



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 Ácidos y bases débiles.
- 2 Ácidos y bases polipróticos.
- 3 Porcentaje de disociación.

Debo saber

Recuerda que el cálculo de pH de una solución se realiza usando las siguientes formulas:

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

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

Si aplicamos este concepto a la expresión de K_w tenemos:

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

Si tenemos el pH y queremos determinar la concentración de $[\text{H}^+]$, haciendo la operación inversa tenemos:

$$[\text{H}^+] = \text{antilog} - (\text{pH})$$

O lo que es lo mismo

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

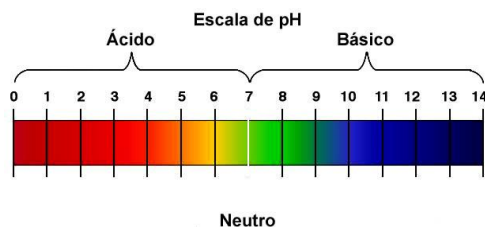
En forma análoga para la concentración de $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = \text{antilog} - (\text{pOH})$$

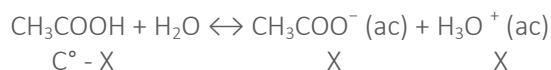
$$[\text{OH}^-] = 10 - \text{pOH}$$



Escala de pH:



Ácidos débiles: En los ácidos y bases débiles, se establece un equilibrio entre el ácido o la base sin disociar y los iones que dan origen al disociarse. Este equilibrio se rige por las mismas reglas del equilibrio químico con la excepción que en la constante de equilibrio iónico no se considera el agua, ya que la concentración del agua en sí misma es constante e igual a 55,5 M.



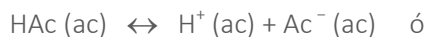
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = 1,78 \times 10^{-5}$$

Cuando el grado de disociación es < que el 5 % se puede despreciar el X frente al C° y la concentración de protones queda para ácidos débiles:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a * \text{C}^\circ}$$

Para resumir, la disociación del ácido acético a veces se escribe como:



En todos estos casos es equivalente escribir H⁺ o H₃O⁺.

Bases débiles: Las bases débiles, en general, corresponden a bases de Lewis, cuya basicidad se basa en la capacidad que tienen de captar un protón del agua liberando así un ión hidroxilo OH⁻ del agua.



Igual que en el caso del ácido acético, (cuya constante de equilibrio por casualidad es igual a ésta) se puede despreciar el X frente al C°, si la disociación es menor que 5 % queda para una base débil:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C^\circ * K_b}$$

Teniendo la concentración de OH^- se determina el pOH y posteriormente utilizando la relación $14 = \text{pH} + \text{pOH}$ despejamos el pH. En las bases débiles, que son derivadas del amoníaco, no se puede dejar de escribir el agua en las ecuaciones de disociación ya que el OH^- proviene de ella cuando el H^+ es captado por el par de electrones del nitrógeno.

Ácidos polipróticos: Los ácidos polipróticos se caracterizan por tener más de un protón ácido (lábil, que se cede con facilidad, éstos siempre van unidos a un átomo de oxígeno, no al átomo central), por esta razón se disocian en más de una etapa y tienen más de una constante de ionización. Un ejemplo de un ácido poliprótico fuerte es el caso del H_2SO_4 que tiene en su estructura 2 protones ácidos, por lo tanto, para este tipo de compuesto se debe considerar dos disociaciones.

Los ácidos orgánicos se caracterizan por tener uno o más grupos carboxílicos unidos al hidrógeno, un ejemplo son los ácidos carboxílicos, específicamente el ácido fórmico, grupos alquilos ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) o grupos aromáticos, etc, (ver figura 1).

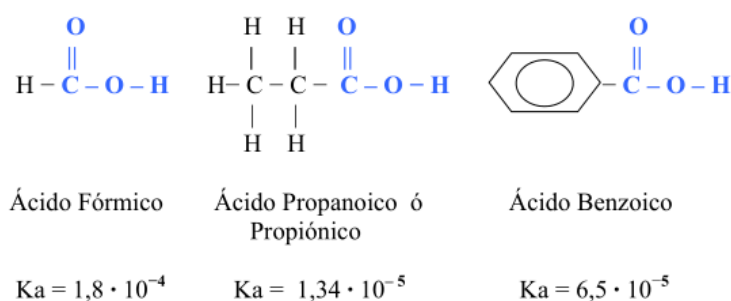


Figura 1: Ácidos orgánicos

En estos ácidos sólo el hidrógeno que pertenece al grupo carboxílico es ácido, o sea ioniza en solución acuosa, el resto no ioniza. En las fórmulas empíricas de estos ácidos se suele indicar los hidrógenos ácidos poniéndolos al principio de la fórmula separados del resto de los hidrógenos que no son ácidos. Se ponen los hidrógenos ácidos, después los átomos de carbono, los hidrógenos no ácidos y finalmente los oxígenos, esta nomenclatura se ha usado en la tabla de constantes de ionización de ácidos débiles.

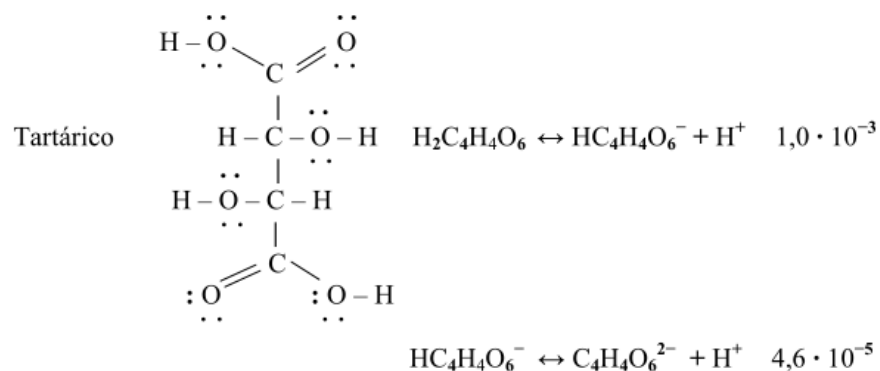


Hay algunos ácidos polipróticos que tienen más de dos hidrógenos ácidos, sin embargo en la tabla número 5 se han considerado solamente dos, esto se debe a que el resto de sus constantes son demasiado pequeñas y/o son muy difíciles de determinar.

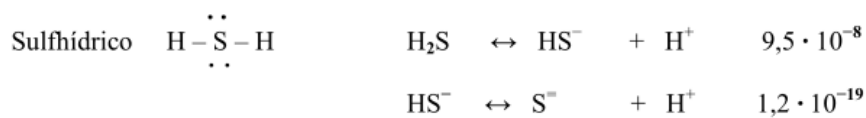
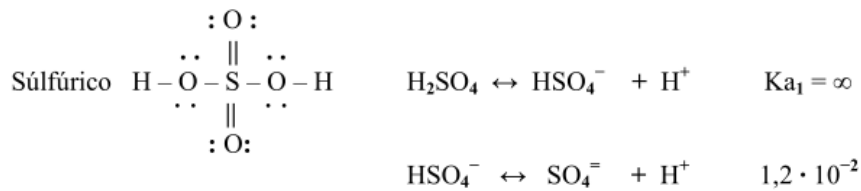
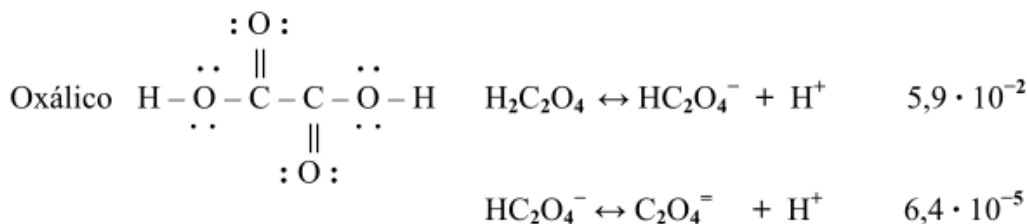
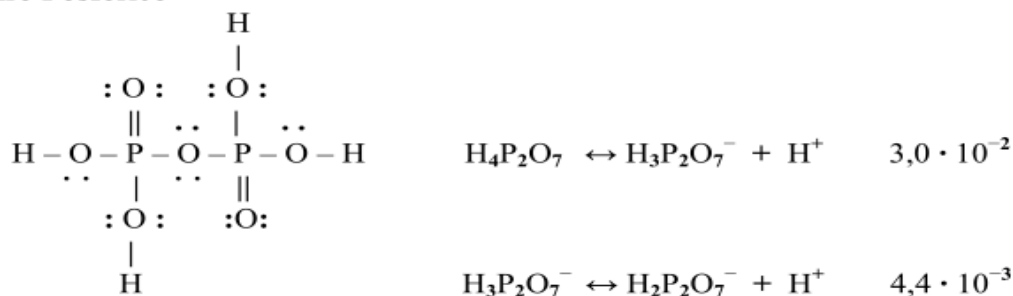
Los ácidos polipróticos débiles la constantes de equilibrio en general disminuyen en un factor de 1000 ó 10.000 entre la primera constante de equilibrio y la segunda por lo tanto, en estos casos, la concentración de protones se determina solamente a partir de la primera disociación ya que la segunda y siguientes hacen un aporte de protones al medio, que es despreciable.

Tabla 5: Constantes de ionización de ácidos polipróticos

Ácido	Est. de Lewis	Ecuación de Disociación	Ka
Arsénico	$ \begin{array}{c} \text{: O :} \\ \parallel \\ \text{H} - \ddot{\text{O}} - \text{As} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \text{: O - H} \end{array} $	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
		$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
		$\text{HAsO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
Carbónico	$ \begin{array}{c} \text{: O :} \\ \parallel \\ \text{H} - \ddot{\text{O}} - \text{C} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \end{array} $	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
		$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{=} + \text{H}^+$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Malónico	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{:O:} \quad \text{H} \\ \quad \parallel \quad \\ \text{: O} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{O} : \\ \quad \parallel \quad \\ \text{H} \quad \text{:O:} \quad \text{H} \end{array} $	$\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{HC}_3\text{H}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
		$\text{HC}_3\text{H}_2\text{O}_4^- \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Fosfórico	$ \begin{array}{c} \text{: O :} \\ \parallel \\ \text{H} - \ddot{\text{O}} - \text{P} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \text{: O - H} \end{array} $	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
		$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
		$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$4,2 \cdot 10^{-13}$



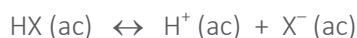
Piro Fosfórico





Estructura molecular y fuerza de los ácidos: La estructura molecular es uno de los tres factores más importantes que influyen en la fuerza de los ácidos, los otros dos son las propiedades del disolvente y la temperatura. Si dejamos constantes estos dos últimos, podemos focalizarnos en la influencia que tiene en la fuerza ácida la estructura molecular del ácido.

La fuerza de un ácido es la tendencia que éste tiene a ionizarse, al disolverse en un solvente adecuado. Consideremos un ácido cualquiera, HX:



Hay dos factores que determinan el grado de ionización del ácido: Uno es la fuerza del enlace H-X, entre más fuerte es el enlace, menor tendencia a ionizarse tiene el ácido y por lo tanto es más débil. El otro factor es la polaridad del enlace H-X, entre mayor sea la diferencia de electronegatividad del enlace, mayor será la polaridad del mismo y por lo tanto mayor tendencia tendrá a ionizar y el ácido será más fuerte.

Para ácidos binarios como los hidrácidos del grupo 6A (ó 16) y 7A (ó 17) hay dos factores importantes en la determinación de la fuerza ácida: uno es la polaridad del enlace y otro es la energía del enlace, en estos casos ambos factores se contraponen, puesto que la polaridad del enlace aumenta hacia arriba, en un grupo del sistema periódico, por lo que debería aumentar la fuerza del ácido en ambos grupos, pero la energía de enlace también aumenta hacia arriba en ambos grupos, lo que debería disminuir la fuerza del ácido.

Tabla 6: Fuerza de los hidrácidos del grupo 6A

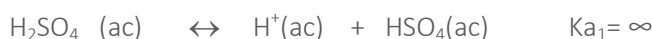
Hidrácidos del grupo 6A	Energía de enlace KJ/mol de enlace	Diferencia de Electronegatividades	Constantes de Acidez: Ka
H-S-H	339	0,38	$9,12 \cdot 10^{-8}$
H-Se-H	315	0,35	$1,26 \cdot 10^{-4}$
H-Te-H	268	0,10	$2,51 \cdot 10^{-3}$



Como puede verse en la tabla anterior, las diferencias de electronegatividades no son lo suficientemente grandes para cambiar la tendencia de las energías de disociación de enlaces y por consiguiente las constantes de acidez siguen la tendencia esperada si consideramos sólo las energías de enlaces. Así, la fuerza de estos ácidos es:



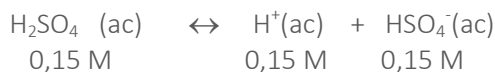
Ejercicio 1: Determinar el pH para una solución 0,15 M de H_2SO_4 .



El ácido sulfúrico es un ácido poliprótico, lo que quiere decir que tiene más de un protón para liberar.

Los ácidos se ionizan perdiendo un protón a la vez, esta es la razón de la existencia de dos o más constantes de acidez.

Observa que la primera K_a para este ácido es elevada, por lo tanto la concentración de protones en esta disociación es la misma concentración del ácido.



Ahora escribimos la segunda ionización:



Concen. Inicial:	0,15M	0,5 M	0M
Concen equilibr.:	0,15 - X	0,5 + X	X

$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{-2}] \times [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$1,2 \times 10^{-2} = \frac{X(X + 0,5)}{0,15 - X}$$

Para determinar el pH, debemos considerar que la concentración total de protones en solución va a ser igual a la que se obtuvo en la primera disociación más la que se obtiene en la segunda.



Como la constante de equilibrio es bastante grande no se puede despreciar X frente a $0,15 \text{ M}$ y hay que resolver la ecuación de segundo grado que resulta de reemplazar los valores correspondientes en la expresión de la constante de equilibrio.

$$1,2 \cdot 10^{-2} (0,15 - X) = (0,15X + X^2)$$

$$0,15X + X^2 + 1,2 \cdot 10^{-2}X - 1,8 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$X^2 + 0,162X - 1,8 \cdot 10^{-3} = 0$$

Resolviendo la ecuación cuadrática de segundo grado se obtienen dos raíces:

$$X_1 = 0,010 \text{ y } X_2 = -0,172.$$

El valor negativo de X nos daría una concentración de protones negativa lo cual no tiene sentido físico y por lo tanto el valor de X que nos sirve es $0,010$.

Por lo tanto la concentración total de protones en solución es:

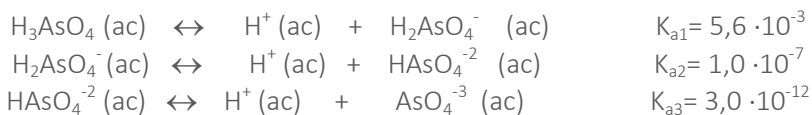
$$[H^+] = 0,15 \text{ M} + 0,01 \text{ M} = 0,16 \text{ M}$$

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

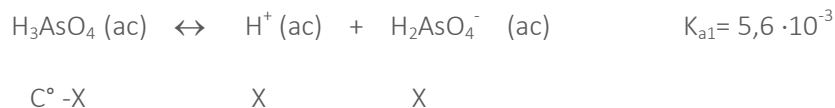
$$\text{pH} = -\log 0,16$$

$$\text{pH} = 0,80$$

Ejercicio 2: Determinemos el pH de una solución $0,10 \text{ M}$ de ácido arsénico cuyas constantes de disociación se indican:



Para la primera ionización se tiene:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] * [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = 5,6 \cdot 10^{-3}$$



La constante es bastante grande para despreciar el X frente al C°, pero comprobémoslo:

$$[H^+] = \sqrt{C^\circ \times Ka1} = \sqrt{0,1 \text{ M} \times 5,6 \cdot 10^{-3}} = 0,024 \text{ M}$$

Para despreciar el X frente al C° el grado de disociación debe ser menor del 5 %, por lo tanto considerando que el grado de disociación, α , es:

$$\alpha = \frac{\text{moles ionizados}}{\text{moles iniciales}} \times 100$$

$$\alpha = \frac{0,024 \text{ n}}{0,1 \text{ n}} \times 100 = 24\%$$

Por lo tanto no podemos utilizar la fórmula aproximada y debemos resolver la ecuación de segundo grado.

En general podemos decir que si la constante de ionización es igual o menor que 10^{-5} podemos despreciar el X frente al C°, si es del orden de 10^{-4} depende de la concentración, si ésta es pequeña no se puede despreciar, en ese caso conviene hacer el cálculo aproximado primero y después determinar el % de disociación para decidir.

Resolviendo, entonces la ecuación cuadrática para la primera ionización del ácido arsénico:

$$Ka1 = \frac{X^2}{C^\circ - X} = 5,6 \cdot 10^{-3}$$

$$X^2 + 5,6 \cdot 10^{-3} X - 5,6 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$X = \frac{-5,6 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{3,13 \cdot 10^{-5} + 2,24 \cdot 10^{-3}}}{2}$$

$$X = \frac{-5,6 \cdot 10^{-3} \pm 0,047}{2} = 0,021 \text{ M}$$

Veamos, ahora, si la segunda ionización hace un aporte significativo de protones al medio, en ese caso la concentración total de protones sería la suma de la primera ionización más la de la segunda:



$$0,021 - Y \quad 0,021 + Y \quad Y$$

$$1,0 \times 10^{-7} = \frac{Y(0,021 + Y)}{(0,021 - Y)}$$



Como la constante es bastante chica, podemos despreciar el Y en la suma y en la resta y nos queda:

$$1,0 \times 10^{-7} = \frac{Y \times 0,021}{0,021}$$

$$Y = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Se cancela el 0,021 y nos queda: $Y = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ que es despreciable frente a 0,021.

Evidentemente, si consideramos la tercera disociación el aporte de protones será aún mucho más despreciable, por lo tanto, omitimos el cálculo.

Resumiendo, podemos decir que para ácidos polipróticos débiles, para determinar la concentración de protones se considera sólo la primera disociación (a menos que la segunda constante no sea tan diferente de la primera, como ocurre, por ejemplo, en el ácido pirofosfórico).

Finalmente el pH de la solución es:

$$pH = -\text{Log} [OH^-]$$

$$pH = -\text{Log} (0,021 + 1,0 \times 10^{-7})$$

$$pH = 1,68$$

Ejercicio 3: Una disolución de ácido cloro acético (ClCH_2COOH) 0,1M está ionizada al 11%. Utilizando esta información calcule K_a para este ácido.



La concentración inicial es de 0,1M, de ella se ioniza solo un 11%. Entonces:

$$\begin{array}{lcl} 0,1\text{M} & \rightarrow & 100\% \\ X & \rightarrow & 11\% \quad X = 0,011 \text{ M} \end{array}$$

Por lo tanto:

$$pH = -\text{Log} [H^+] = -\text{Log} 0,011 = 1,96$$

Realizando la expresión de K_a y reemplazando:

$$K_a = \frac{[\text{ClCH}_2\text{COO}^-] \times [H^+]}{[\text{ClCH}_2\text{COOH}]}$$

$$1,36 \times 10^{-3} = \frac{(0,011)^2}{(0,1 - 0,011)}$$



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.