| $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$          | $1.2 \times 10^9$    | $\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 6 \text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{ac})$                     |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$            | $1 \times 10^{35}$   | $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 6 \text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{ac})$                       |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$            | $1 \times 10^{42}$   | $\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 6 \text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{ac})$                       |

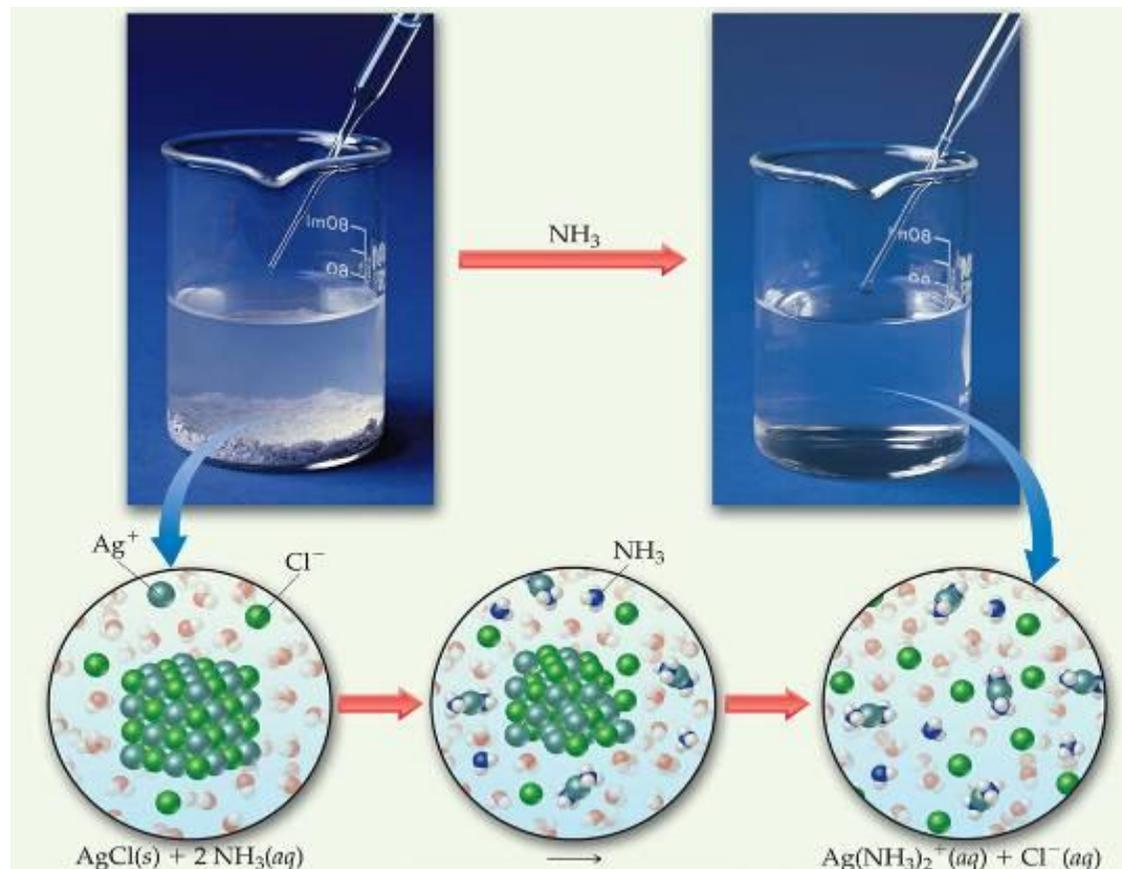
## Equilibrio de solubilidad-precipitación

### Formación de iones complejos

Cuando sobre una disolución saturada de AgCl añadimos NH<sub>3</sub>, se forma el complejo amoniacal de la plata de estequiometría 1:2 .



El equilibrio del AgCl se desplaza hacia la derecha (Le Chatelier) y se disuelve todo el sólido, siempre y cuando la cantidad de amoníaco añadida sea suficiente.



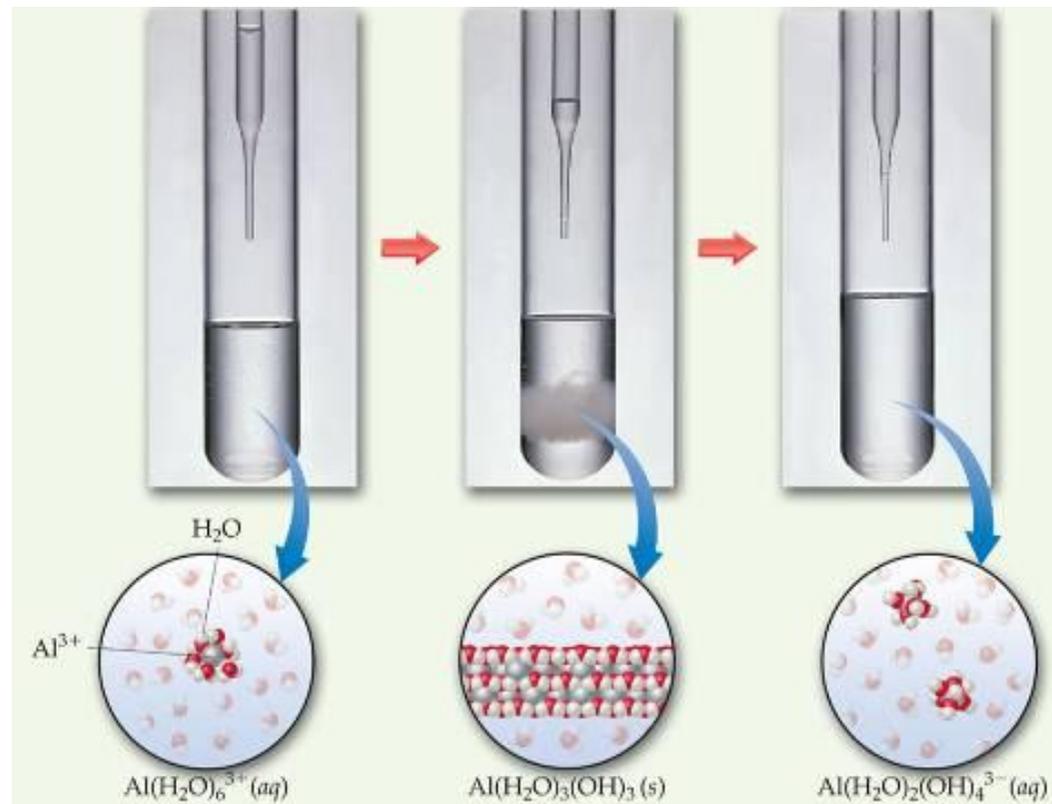
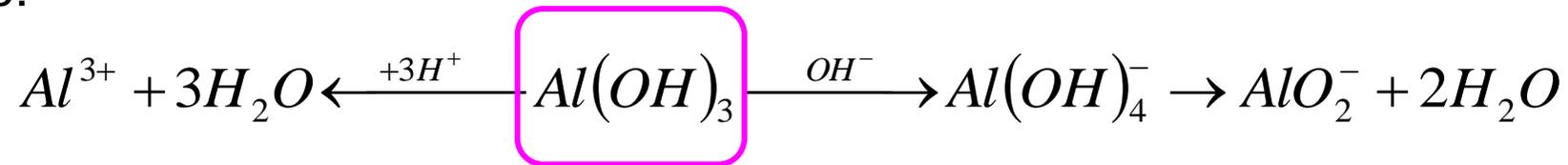
En general, **la solubilidad de una sal aumenta si alguno de sus iones puede formar un complejo estable en disolución**

# Principios de reactividad química

## Equilibrio de solubilidad-precipitación

### Comportamiento anfótero

Recordemos que el término **anfótero** se refiere a la capacidad de una sustancia, generalmente un **óxido** o un **hidróxido**, para disolverse tanto en medio ácido como básico:



### Precipitación fraccionada

La **precipitación fraccionada** consiste en *la separación cuantitativa y secuencial de especies químicas disueltas que forman productos insolubles con un determinado ión, efectuada controlando la adición de la disolución de dicho ión.*

**Ejemplo:** Se quieren separar los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{I}^-$  de una disolución, en la que se encuentra cada uno de ellos en concentración 0,010 M, añadiendo  $\text{AgNO}_3$ .

Necesitamos conocer cuál es el **orden** de precipitación, sabiendo que:



$$[\text{Ag}^+]_{\text{empieza a precipitar AgCl}} = K_{ps} / [\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-10} / 0,010 = 1,6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{empieza a precipitar AgI}} = K_{ps} / [\text{I}^-] = 8,3 \times 10^{-17} / 0,010 = 8,3 \times 10^{-15} \text{ M}$$

1º yoduro  
2º cloruro

La separación será **cuantitativa** si cuando empieza el cloruro ya precipitó *todo* el yoduro:

$$[\text{I}^-] = 0,010 / 1000 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{prec. cuantitativa del AgI}} = 8,3 \times 10^{-17} / 1,0 \times 10^{-5} \text{ M} = 8,3 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$8,3 \times 10^{-12} \text{ M} \ll 1,6 \times 10^{-8} \text{ M}$   
**separación cuantitativa**