

TEMA 1

- Formulación y nomenclatura química.
- Tipos de reacciones químicas. Ajuste de reacciones. Estequiometría. Reactivo limitante. Rendimiento.
- Conceptos fundamentales de la química en disolución. Concentración de las disoluciones.
- Reacciones REDOX. Método ión-electrón de ajuste.
- Acido-base. Escala de pH. Ácidos y bases fuertes y débiles. Reacciones de neutralización y sales. Disoluciones amortiguadoras.



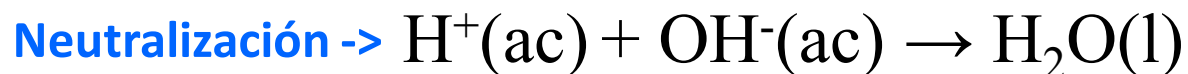
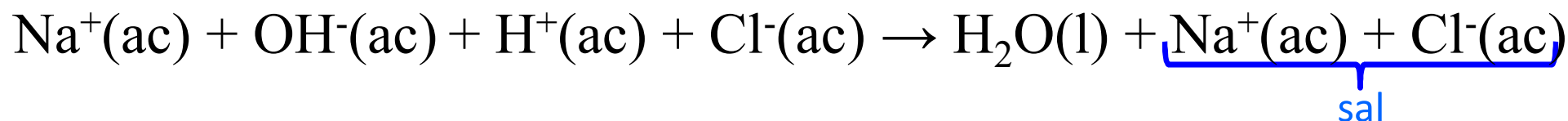
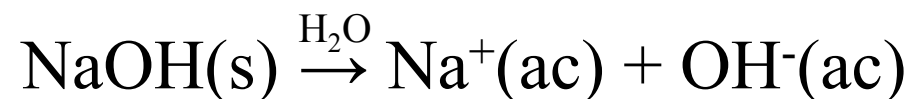
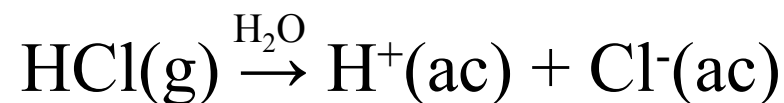
- * Teorías de Arrhenius y Bronsted-Lowry.**
- * La autoionización del agua y la escala de pH.**
- * Ácidos fuertes y bases fuertes.**
- * Ácidos débiles y bases débiles.**
- * Disoluciones reguladoras (tampón, buffer).**
- * Reacciones de neutralización.**



- Latín *acidus*
 - Sabor ácido
- Árabe *al-qali* (cenizas ciertas plantas)
 - Sabor amargo
- **Svante Arrhenius** 1884, teoría ácido-base.



Teoría de Arrhenius



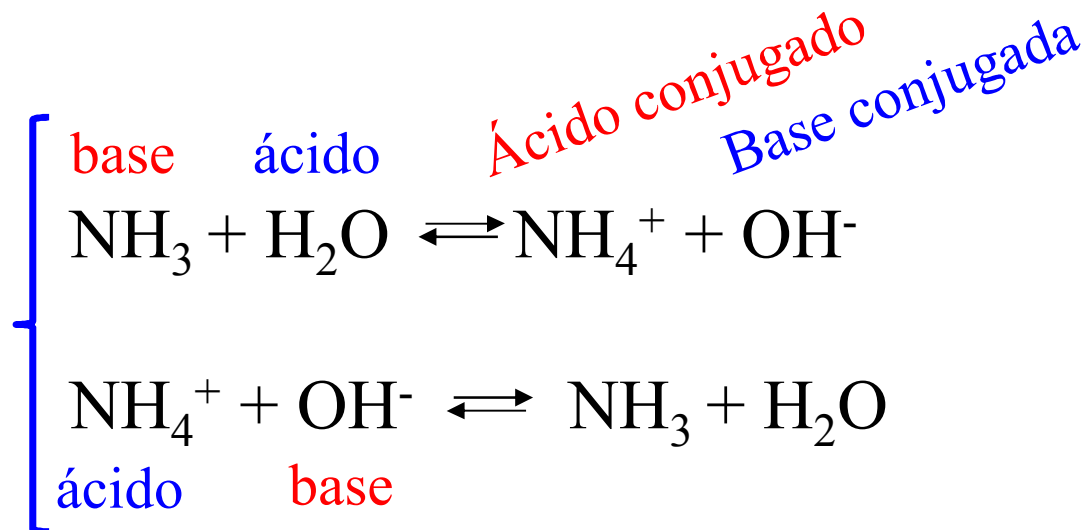
Fallo: bases sin OH⁻ como el amoniaco.



Teoría de Brønsted-Lowry

- **ácido**: cualquier sustancia que genera protones.
- **base**: cualquier sustancia que acepta protones.

Concepto de
ácido/base conjugada



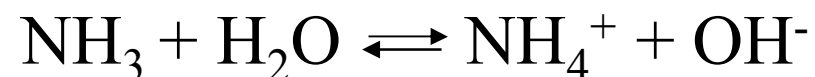
Par ácido/base conjugado: $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

- **Anfóteras**: se comportan como ácido y base.



Constante de ionización básica

base 1 ácido 2 ácido 1 base 2

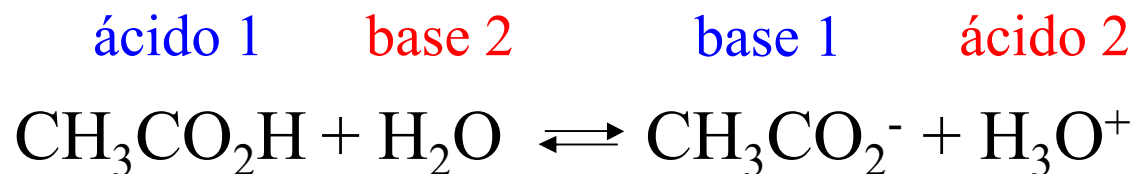


$$K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_b = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$



Constante de ionización ácida



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

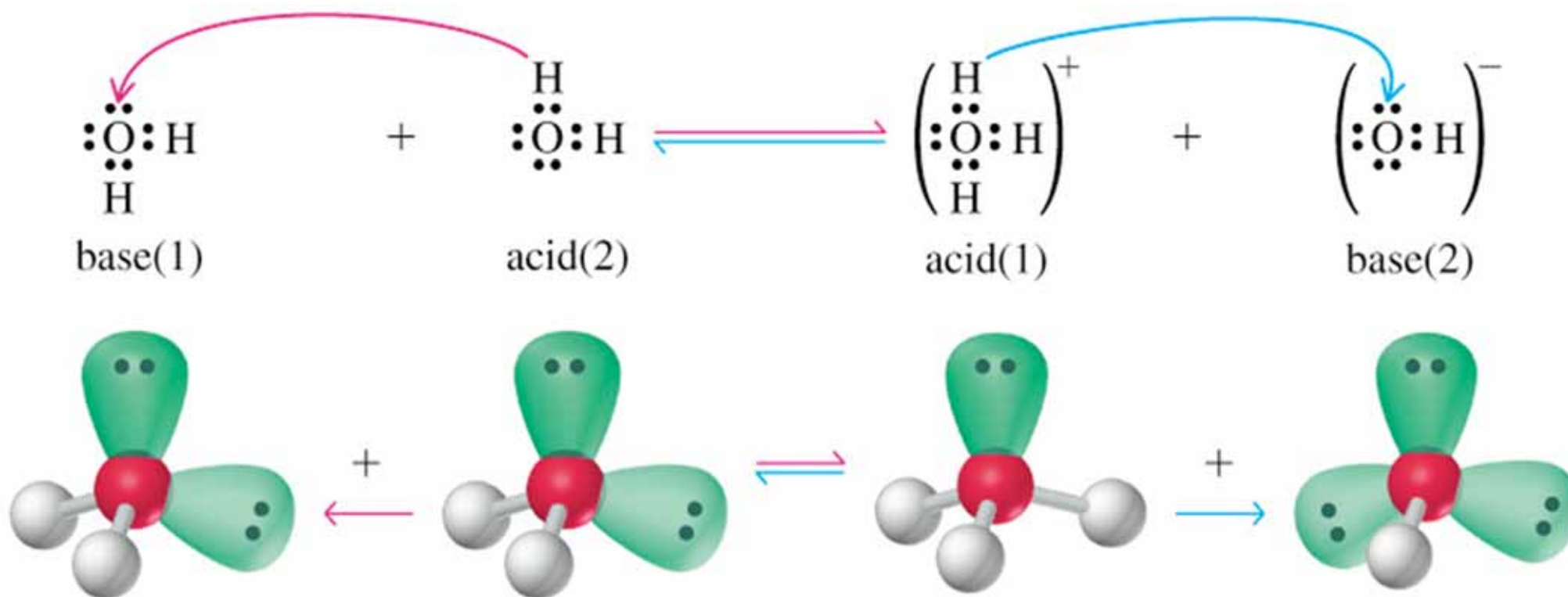


Fuerza relativa de algunos ácidos/bases de Brønsted-Lowry

	Perchloric acid	HClO_4	Perchlorate ion	ClO_4^-	
	Hydroiodic acid	HI	Iodide ion	I^-	
	Hydrobromic acid	HBr	Bromide ion	Br^-	
	Hydrochloric acid	HCl	Chloride ion	Cl^-	
	Sulfuric acid	H_2SO_4	Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	
	Nitric acid	HNO_3	Nitrate ion	NO_3^-	
	Hydronium ion ^a	H_3O^+	Water ^a	H_2O	
	Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	Sulfate ion	SO_4^{2-}	
	Nitrous acid	HNO_2	Nitrite ion	NO_2^-	
	Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetate ion	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	
	Carbonic acid	H_2CO_3	Hydrogen carbonate ion	HCO_3^-	
	Ammonium ion	NH_4^+	Ammonia	NH_3	
	Hydrogen carbonate ion	HCO_3^-	Carbonate ion	CO_3^{2-}	
	Water	H_2O	Hydroxide ion	OH^-	
	Methanol	CH_3OH	Methoxide ion	CH_3O^-	
	Ammonia	NH_3	Amide ion	NH_2^-	



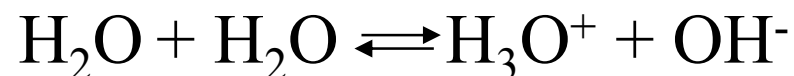
Constante de auto-ionización del agua



Par ácido/base conjugado: $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

Constante de auto-ionización del agua

base 1 ácido 2 ácido 1 base 2



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

$$K_w = K_c[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

↑
producto iónico del agua o
constante del producto iónico del agua



pH, pOH y escala de pH

- **pH** fue definido en 1909 como *el negativo del logaritmo de $[H^+]$* .

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

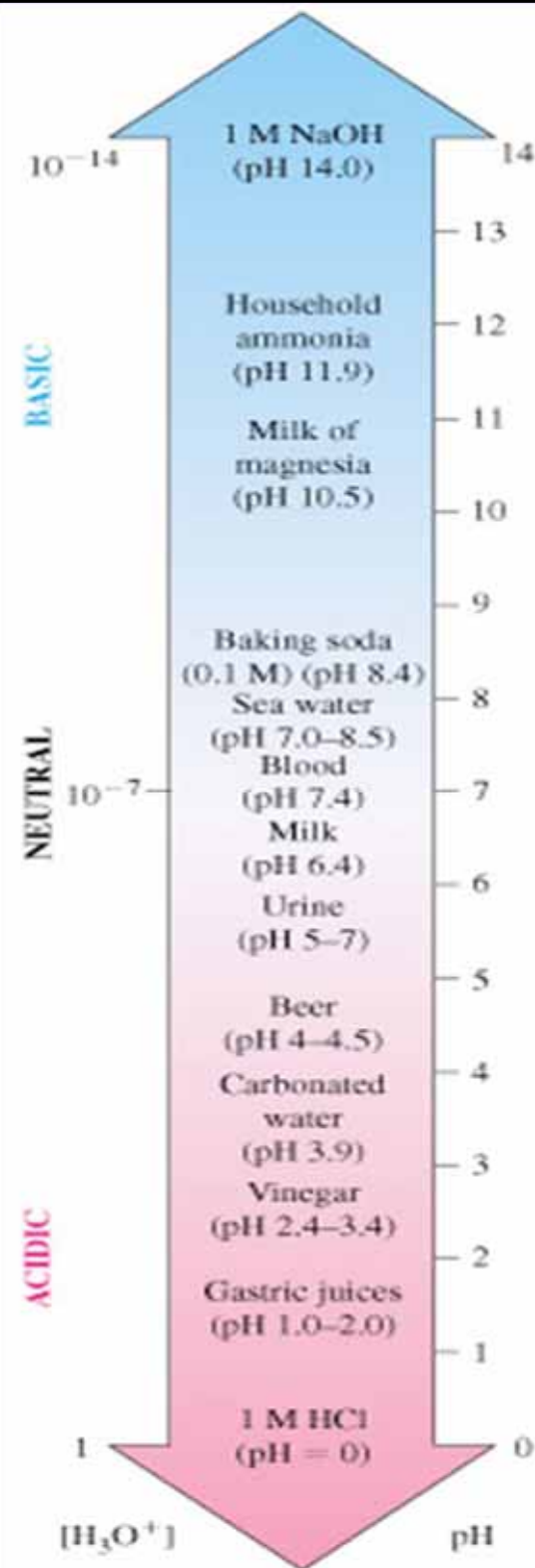
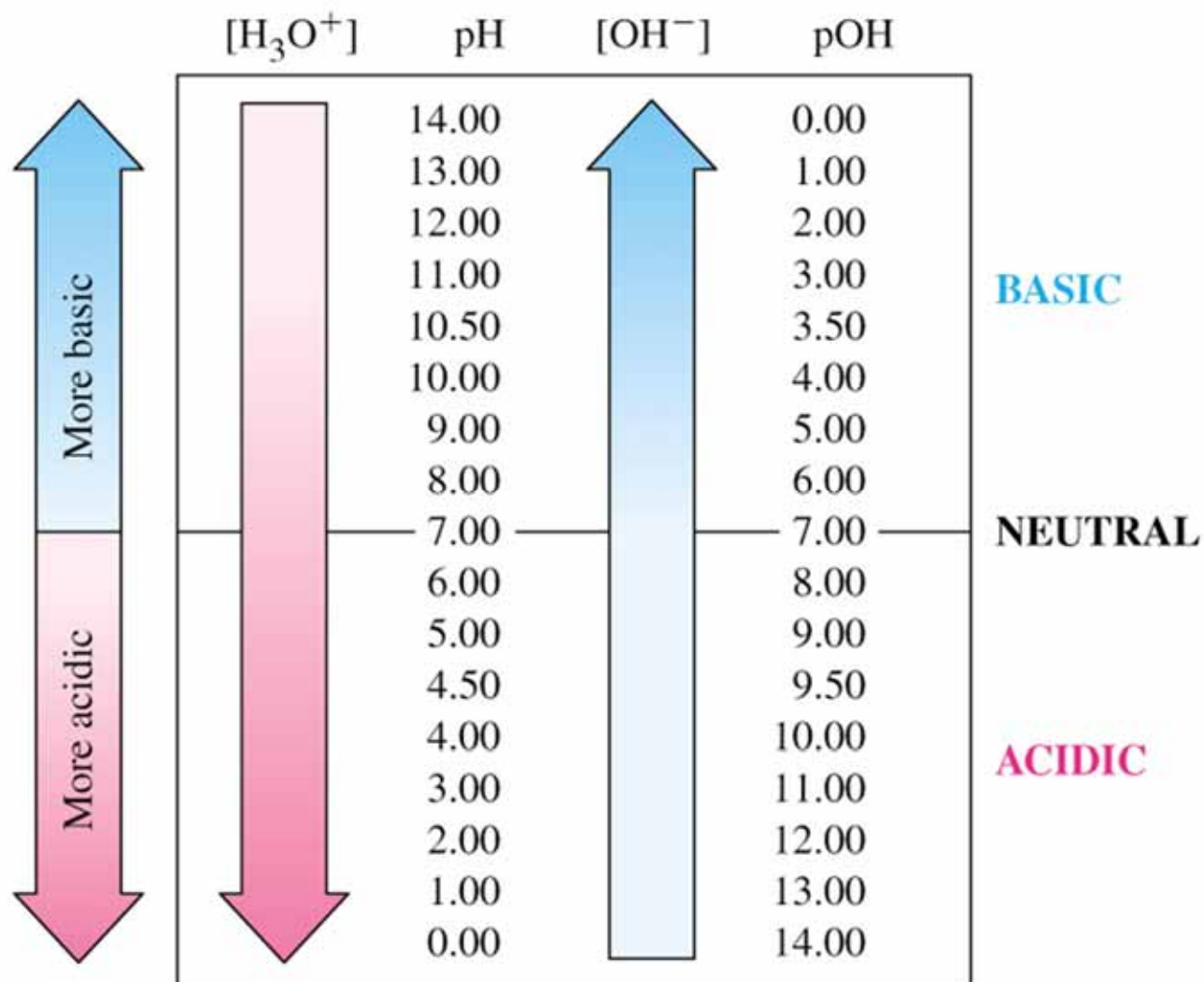
$$-\log K_w = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = -\log(1.0 \times 10^{-14})$$

$$pK_w = pH + pOH = -(-14)$$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

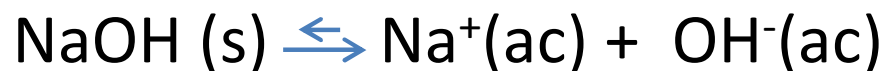
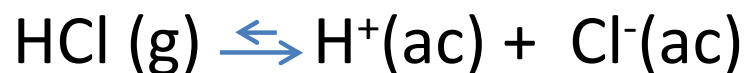


Escalas de pH y pOH



Ácidos y bases fuertes

Las disoluciones de los mismos producen una ionización total:



Introduction to
Aqueous Acids

Introduction to
Aqueous Bases

The Common Strong Acids and Strong Bases

Acids

HCl
HBr
HI
HClO₄
HNO₃
H₂SO₄^a

Bases

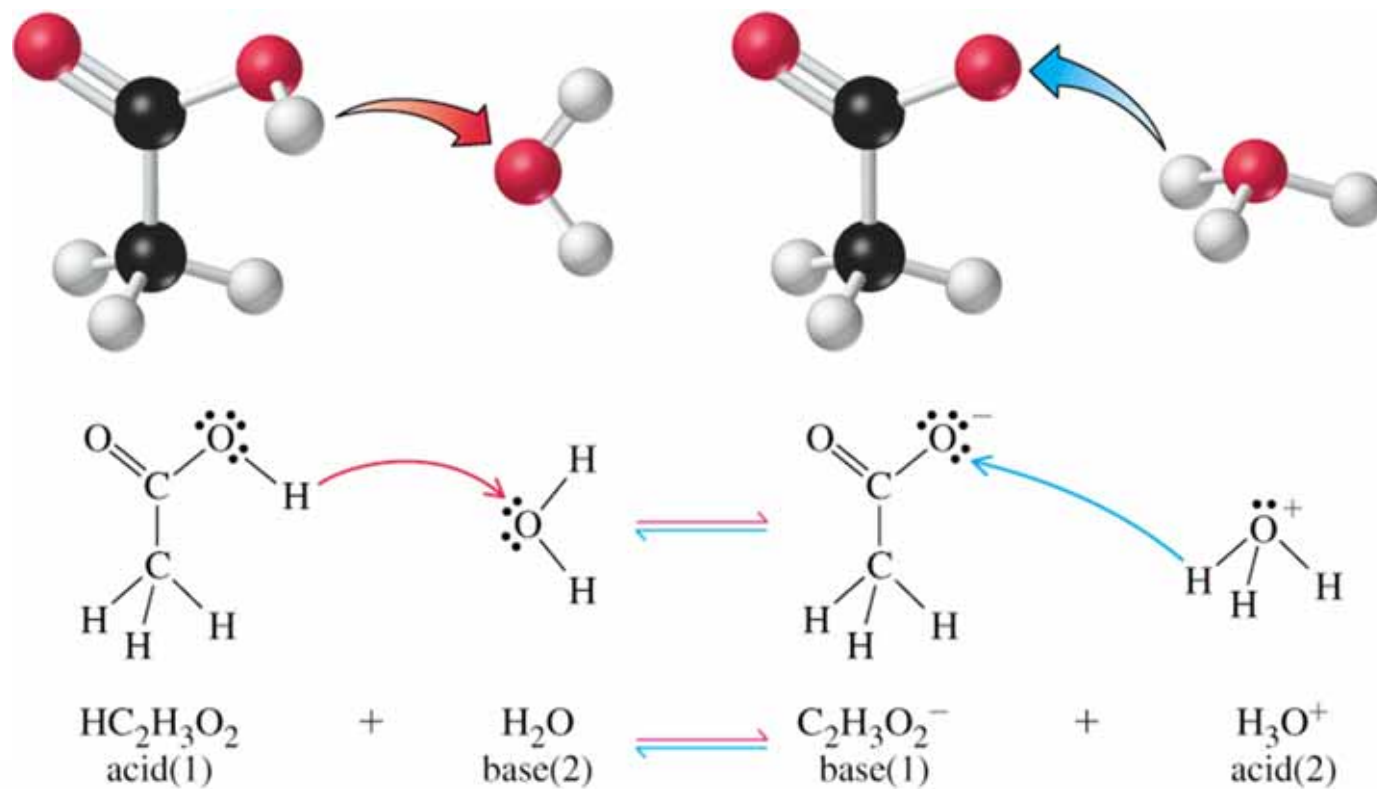
LiOH
NaOH
KOH
RbOH
CsOH
Mg(OH)₂
Ca(OH)₂
Sr(OH)₂
Ba(OH)₂

^aH₂SO₄ ionizes in two distinct steps. It is a strong acid only in its first ionization (see page 687).



Ácidos y bases débiles

Ácido Acético o etanoico



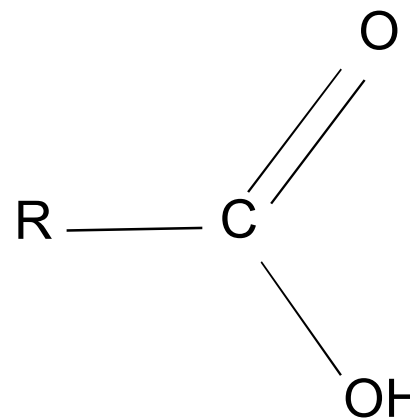
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ o CH_3COOH

Acetato o etanoato

Ácidos y bases débiles

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

lactic acid $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ glycine $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 

Constantes de Ionización de Ácidos y Bases Débiles

Ionization Equilibrium			Ionization Constant K	pK
Acid			$K_a =$	$pK_a =$
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$		1.6×10^{-1}	0.80
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$		1.1×10^{-2}	1.96
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$		1.4×10^{-3}	2.85
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$		7.2×10^{-4}	3.14
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$		6.6×10^{-4}	3.18
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$		1.8×10^{-4}	3.74
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$		6.3×10^{-5}	4.20
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$		1.9×10^{-5}	4.72
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$		1.8×10^{-5}	4.74
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$		2.9×10^{-8}	7.54
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$		6.2×10^{-10}	9.21
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$		1.0×10^{-10}	10.00
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$		1.8×10^{-12}	11.74
Base			$K_b =$	$pK_b =$
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$		6.9×10^{-4}	3.16
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$		4.3×10^{-4}	3.37
Ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		1.8×10^{-5}	4.74
Hydroxylamine	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$		9.1×10^{-9}	8.04
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$		1.5×10^{-9}	8.82
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$		7.4×10^{-10}	9.13

Acid strength

Base strength

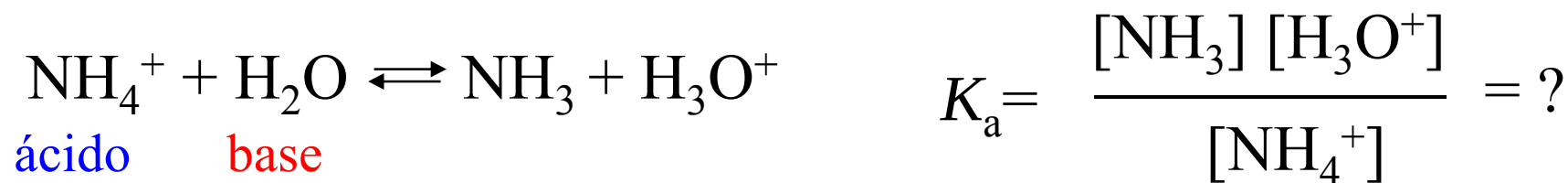
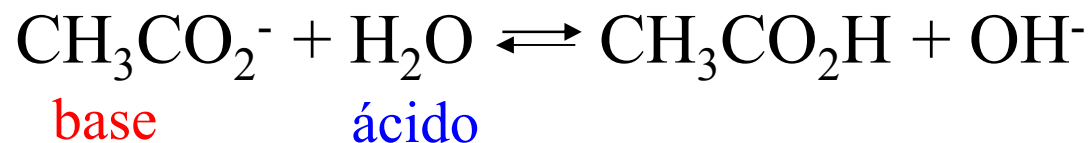


Ejemplos

- *pH de una disolución 0,1M de HCl.*
- *pH de una disolución 0,1M de NaOH.*
- *pH de una disolución 0,1M de $\text{Al}(\text{OH})_3$.*
- *pH de una disolución 0,1M de CH_3COOH .*



Los iones como Ácidos y Bases

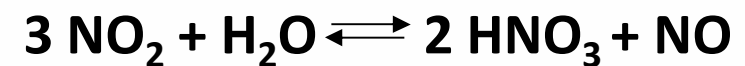
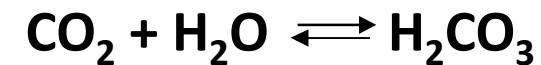
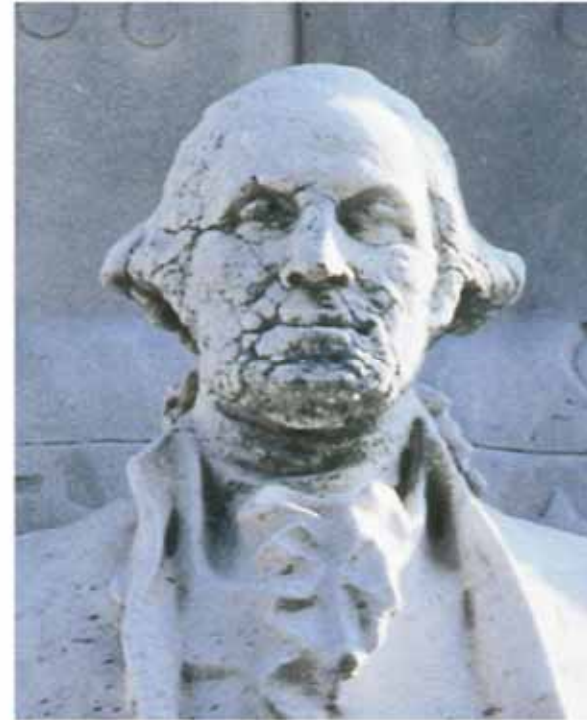
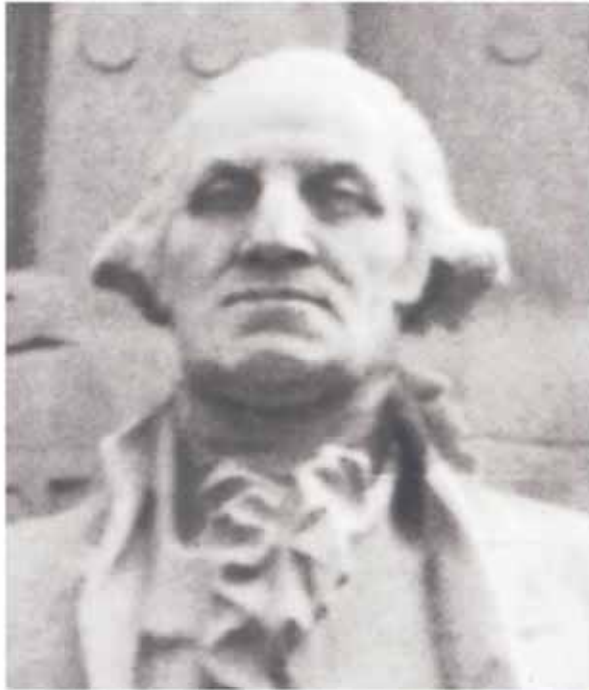


$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

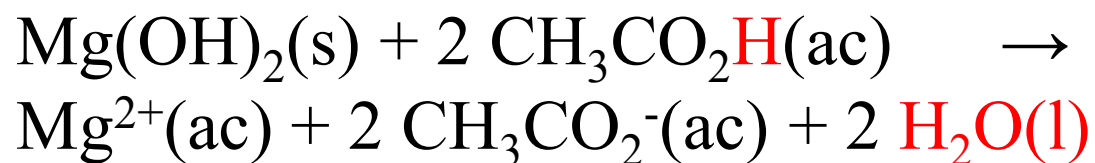
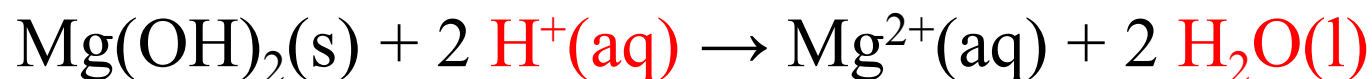
$$K_a K_b = K_w \quad pK_w = pK_a + pK_b$$



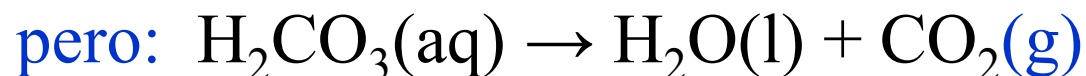
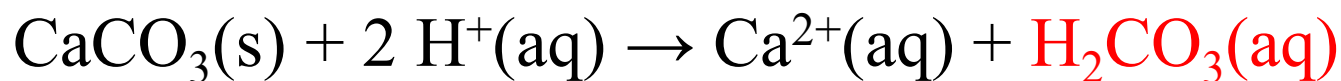
Lluvia ácida



Otras reacciones ácido-base

• **Milk of magnesia**

Dissolution of
 Mg(OH)_2 by Acid

• **Mármol**

Disoluciones reguladoras de pH / tampón / buffer / amortiguadoras

- Un sistema de 2 componentes que cambia ligeramente de pH cuando se le adiciona cantidades moderadas de un ácido o una base.
 - Los dos componentes no deben neutralizarse entre si, deben neutralizar bases y ácidos fuertes.
- Un ácido débil y su base conjugada. $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$
- Una base débil y su ácido conjugado. $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$



Disolución Buffer

- Considerar $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ en una disolución:

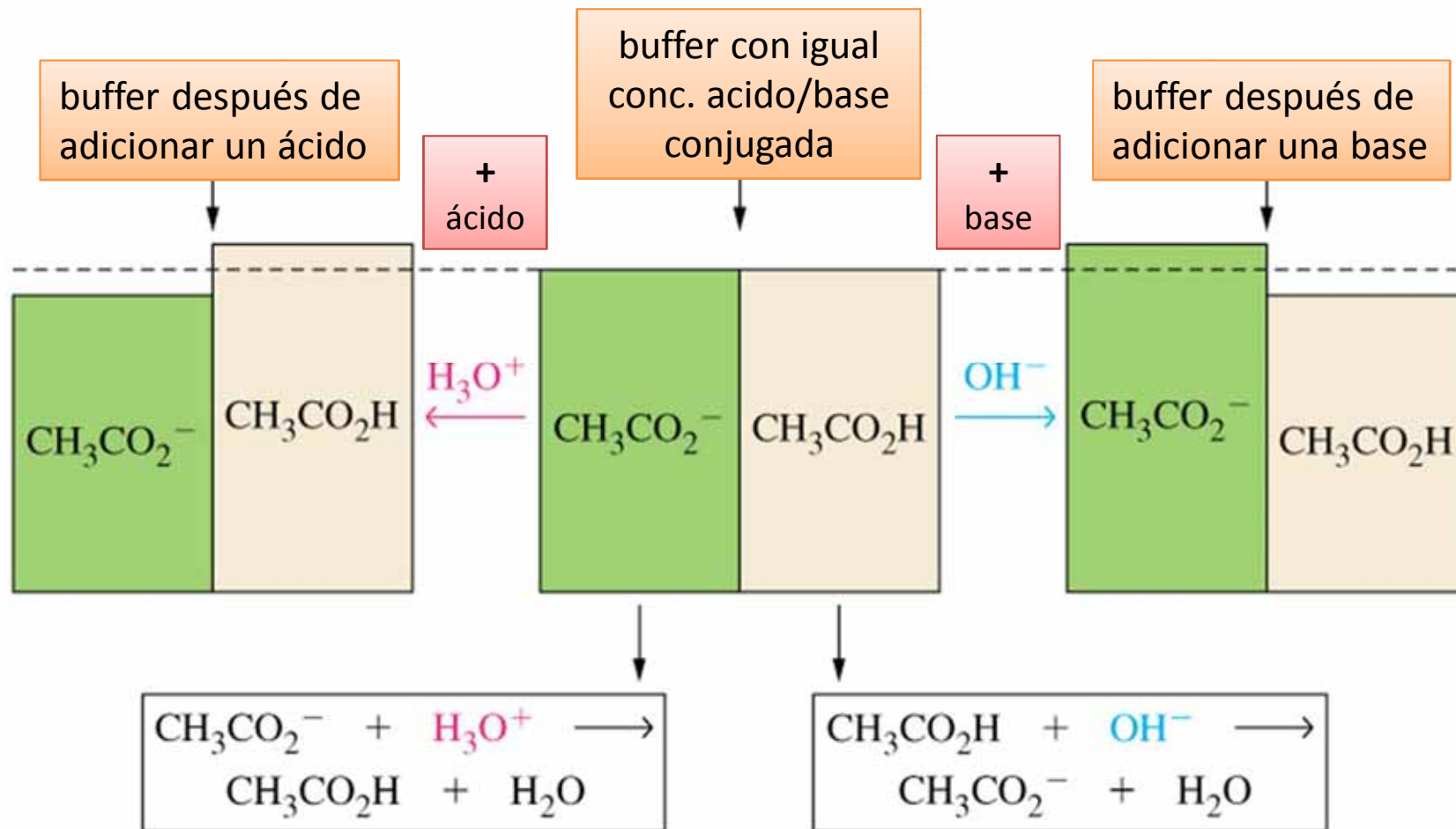
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$



Como funciona un Buffer

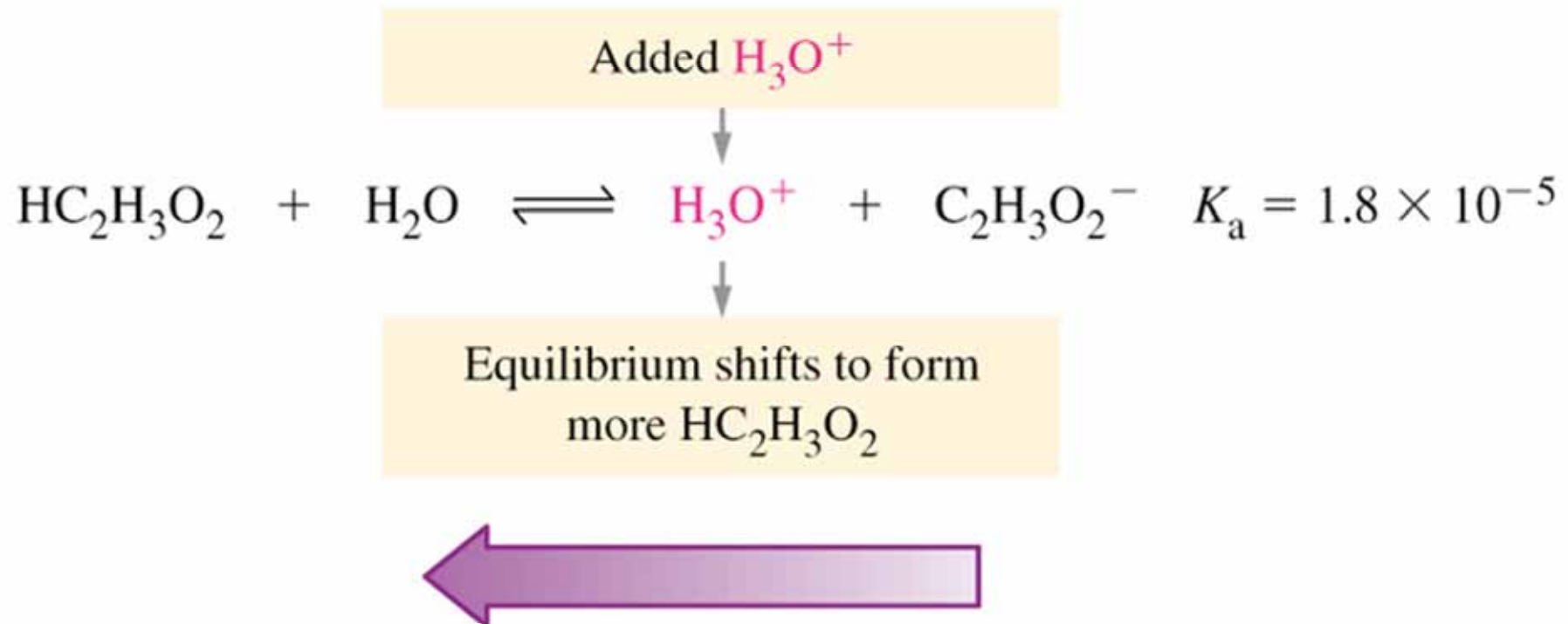


El efecto del ion-común en los equilibrios ácido-base

Se denomina así al efecto que se produce en un equilibrio cuando se adiciona una segunda sustancia que puede proveer iones que participan en el equilibrio ácido-base.

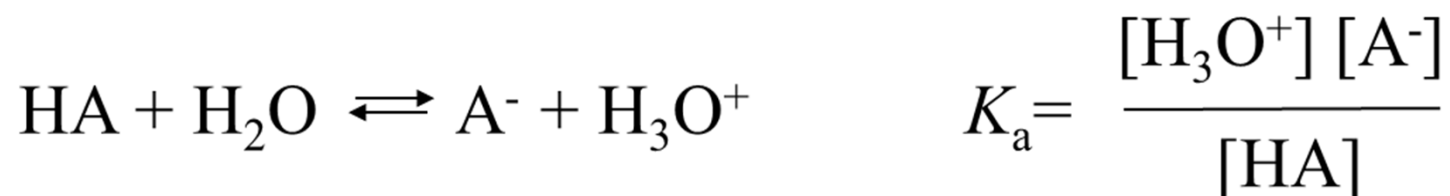
Supresión de la ionización de ácido débil

When a strong acid supplies the common ion H_3O^+ ,
the equilibrium shifts to form more $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.



The Henderson-Hasselbalch Equation

- Una variación de la expresión de la constante de ionización.
- Considerar un hipotético ácido débil, **HA**, y su sal **NaA**:



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



Henderson-Hasselbalch Equation

$$\left. \begin{aligned} -\log K_a &= -\log[H_3O^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ pK_a &= pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ pH &= pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \end{aligned} \right\}$$

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

Solamente útil cuando se pueden usar las concentraciones iniciales de ácido y de la sal, limitando así la validez de la ecuación:

$$0.1 < \frac{[A^-]}{[HA]} < 10$$

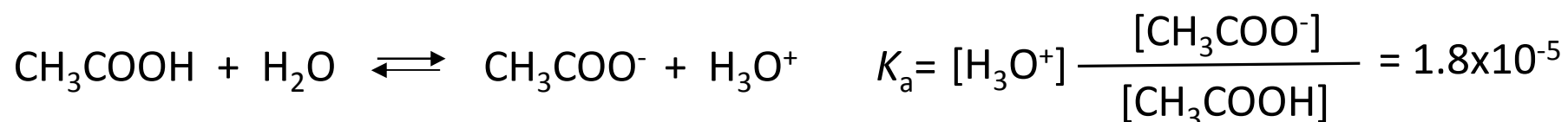
$$[A^-] > 10K_a \text{ y } [HA] > 10K_a$$



Ejemplo

Preparación de una disolución Buffer de un valor determinado de pH.

¿ Que masa de acetato sódico debe disolverse en 0,300 L de 0,25 M ácido acético para producir una disolución buffer de pH = 5,09? (asumir que el volumen será constante, es decir 0,300 L)



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

$$5,09 = 4,74 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{0,25} \longrightarrow 0.56 \text{ M} \longrightarrow 13,8 \text{ g}$$

$$\text{PM} (\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ g/mol}$$



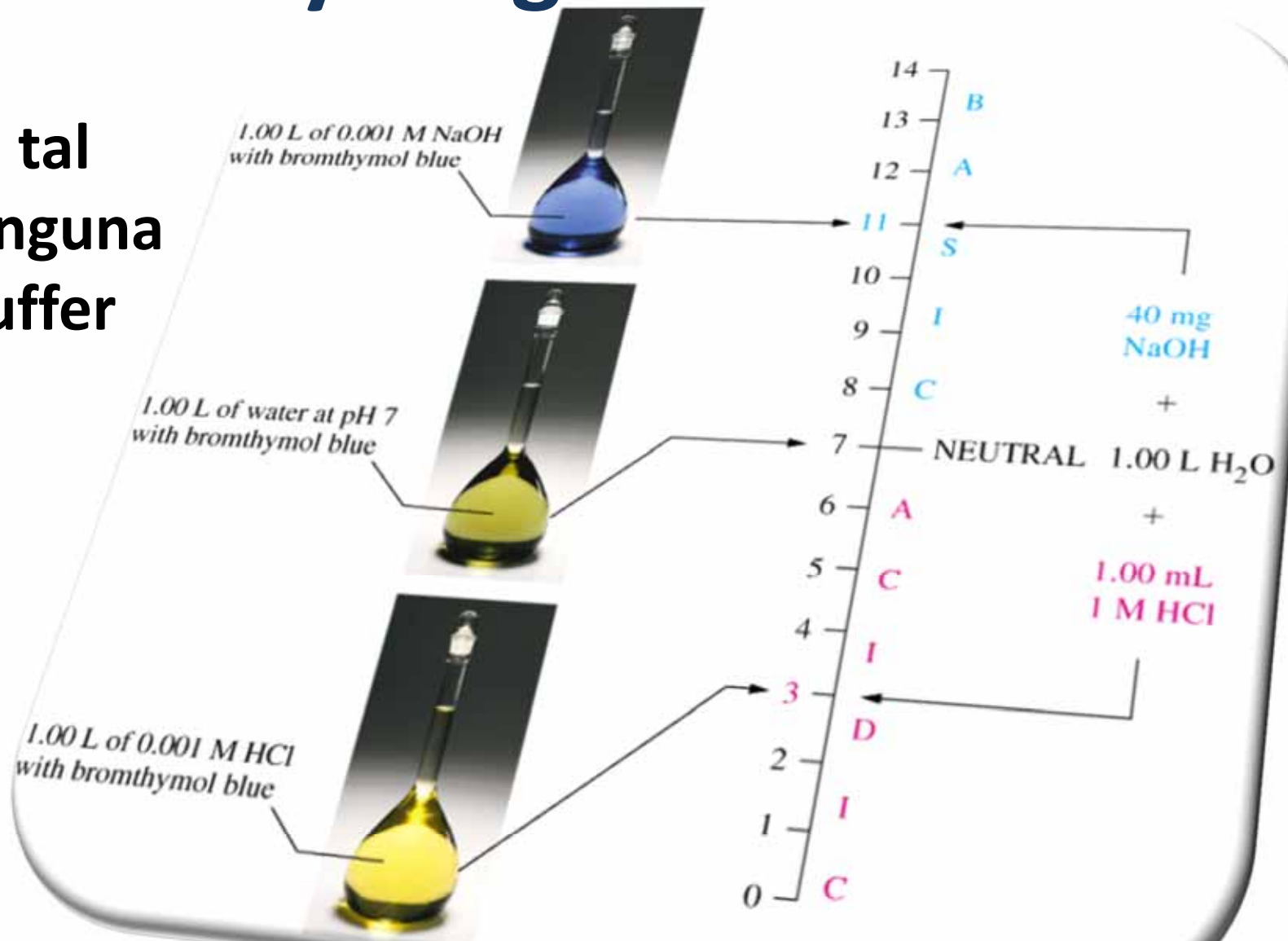
Capacidad y rango del buffer

- Es la cantidad de ácido y base que un buffer puede neutralizar antes de que el pH cambie apreciablemente.
 - Máxima capacidad buffer cuando $[HA] = [A^-]$.
- Rango del buffer es el rango de pH en el que el buffer neutraliza con efectividad los ácidos y bases que se adicionen.
 - 2 unidades de pH alrededor del pK_a



Capacidad y rango del buffer

El agua como tal
no tendría ninguna
capacidad buffer



Buffers en la sangre



$$K_{a1} = 4.4 \cdot 10^{-7} \quad \text{p}K_{a1} = 6.4$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{pH} = 7.4 = 6.4 + 1.0$$



Buffers en la sangre

- relación 10/1 parece demasiado para el rango típico de un buffer pero...
 - La necesidad de neutralizar el exceso de ácido láctico es generalmente mayor que la necesidad de neutralizar un exceso de base.
 - Si se necesitará más H_2CO_3 se podría obtener del CO_2 alojado en los pulmones.
 - Otros componentes de la sangre (proteínas y fosfatos) contribuyen a mantener el pH de la sangre.

Indicadores ácido-base

- El color de algunas sustancias dependen del pH.



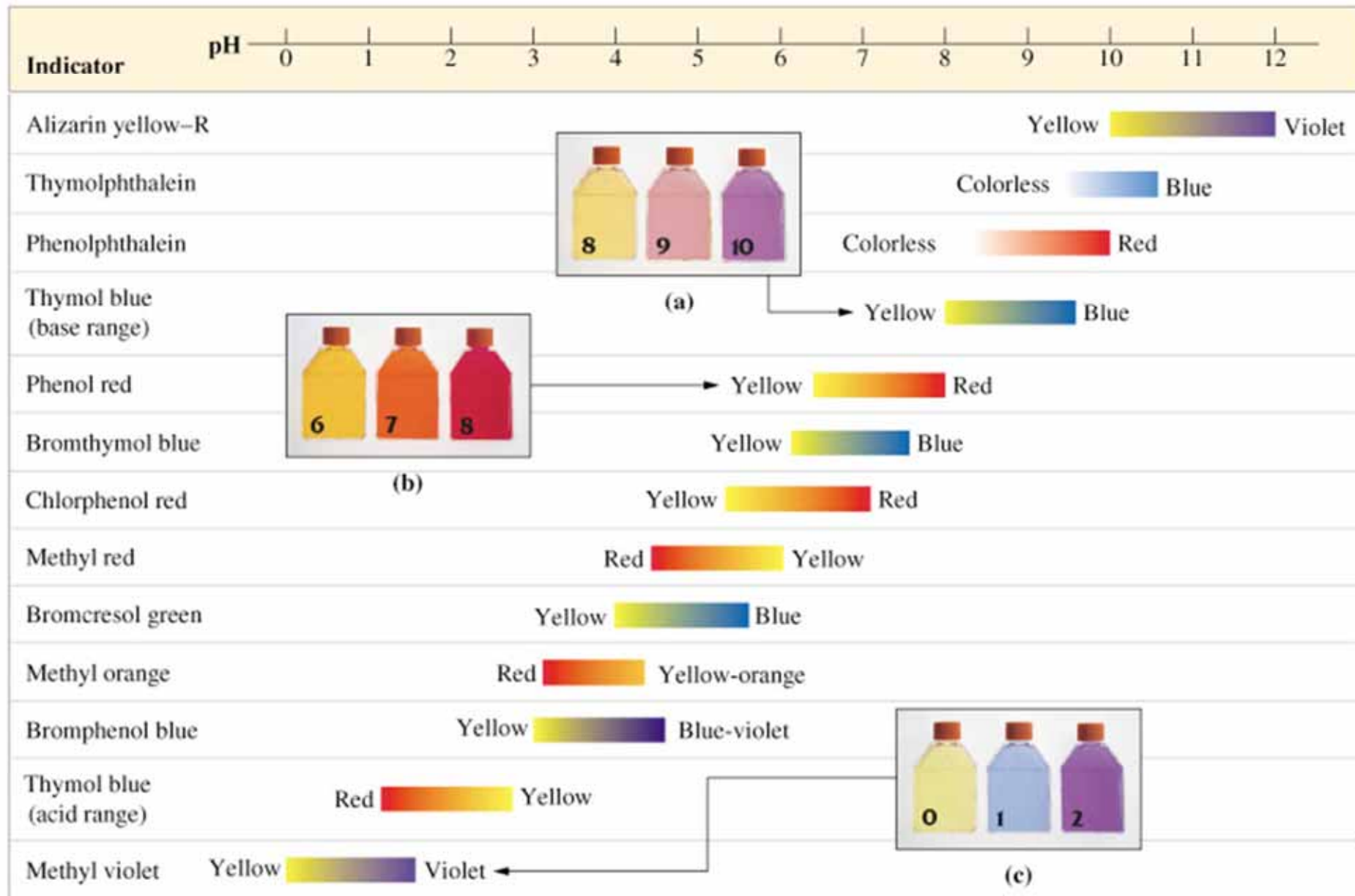
>90% forma ácida, el color es el de la forma ácida.

>90% forma básica, el color es el de la forma básica.

El cambio del color ocurre en un rango de 2 unidades de pH



Colores de los indicadores y su rango de pH



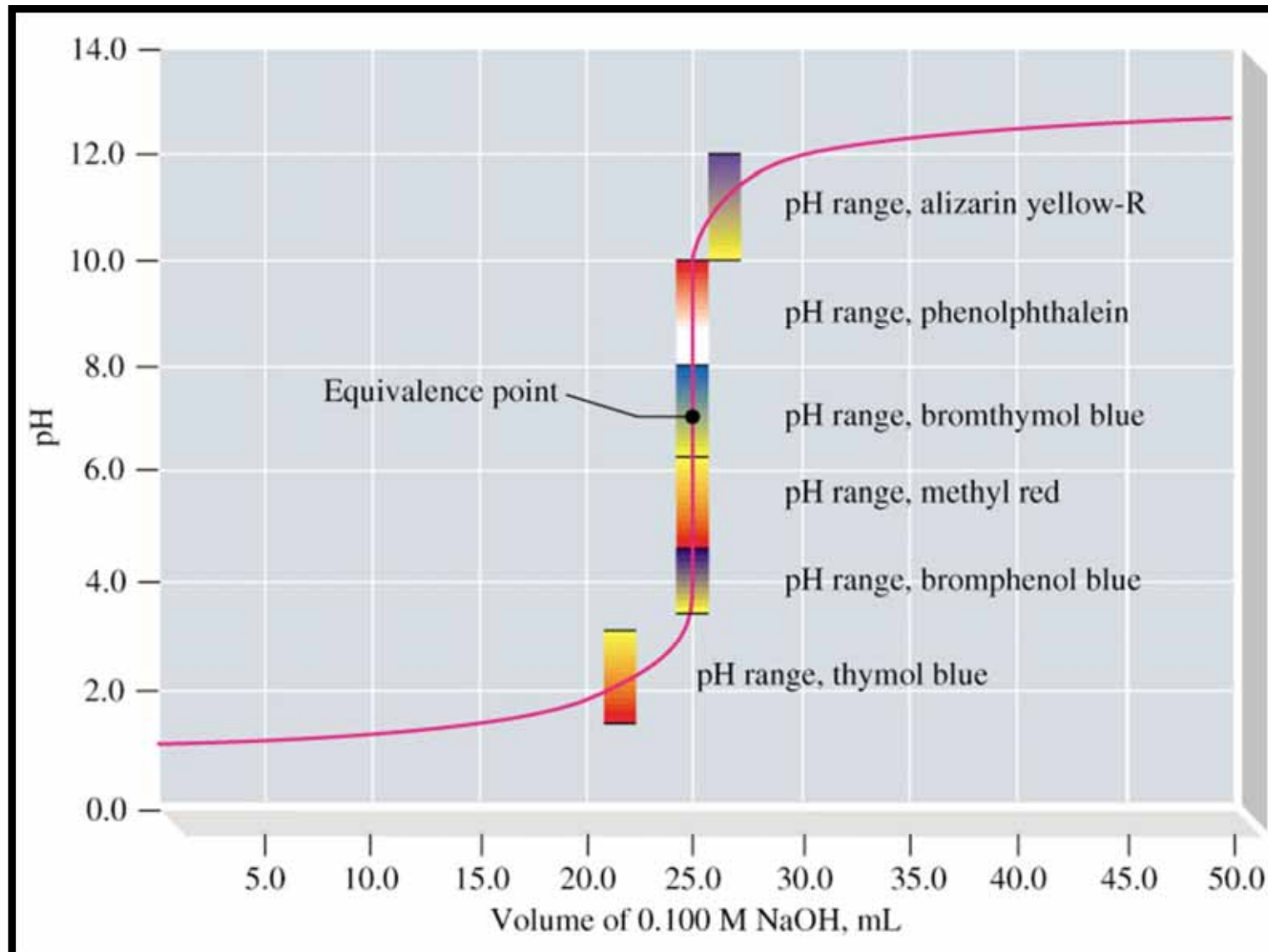
Reacciones de neutralización



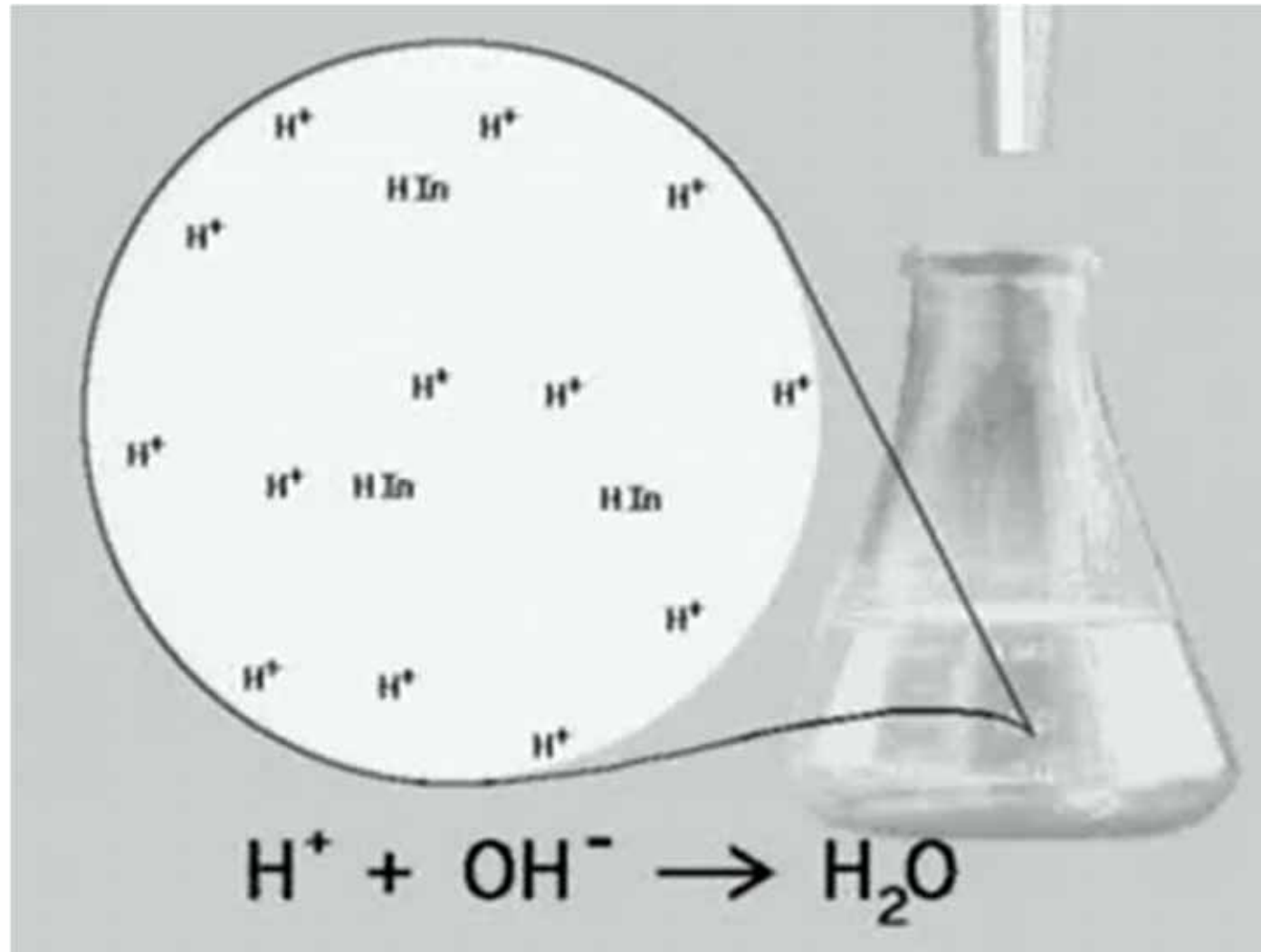
- **Punto de equivalencia:**
 - El punto de la reacción donde el ácido y la base son consumidos.
- **Punto final:**
 - El punto en el cual el indicador cambia de color.
- **Valorante:**
 - Es la disolución de concentración conocida que se adiciona a la disolución de concentración desconocida.
- **Curva de valoración:**
 - La curva que representa el pH frente al volumen adicionado.



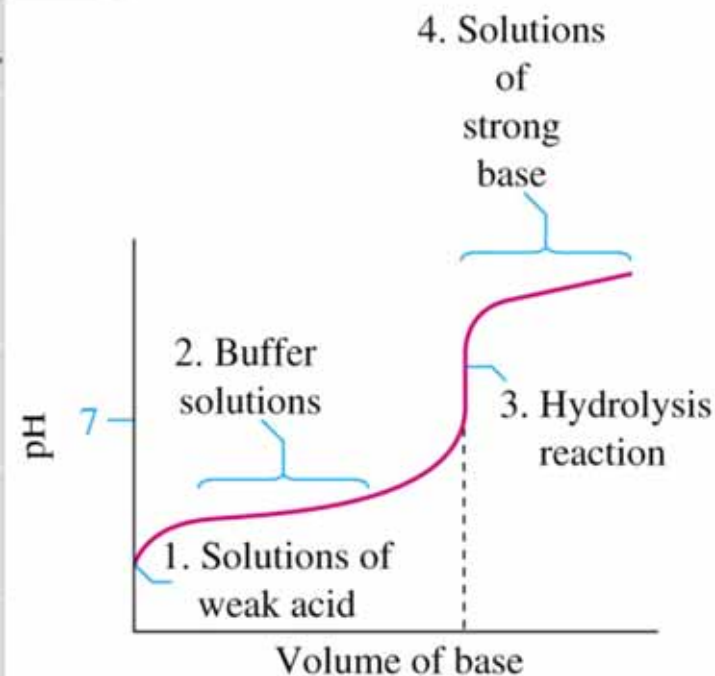
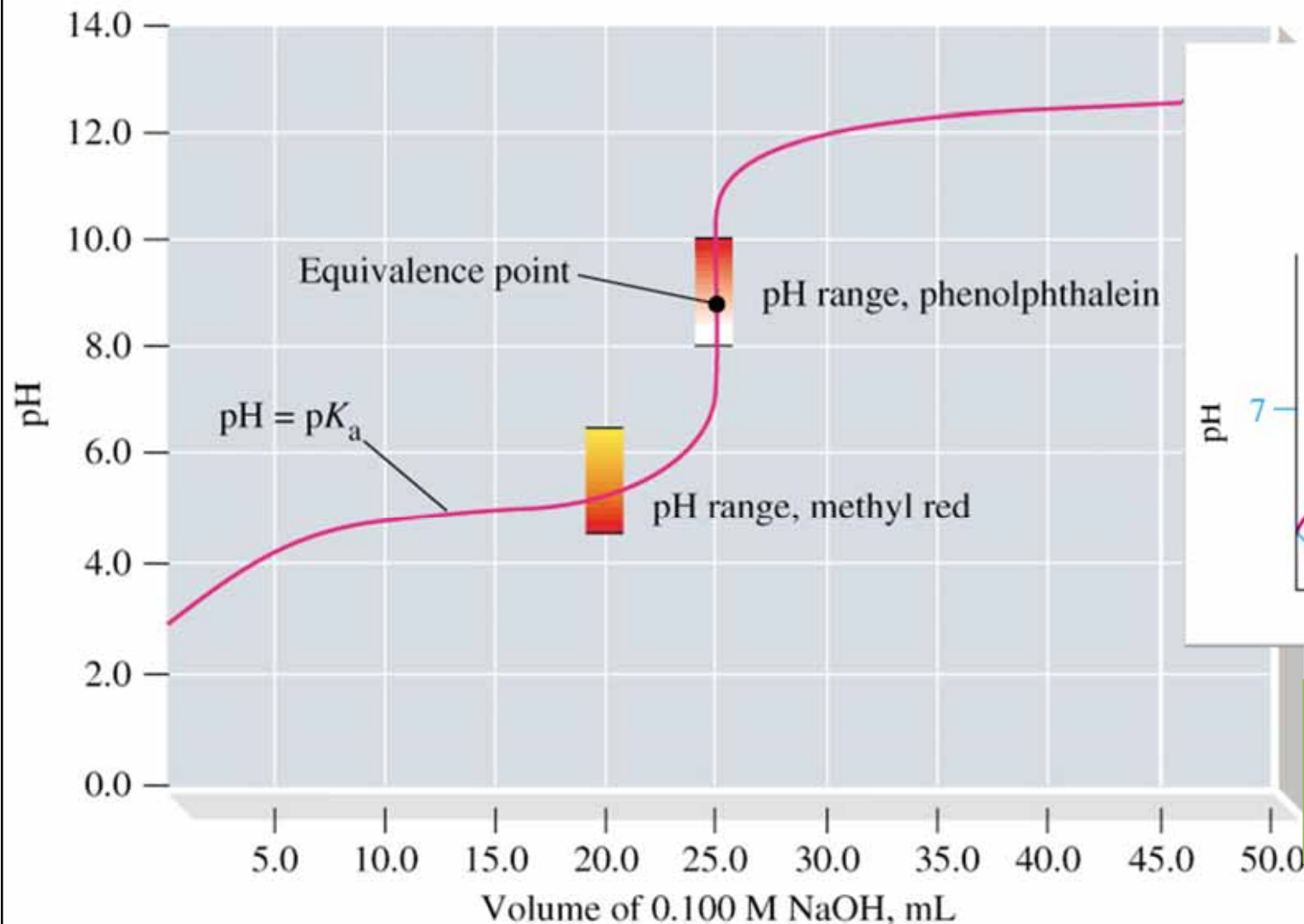
Ácido fuerte + base fuerte



índice proximidades punto equivalencia



Ácido débil + base fuerte



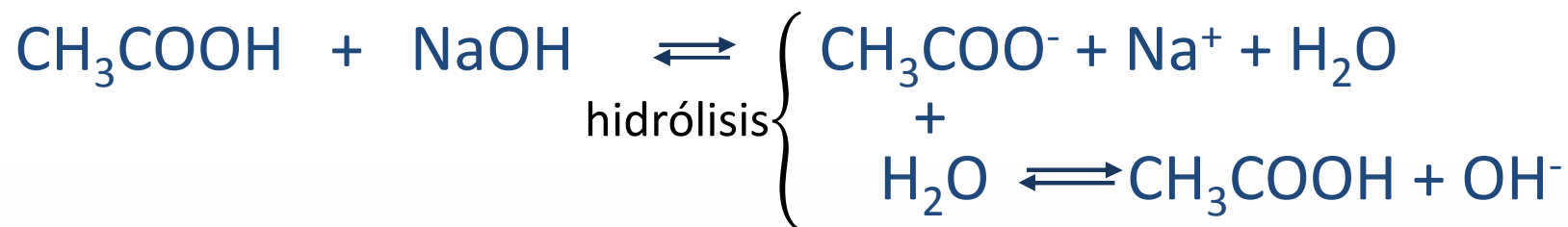
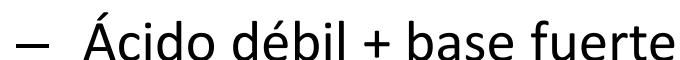
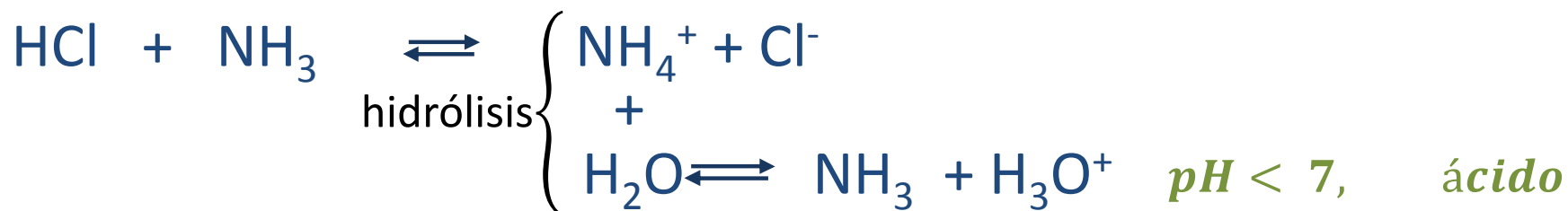
Titulación de 25 ml de CH_3COOH 0.100 M con NaOH 0.100 M.0

Reacciones de neutralización

- Punto de equivalencia:**



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



$$\text{pH} > 7, \quad \text{básico}$$



Ejemplos

- *Calcular el pH de una disolución resultante de mezclar 50 ml de un ácido HClO_4 0,03M con 60 ml de una base NaOH 0,05M*

