



GUÍA DE EJERCICIOS EQUILIBRIO IÓNICO

Área Química

Resultados de aprendizaje

Identifica, interpreta y analiza conceptos básicos sobre equilibrio iónico, para la resolución de ejercicios, desarrollando pensamiento lógico y sistemático.

Contenidos

- 1 Soluciones reguladoras
- 2 Ejercicios de doble hidrólisis

Debo saber

Antes de empezar a realizar estos ejercicios es importante que recordemos algunos conceptos:

Soluciones reguladores, buffer, amortiguadoras o tampón: Estas soluciones se caracterizan por tener dos equilibrios simultáneos en solución, uno que genera iones H^+ y otro que genera iones OH^- . Este sistema permite mantener el pH relativamente constante aunque se agreguen pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes o se diluya la solución.

Los sistemas que cumplen con estas características son: Un ácido débil y una sal del mismo ó una base débil y una sal del mismo catión. También las sales de ácidos polipróticos pueden dar origen a estos sistemas.

Soluciones reguladoras con sales de ácidos polipróticos: Para tener un buffer necesitamos un ácido débil y su base conjugada (que proviene de una sal) o una base débil y su ácido conjugado (que proviene de una sal). Si tenemos una sal de un ácido poliprótico que ha reemplazado todos los protones del ácido y una sal del mismo ácido que solo ha reemplazado parcialmente los protones del ácido, tenemos lo que necesitamos, un ácido débil y su base conjugada.

Propiedades de las soluciones reguladoras

1. La dilución moderada de estas soluciones no afecta significativamente el pH. Considerando la ecuación no logarítmica de Henderson-Hasselbach podemos descomponer las concentraciones en los moles de cada componente dividido por el volumen en el que se encuentran, y como el ácido y su base conjugada o la base y su ácido conjugado deben estar en el mismo recipiente para que funcionen como tampón, los volúmenes se simplifican y por consiguiente la concentración de protones resulta ser independiente del volumen.



$$[H^+] = \frac{K_a [\text{ácido}]}{[\text{base conjugada}]} = \frac{K_a \cdot \frac{\text{moles de ácidos}}{V_t}}{\frac{\text{moles de base conjugada}}{V_t}}$$

2. La adición moderada de ácidos o bases a estas soluciones no afecta significativamente el pH. Como se explicó anteriormente esto se debe a la presencia de dos equilibrios simultáneos que producen iones H^+ e iones OH^- que pueden desplazarse en uno u otro sentido para mantener el pH más o menos constante.

3. El rango amortiguador de un buffer dependerá de la constante de acidez o basicidad respectiva, así para un buffer formado por un ácido débil y su base conjugada se tiene:

$$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

$$pK_b - 1 < pOH < pK_b + 1$$

4. Capacidad de Amortiguación: Es la capacidad de un tampón para resistir un cambio de pH por adición de protones o iones hidroxilos. Para un buffer formado por un ácido débil y su base conjugada, la capacidad amortiguadora depende de la concentración de ambas especies. En el caso de un buffer formado por una base débil y su ácido conjugado, depende de la concentración de la base y del ácido conjugado.

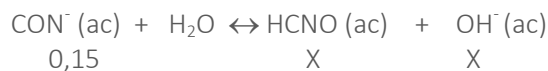
Ejercicio 1: Determine el pH de una solución 0,15 M de Cianato Amónico. Obtenga la K_a del ácido ciánico y K_b del amoníaco de tabla.

Las respectivas constantes son: $K_{HCNO} = 2,2 \times 10^{-4}$ $K_{NH_3} = 1,8 \times 10^{-5}$.

Lo primero que debes hacer, es la ionización de la sal, la cual será completa, es decir:



Sabemos que, ambos iones hidrolizan, por lo tanto realizamos las siguientes relaciones:



$$K_b = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,2 \cdot 10^{-4}} = 4,6 \cdot 10^{-11}$$

$$K_b = \frac{[HCNO][OH^-]}{[CON^-]}$$



$$\frac{X [\text{OH}^-]}{0,15} = 4,6 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{4,6 \cdot 10^{-11} \times 0,15}{X}$$

Ahora,



$$K_a = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

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

$$\frac{Y [\text{H}_3\text{O}^+]}{0,15} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{5,6 \cdot 10^{-10} \times 0,15}{Y}$$

Para obtener la relación existente entre iones H^+ y iones OH^- dividimos la concentración de protones por la concentración de iones OH^- :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{\frac{5,6 \cdot 10^{-10} \times 0,15}{Y}}{\frac{4,6 \cdot 10^{-11} \times 0,15}{X}}$$

Considerando que X es aproximadamente igual a Y dado que las constantes de ionización son del mismo orden de magnitud y simplificando queda:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{4,6 \cdot 10^{-11}} = 12 \quad \text{Ec. A}$$

Lo que indica que la concentración de protones es 12 veces mayor que la concentración de iones OH^- , por lo tanto la solución será ácida. Si queremos determinar el pH tenemos que recordar que en toda solución acuosa debe cumplirse siempre que:



$$[\text{OH}^-] * [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w = 1,0 * 10^{-14} \text{ Ec B.}$$

Despejando la concentración de OH^- en la ecuación B y reemplazando en A la solución va a cumplir ambas condiciones y podremos determinar la concentración de protones que nos permitirá determinar el pH.

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 * 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

y reemplazando en la Ec. A queda

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 12 * \frac{1,0 * 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Despejando la concentración de protones

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1,2 * 10^{-13}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,5 * 10^{-7}$$

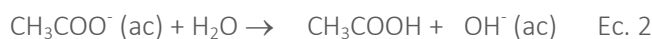
$$\text{pH} = 6,5$$

Ejercicio 2: Determine el pH de una solución formada por 0,15 mol de acetato de sodio y 0,22 mol de ácido acético en un litro de solución.

Las ecuaciones involucradas son:



$$0,15 \text{ M} \quad 0,15 \text{ M}$$



$$0,15 - X \quad X \quad X$$



$$0,22 - Y \quad Y \quad Y$$

En la ecuación 1 al disolver la sal en agua ioniza completamente, dando origen al ión Na^+ , que queda en solución por provenir de una base fuerte (el NaOH), y al ión CH_3COO^- que por provenir de un ácido débil (CH_3COOH) reacciona con agua para regenerar el ácido (Ecuación 2) y liberar OH^- (hidrólisis básica). La tercera ecuación corresponde a la ionización del ácido, la cual, produce iones H_3O^+ . Es la presencia de estos dos iones en ecuaciones de equilibrio la que permite mantener el pH constante, ya que si se agrega H^+ la ecuación 2 se desplazaría a la derecha por formación de moléculas de agua y la ecuación 3 se desplazaría a la izquierda por efecto de ión común (Principio de Le Chatelier).



Para determinar el pH consideremos las constantes de equilibrio involucradas. La ecuación 2 es una hidrólisis básica por lo tanto:

$$K_b = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{K_w}{K_a}$$

Y la Ecuación 3 corresponde a la disociación de un ácido débil:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

La concentración de acetato que hay en el recipiente va a ser igual a:

$$[CH_3COO^-] = 0,15 - X + Y \approx 0,15 \text{ M}$$

Ya que X e Y son despreciables frente a 0,15 porque ambas constantes son $< 10^{-4}$.

La concentración de ácido acético va a ser:

$$[CH_3COOH] = 0,22 - Y + X \approx 0,22 \text{ M}$$

Despejando la concentración de iones hidronio K_a , queda:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Si generalizamos la ecuación anterior y consideramos que $[H_3O^+]$ es igual a $[H^+]$ nos queda:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot [\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

Ecuación válida para un buffer formado por un ácido débil y su sal. Donde la concentración de la sal en realidad corresponde a la concentración de la base conjugada del ácido.

Aplicando logaritmo negativo a ambos lados de la ecuación queda:

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base}]}$$

Que corresponde a:

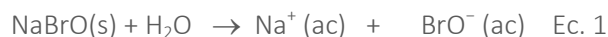
$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$



Y constituye la ecuación de Henderson-Hasselbalch

Ejercicio 3: Determine el pH de una solución formada por 0,12 mol de hipobromito de sodio y 0,18 mol de ácido hipobromoso en un litro de solución.

Las ecuaciones involucradas son:



$$0,12 \text{ M} \qquad 0,12 \text{ M}$$



$$0,12 - X \qquad X \qquad X$$



$$0,18 - Y \qquad Y \qquad Y$$

En la ecuación 1 al disolver la sal en agua ioniza completamente, dando origen al ión Na^+ que queda en solución, por provenir de una base fuerte (el NaOH), y al ión BrO^- que, por provenir de un ácido débil, (HBrO) reacciona con agua para regenerar el ácido (Ecuación 2) y liberar OH^- (hidrólisis básica). La tercera ecuación corresponde a la ionización del ácido, que desde luego, produce iones H^+ .

Para determinar el pH consideremos las constantes de equilibrio involucradas:

La ecuación 2 es una hidrólisis básica por lo tanto:

$$K_b = \frac{1,0 * 10^{-14}}{2,5 * 10^{-9}} = 4,0 * 10^{-6}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OH}^-] = 1,0 * 10^{-14}$$

Como la K_b es mayor que la K_a utilizaremos K_b y la ecuación (2)

$$K_b = \frac{[\text{HBrO}] * [\text{OH}^-]}{[\text{BrO}^-]}$$

La concentración de HBrO que hay en el recipiente va a ser igual a:

$$\text{HBrO} = 0,18 - Y + X \approx 0,18 \text{ M}$$

Ya que X e Y son despreciables frente a 0,18 porque ambas constantes son $< 10^{-5}$.



Además,

$$\text{BrO}^-: \text{BrO}^- = 0,12 - X + Y \approx 0,12 \text{ M}$$

Por lo tanto, despejando:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b [\text{BrO}^-]}{[\text{HBrO}]} = \frac{4,0 * 10^{-6} * 0,12}{0,18}$$

Lo que implica que el pOH = 5,6 y el pH = 8,4 mayor que 7, lo que era previsible ya que la Kb era mayor que la Ka.

Como este era un buffer formado por un ácido débil y su sal podemos utilizar la ecuación de Henderson-Hasselbalch, o también su forma no logarítmica (porque resulta más fácil de recordar y porque en las tablas se encuentran las Ka, no las pKa):

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

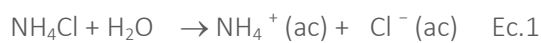
$$[\text{H}^+] = \frac{2,5 * 10^{-9} \times 0,18}{0,12}$$

$$[\text{H}^+] = 3,8 * 10^{-9} \text{ M}$$

Y el pH = 8,43 como ven mucho más fácil y también sirve para comprobar que se puede utilizar cualquier equilibrio presente en la solución para determinar el pH.

Ejercicio 4: Determine el pH de una solución formada al disolver en un litro de agua, 0,14 mol de cloruro de amonio y 0,17 mol de amoníaco.

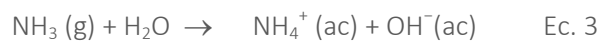
Las ecuaciones involucradas son:



$$0,14 \qquad \qquad 0,14 \text{ M} \qquad 0,14 \text{ M}$$



$$0,14 - X \qquad \qquad X \qquad X$$



$$0,17 - Y \qquad \qquad Y \qquad Y$$



En la ecuación (1) al disolver la sal en agua ioniza completamente, dando origen al ión NH_4^+ que, por provenir de una base débil, (NH_3) reacciona con agua para regenerar la base (Ec.2) y liberar H_3O^+ (hidrólisis ácida), y el ión Cl^- que queda en solución, por provenir de un ácido fuerte (el HCl). La tercera ecuación corresponde a la ionización de la base, la cual, desde luego, produce iones OH^- .

Para determinar el pH consideremos las constantes de equilibrio involucradas: La ecuación 2 es una hidrólisis ácida por lo tanto:

$$K_b = \frac{1,0 * 10^{-14}}{1,8 * 10^{-5}} = 5,6 * 10^{-10}$$

Y la ecuación 3 corresponde a la ionización del amoníaco, cuya constante de ionización es $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Como ya demostramos, podemos utilizar cualquiera de las constantes y si utilizamos la constante correspondiente a la hidrólisis ácida nos resulta más fácil porque podemos determinar inmediatamente la concentración de iones hidronio (ó de protones) y de ahí el pH.

De la ec. (2) resulta que:

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

Si despejamos la concentración de protones (considerando que H_3O^+ es igual a $[\text{H}^+]$) tenemos:

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

Y si generalizamos para un buffer formado por una base débil y su sal nos queda

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

Ecuación que no es necesario aprenderse de memoria porque se puede deducir, al igual que el pH de la misma:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]}$$

Que resulta de aplicarle $-\log$ a la ecuación anterior.

La concentración de ión amonio es:

$$\text{NH}_4^+ = 0,14 \text{ M} - X + Y \approx 0,14 \text{ M}$$



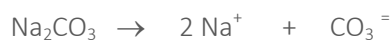
Y la concentración de amoníaco $\text{NH}_3 = 0,17 \text{ M} - Y + X \approx 0,17 \text{ M}$ por las mismas razones dadas en el ejercicio 2

$$[\text{H}^+] = \frac{5,6 \cdot 10^{-10} \times 0,14}{0,17} = 4,61 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Y el $\text{pH} = 9,34$ mayor que 7, lo que era previsible ya que la K_b era mayor que la K_a .

Ejercicio 5: Calcule el pH de una solución que es 0,12 M en carbonato de sodio y 0,14 M en carbonato hidrógeno de sodio o bicarbonato de sodio.

Las sales al disolverlas en agua ionizan completamente, dando origen al ácido HCO_3^- y a su base conjugada CO_3^{2-} .



$$0,24 \text{ M} \quad 0,12 \text{ M}$$

La concentración de iones Na^+ debe ser multiplicada por dos, ya que tenemos un 2 en el coeficiente estequiométricos de la reacción.



$$0,14 \text{ M} \quad 0,14 \text{ M}$$

El ácido carbónico ioniza en dos etapas según:



$$K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$



$$K_{a2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

La segunda ecuación contiene ambos iones, por lo tanto la constante que tenemos que utilizar en la ecuación de Henderson-Hasselbalch es K_{a2} .

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] * [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a2} * [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{5,6 \cdot 10^{-11} * 0,14}{0,12}$$

$$[\text{H}^+] = 6,5 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 10,19$$



Ejercicio 6: Determine el rango amortiguador de un buffer formado por ácido acético ($K_a = 1,78 \times 10^{-5}$) y acetato de sodio.

El pK_a es 4,75, por lo tanto el rango amortiguador del buffer es: 3,75 a 5,75

Las ecuaciones anteriores derivan de la condición que para obtener una solución reguladora eficaz debe cumplirse que:

$$\frac{1}{10} < \frac{[sal]}{[ácido]} \text{ ó } \frac{[sal]}{[base]} > \frac{10}{1}$$

La dilución de un buffer no afecta al pH, pero disminuye su capacidad de amortiguación.

Responsables académicos

Comité Editorial PAIEP. Si encuentra algún error favor comunicarse a ciencia.paiep@usach.cl

Referencias y fuentes utilizadas

Balocchi, E.; Boyssières, L.; Martínez, M.; Melo, M.; Ribot, G.; Rodríguez, H.; Schifferli, R.; Soto, H. (2002). "Curso de Química General". (7a. ed.). Chile: Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología.

Douglas A. Skoog (2015); Fundamentos de Química Analítica (9a. Ed), México, D.F. Cengage Learning.