



QUÍMICA GENERAL 2017

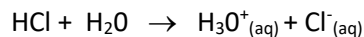
AULA 8: EQUILIBRIO IÓNICO

I- INTRODUCCIÓN

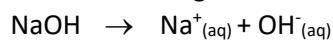
ÁCIDOS Y BASES:

Arrhenius (1883)

Ácido: Sustancia que en disolución acuosa libera H_3O^+ (H^+)



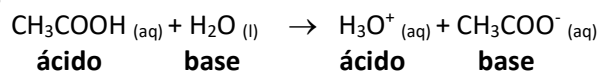
Base: Sustancia que en disolución acuosa entrega OH^-



Brönsted-Lowry (1923)

Ácido: Especie que tiende a ceder un ión H_3O^+

Base: Especie que tiende a aceptar un ión H_3O^+



ácido

base

ácido

base



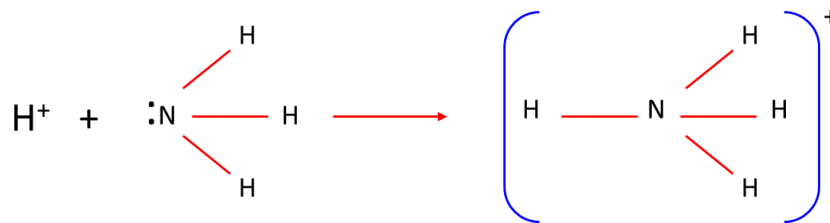
Par ácido-base conjugado

Lewis (1923)

Ácido: Especie que puede aceptar pares de electrones.

Base: Especie que puede aportar pares de electrones.

Ejemplo: NH_3



Las sustancias que hacen volver rojo el papel de tornasol (indicador ácido-base) se llaman ácidos. Las sustancias que hacen volver azul el papel de tornasol se llaman bases.

POLARIDAD Y PUENTES DE HIDRÓGENO

El H_2O es una molécula neutra. De los elementos que la componen el oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno. Al encontrarse bastante separados en la tabla periódica la diferencia de electronegatividad entre ellos es amplia. Esto provoca que el oxígeno atraiga con más fuerza los electrones compartidos hacia él lo que implica una densidad de carga negativa en su espacio y una densidad de carga positiva en torno a los hidrógenos. Esta diferencia de carga permanente en las respectivas densidades de la molécula es lo que se denomina dipolo. Una molécula es polar cuando sus dipolos son permanentes.



El H₂O es un dipolo, por lo tanto tiene polaridad. Al formarse los dipolos, los hidrógenos quedan desprovistos de sus electrones. Entonces, el átomo de hidrógeno busca una compensación con el oxígeno de otra molécula cercana. Entre ellos se produce una unión electrostática. Se forma un enlace llamado **punto o enlace de hidrógeno** constituyendo una interacción intermolecular donde los oxígenos se comportan como donantes de electrones y los hidrógenos como aceptores.

La estructura del agua muestra que por cada molécula existen 2 hidrógenos y 2 pares aislados de electrones, por lo tanto cada hidrógeno podrá establecer un enlace puente con un par de electrones aislados de otro oxígeno y cada par de electrones aislados podrá interactuar con otro hidrógeno. El resultado final son 4 enlaces posibles para la molécula de agua.

GRADO DE IONIZACIÓN

La ionización del agua también es conocida como hidrólisis o como proceso de autoionización. El agua como disolvente también se ioniza o disocia (separa en partículas con carga) pero lo hace en un porcentaje muy bajo. Sólo unas cuantas moléculas se disocian en iones hidrogeniones (H₃O⁺), simplificados en protones (H⁺), y en iones oxhidrilos o hidroxilos (OH⁻), resultado de la reacción química:

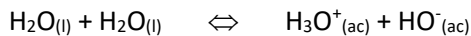


De aproximadamente 500.000.000 de moléculas de agua sólo una se disocia, por eso la concentración de protones en el agua es igual a 10⁻⁷ M, que aplicando el menos logaritmo decimal (- log 10⁻⁷) es igual a 7, es decir, el pH del agua es igual a 7. Como en la hidrólisis del agua por cada ión H₃O⁺ se produce un OH⁻, la concentración de hidroxilos también es igual a 10⁻⁷ M y el pOH también será igual a 7. Cuando el pH y el pOH son iguales la disolución es neutra.

La hidrólisis del agua es una reacción en equilibrio por lo tanto se puede plantear la constante para este equilibrio. Esta constante se llama constante de ionización del agua o producto iónico del agua, representada como Kw (K water).

PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA:

Existe una variable que relaciona la fuerza con la que un compuesto químico se ioniza. De forma general dicha variable es llamada K (constante), pero en el caso del agua es Kw. Ésta es constante para una determinada temperatura. Según la ecuación química de ionización de agua:



Kw está definida de la siguiente manera (25 °C):

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \times 10^{-18}$$

[H₃O⁺] = Concentración Molar de hidrogeniones o

[H⁺] = Concentración Molar de protones

[OH⁻] = Concentración Molar de hidroxilos u oxhidrilos.

[H₂O] = Concentración del agua (elevada al cuadrado porque en la reacción ajustada el coeficiente estequiométrico es 2, por cada OH⁻ y H₃O⁺ hay 2 H₂O)



Este es un valor relativamente pequeño, el cual nos indica que el equilibrio está desplazado hacia reactivos, el H_2O , dado que el denominador es muy grande y el numerador es muy pequeño.

Si se cuenta con 1 litro de agua y considerando que su densidad es 1Kg/l, la concentración es de 55,5 mol/l:

$$[H_2O] = 1Kg / 1l \times 1000g / 1Kg \times 1 mol / 18 g = 55,5 M$$

Dado que la concentración del agua permanece prácticamente constante, es posible operar matemáticamente:

$$K_c \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 3,24 \times 10^{-18}$$

$$K_c \cdot [H_2O]^2 = 3,24 \times 10^{-18} \cdot [55,5]^2 = 1 \times 10^{-14} = K_w$$

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$K_w = [H_3O^+] [HO^-] = 1 \times 10^{-14}$$

Si se aplica la función $-\log$ a K_w se obtendrá un valor de 14.

$$-\log K_w = (-\log[H_3O^+]) + (-\log[HO^-]) = 14$$

Por lo tanto, haciendo extensiva la función, se obtiene:

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

El agua es una sustancia anfótera, en ocasiones se comporta como un ácido por lo tanto cede sus hidrogeniones y en otras ocasiones como una base aceptándolos, esto la hace muy útil en aquellas disoluciones que se produce intercambio de protones.

El bajo grado de ionización del agua se demuestra, por ejemplo, en la conducción eléctrica. Dicha propiedad se trasmite a través de iones, el agua pura al estar tan poco disociada no tiene suficientes iones capaces de transportar electricidad, haciendo que se comporte como un material mal conductor de la electricidad. No obstante ello, si se tiene una solución acuosa en la cual se encuentran disueltas sales, al haber iones disueltos en ella se conducirá la electricidad.

La K_w establece una relación entre $[H_3O^+]$ y $[HO^-]$ lo cual nos permite definir una escala de pH o pOH.

$$pH = -\log [H_3O^+] \text{ ó}$$

$$pH = -\log [H^+] \text{ ó}$$

$$pH = \log 1 / [H^+]$$

$$pOH = -\log [HO^-] \text{ ó}$$

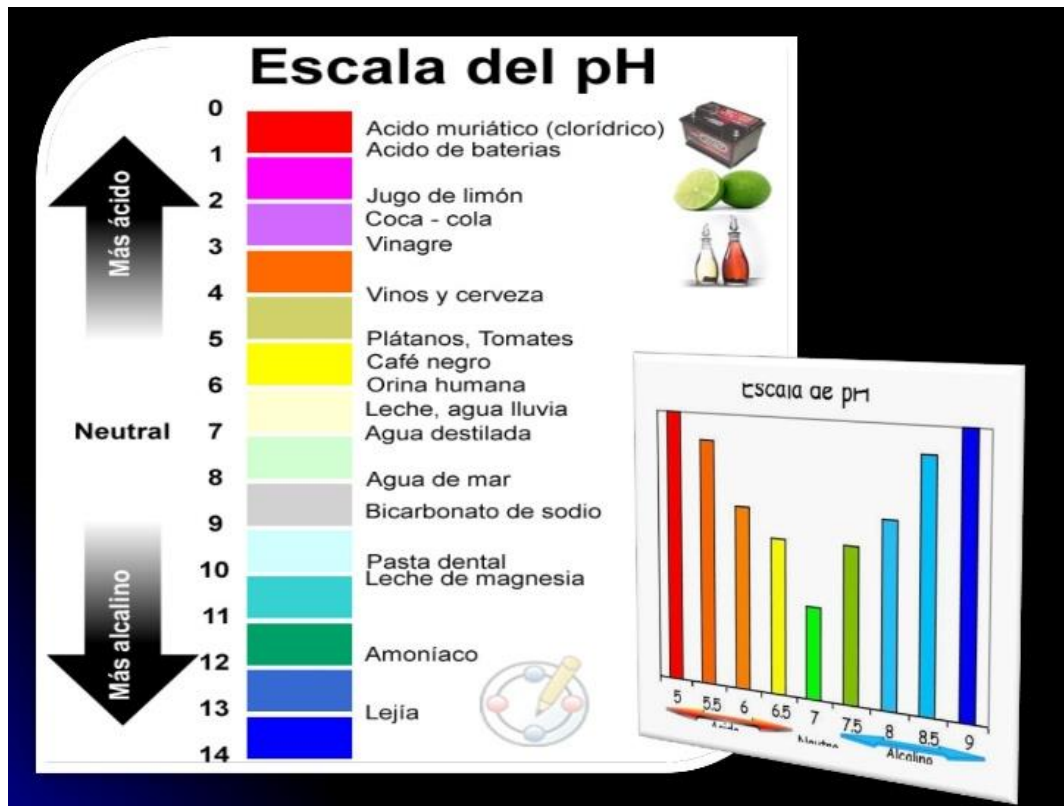
$$pOH = \log 1 / [OH^-]$$

Siendo las concentraciones de $[H^+]$ o de $[OH^-]$ molares, es decir con unidades mol/l.

CÁLCULO Y DETERMINACIÓN DE PH

El pH es un método sencillo para trabajar con las concentraciones de H_3O^+ y HO^- y determinar el grado de acidez o basicidad de una solución. Su escala se establece desde el 0 al 14.

ESCALA DE PH



EQUILIBRIO IÓNICO

Los equilibrios químicos en los cuales algunas de las especies reaccionantes son iones, se llaman equilibrios iónicos. El disolvente más común de los electrolitos es el agua y es el disolvente usual en la naturaleza (disolvente universal). La mayoría de las reacciones químicas tienen agua como disolvente. En lo sucesivo se trabajará principalmente con reacciones ácido-base, que involucran disoluciones acuosas de baja concentración molar de soluto, (menos de 1 mol/l) debido a que las leyes del equilibrio se cumplen mejor cuanto más diluidas son las disoluciones.

Es importante recordar el concepto de electrolito, sustancias que al disolverse en agua se disocian en sus iones. La fortaleza de un electrolito depende del número de iones que existen en la disolución, que a su vez depende del soluto y del disolvente, así como de sus concentraciones y de la temperatura. Los electrolitos se clasifican en:

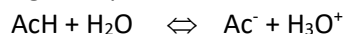
- **Electrolitos fuertes:** Cuando el compuesto en solución se encuentra completamente ionizados es decir disociado en sus iones y la conductividad eléctrica de la disolución acuosa resultante es alta.
- **Electrolitos débiles:** Cuando el compuesto en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado. Existe un equilibrio entre las moléculas neutras (forma molecular) y los iones producto de la disociación iónica, en este caso la conductividad eléctrica de la disolución acuosa es baja.

EQUILIBRIO DE DISOCIACION (IÓNICO)

En numerosos casos, el proceso de disolución de las sustancias implica la disociación de las moléculas con formación de iones.

Los procesos de disociación electrolítica son reversibles, y la expresión de su condición de equilibrio puede alcanzarse de forma semejante a los de cualquier situación de equilibrio químico.

Los electrolitos débiles sufren procesos de disociación reversibles. Por ejemplo, el equilibrio de disociación del ácido acético en agua, representado de forma simplificada es:



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

Reordenando la constante y operando matemáticamente se obtiene la constante de disociación del ácido.

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

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]}$$

El valor de K_a indica el grado de disociación del electrolito que es una medida de la extensión con que ocurre el proceso de disociación.

Para representar los equilibrios de disociación se convendrá lo siguiente:

Para electrolitos **Fuertes y Solubles** solo se representarán los iones y consideraremos que se ionizan totalmente:



Para electrolitos **Débiles y Solubles** se representarán las moléculas en equilibrio con sus iones. Considerando que los electrolitos débiles se ionizan parcialmente estableciendo el equilibrio iónico, se planteará la constante de equilibrio en cada caso:

TITULACIONES ÁCIDO-BASE

Se utilizan para determinar la concentración de un ácido o de una base en una disolución.

Una disolución que contiene una concentración conocida de base (o ácido) se hace reaccionar con una disolución de ácido (o de base) de concentración desconocida, hasta alcanzar el punto de equivalencia donde se cumple que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

INDICADORES:

Son sustancias orgánicas con propiedades ácido-base de carácter débil y cuyas formas disociadas (par conjugado) presentan coloraciones distintas o diferenciadas, pudiendo existir una gamma amplia de colores en la transición. El mejor indicador es potenciométrico (electrodo de vidrio), pero se usan con frecuencia indicadores químicos.



II- GUÍA DE ESTUDIO

1. Defina ácido base de acuerdo a los distintos criterios expuestos en la bibliografía.
2. Mencione las características que diferencian a los ácidos de las bases.
3. Complete:
 - a. Escriba las reacciones de disociación de los siguientes ácidos fuertes: ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido perclórico.
 - b. Escriba las reacciones de disociación de los siguientes álcalis o bases solubles fuertes: hidróxido de litio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de calcio.
4. Indique en qué se diferencia un ácido fuerte de un ácido débil.
5. Defina una solución electrolítica.
6. Escriba la constante del producto iónico del agua. Indique cuál es su valor a 25 °C.
7. Explique brevemente cómo surge la escala de pH y qué representa.
8. Escriba las expresiones que permiten determinar el pH de un ácido fuerte y de un ácido débil.
9. Realice las deducciones para obtener las expresiones de las constantes de acidez y de basicidad.
10. Explique brevemente qué entiende por titulación o valoración.
11. Represente una curva de titulación entre un ácido fuerte y una base fuerte e indique en la misma donde se ubicarían el punto final y el punto de equivalencia.
12. Mencione en qué difieren el punto de equivalencia y el punto final.
13. Defina indicadores. Indica qué función cumplen.

III- RESOLVER

1. Una solución de ácido clorhídrico tiene un $\text{pH} = 1$. Calcule la concentración de protones.
2. Una solución de ácido perclórico tiene una concentración 0,02 M. Calcule su pH.
3. Una solución de ácido sulfúrico se prepara disolviendo 25 g del mismo en 250 mL de solución. Calcule la concentración de protones de dicha solución. Si la solución inicial se diluye 5 veces, indique cuál será el pH de la nueva solución.
4. Una solución de soda cáustica, NaOH, resulta tener un $\text{pH} = 13$. Calcule la $[\text{OH}^-]$ de la misma.



5. Se prepara una solución de potasa cáustica, KOH, de concentración 0,01N. Calcule el pH y pOH de dicha solución.
6. Se prepara una solución de hidróxido de litio disolviendo 20 g de soluto en 500 mL de solución. Calcule su pH.
7. Determine la concentración de oxhidrilos de una solución 0,02 M de hidróxido de calcio.
8. Se disponen de los siguientes ácido débiles en agua a 25 °C:
Ácido acético (CH_3COOH) $K_a: 1,8 \times 10^{-5}$, ácido cianhídrico (HCN) $K_a: 4,9 \times 10^{-10}$ y ácido fluorhídrico (HF) $K_a: 6,8 \times 10^{-4}$.
 - a. Ordene los valores de K_a de mayor a menor.
 - b. Mencione cuál de los tres ácidos débiles citados generará mayor concentración de protones en solución acuosa.
 - c. Prediga cuál de ellos generará la solución de menor valor de pH.
 - d. Determine cuál será el pH de una solución de ácido acético 1×10^{-3} M
9. A 5 mL de ácido clorhídrico (densidad 1,19 g/mL y concentración 37 %m/m) se le adiciona agua hasta lograr un volumen de solución de 200 mL. Calcular el pH de la solución de la solución de ácido resultante.
10. Se disponen de las siguientes bases débiles en agua a 25 °C:
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) $K_b: 1,7 \times 10^{-9}$, ión bisulfuro (HS^-) $K_b: 1,8 \times 10^{-7}$, ión carbonato (CO_3^{2-}) $K_b: 1,8 \times 10^{-4}$, amoníaco (NH_3) $k_b: 1,8 \times 10^{-5}$ y ión hipoclorito (ClO^-) $K_b: 3,3 \times 10^{-7}$.
 - a. Ordene los valores de K_b de mayor a menor.
 - b. Mencione cuál de las bases débiles citadas generará mayor concentración de oxhidrilos en solución acuosa.
 - c. Prediga cuál de ellas generará la solución de mayor valor de pH.
11. Ordene en orden creciente de pH las siguientes soluciones:
 - a. $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-6}$ M
 - b. $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-10}$ M
 - c. $\text{pH} = 2$
 - d. $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-3}$ M
 - e. $\text{pH} = 7$
 - f. $\text{pOH} = 5$
 - g. $\text{pOH} = 1$
12. Calcule la concentración de protones $[\text{H}^+]$ para cada una de las siguientes soluciones e indique si la solución es ácida, básica o neutra:
 - a. $[\text{H}^+] = 0,0005$ M
 - b. $[\text{OH}^-] = 2,5 \times 10^{-5}$ M
 - c. $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-10}$ M
 - d. $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$ M
 - e. $[\text{H}^+] = 0,01$ M
 - f. $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7}$ M