

T5B - Equilibrio Iónico

Martin J. Klöckner - mklockner@fi.uba.ar - kloeckner.com.ar

Química (63.01/83.01) - 2C2022 - FIUBA

Equilibrio Iónico	1
Electrólitos	1
Electrólitos fuertes	1
Electrólitos débiles	1
Ácidos y bases	1
Definiciones	1
Arrhenius	1
Brønsted-Lowry	1
Lewis	2
Ácidos fuertes	2
Ácidos débiles	2
Constante de acidez para ácidos débiles monopróticos	2
Constante de acidez para ácidos débiles polipróticos	2
Bases fuertes	3
Bases débiles	3
Autoionización del agua	3
Escala de pH	3
Hidrólisis de sales	4
Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte	4
Sales procedentes de ácido débil y base fuerte	4
Sales procedentes de ácido fuerte y base débil	5
Sales procedentes de ácido débil y base débil	5
Grado de disociación	6

Equilibrio Iónico

Electrólitos

Una sustancia que se disuelve para dar una solución (acuosa) que conduce la electricidad se la denomina electrólito.

Electrólitos fuertes

Los electrólitos fuertes se disocian completamente en solución acuosa. No presentan equilibrio entre sus especies.

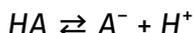
Por ejemplo



Electrólitos débiles

Los electrólitos débiles no se disocian completamente en solución acuosa. Presentan equilibrio entre sus especies.

Por ejemplo:



Ácidos y bases

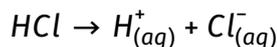
Definiciones

Los ácidos y bases han tenido varias definiciones a lo largo de la historia.

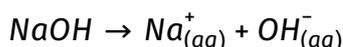
Arrhenius

La teoría de ácidos y bases de Arrhenius fue propuesta originalmente en 1884. Clasifica a los ácidos y bases de acuerdo con el tipo de iones que se forman cuando el compuesto se añade al agua.

- Ácido: sustancia que en disolución acuosa es capaz de protones cationes hidrógeno (H^+)



- Base: sustancia que en disolución acuosa, da aniones hidroxilo (OH^-)



Brønsted-Lowry

La definición de Brønsted-Lowry es una teoría que amplía la teoría de Arrhenius, ya que tiene varias limitaciones.

- Ácido: Especie que tiene tendencia a **ceder** un protón hidrógeno (H^+)
- Base: Especie que tiene tendencia a **aceptar** un protón hidrógeno (H^+)

Lewis

La definición de Lewis es una definición mucho más general que la de Arrhenius y que la de Brønsted-Lowry.

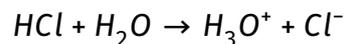
- Ácido: Especie que puede **aceptar** pares de electrones (e^-)
- Base: Especie que puede **ceder** pares de electrones (e^-)

Ácidos fuertes

Los ácidos fuertes son aquellos que se disocian totalmente en solución acuosa, liberan protones dando lugar a hidronio (H_3O^+).

Se considera ácido fuerte al ácido perclórico ($HClO_4$), ácido bromhídrico (HBr), ácido yodhídrico (HI), ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3).

Por ejemplo, la disociación del ácido clorhídrico:

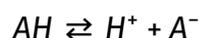


Ácidos débiles

Los ácidos débiles se disocian parcialmente en agua, produciendo iones hidronio (H_3O^+). Presentan equilibrio iónico, por lo que se puede determinar la constante de equilibrio, en este caso por ser un ácido se le llama **constante de acidez** (de disociación o de ionización). Cuanto mayor sea la fuerza de un ácido, la reacción de disociación estará más desplazada hacia la formación de productos, es decir hacia la obtención de iones hidronio, por lo tanto mayor será su constante de acidez.

Constante de acidez para ácidos débiles monoproticos

Para un ácido monoprotico débil que se disocia de la siguiente manera:



Se define la constante de acidez para cuando llega al equilibrio de la siguiente manera:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[AH]}$$

Constante de acidez para ácidos débiles poliproticos

Los ácidos débiles poliproticos, son aquellos que tienen más de un proton para perder. Cuando se disocian lo van haciendo en etapas, es decir, primero se libera un proton, luego el siguiente, y así sucesivamente hasta que no haya más protones por disociar. De esta forma se tienen multiples constantes de ionización, ya que a medida que se liberan protones ésta cambiará. La cantidad de constantes de ionización dependen de la cantidad de protones que pueda liberar el ácido. Por lo general el primer proton que se libera es el que lo hace con más fuerza, por ello siempre la primer constante de acidez es la más grande.

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Bases fuertes

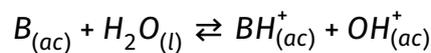
Las bases fuertes son aquellas sustancias que se disocian totalmente en solución acuosa dando lugar a iones hidróxido (OH^-).

Las bases fuertes son: los hidróxidos del grupo 1 y 2 de la tabla periódica y el aluminio.

Bases débiles

Las bases débiles se disocian parcialmente en agua, produciendo oxidrilos (OH^-). Debido a que las bases débiles no se disocian por completo esta pueden llegar a una reacción en equilibrio por lo que se puede definir una constante de equilibrio o constante de basicidad. El concepto de constante de basicidad es similar al concepto de constante de acidez pero para **bases débiles**. La constante de basicidad relaciona las concentraciones de elementos disociados con la concentración de elementos sin disociar.

Para una base que se disocia de la siguiente manera:

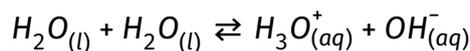


Se define la constante de basicidad:

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Autoionización del agua

Equilibrio de Autoionización del agua



$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$[H_2O]$ es constante 55,5M entonces

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

A 25°C, $K_w = 10^{-14}$

Escala de pH

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

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

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

$$14 = pH + pOH \quad a \ 25^{\circ}C$$

- Disolución básica: $[H_3O^+] < [OH^-]$ y $pH < 7$
- Disolución neutra: $[H_3O^+] = [OH^-]$ y $pH = 7$
- Disolución ácida: $[H_3O^+] > [OH^-]$ y $pH > 7$

Hidrólisis de sales

Las sales están compuestas por un catión que proviene de una base y un anión que proviene de un ácido. En algunos casos esos iones disociados pueden reaccionar con el agua, y en esos casos se dice que ocurre hidrólisis, luego de la hidrólisis la solución resultante puede ser ácida, básica o neutra.

La hidrólisis de las sales solo ocurre cuando los iones disociados de la sal provienen de un **ácido** o **base débil**, ya que como son débiles tienen que producir un equilibrio en el agua ya partir de la reacción con el agua producen hidronio o oxidrilos.

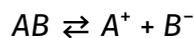
Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte

En el caso de una sal formada por iones provenientes de un ácido fuerte y una base fuerte **no se produce hidrólisis**, ya que los iones disociados son muy débiles. Como ninguno de los dos reacciona con el agua **el pH resultante resulta neutro**.

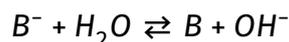
Sales procedentes de ácido débil y base fuerte

En el caso de una sal procedente de un ácido débil y una base fuerte, se produce **hidrólisis básica**, ya que el catión proviene de un ácido débil por lo que no reacciona con el agua, pero el anión proviene de una base fuerte por lo que si va a reaccionar con el agua de forma tal que liberan oxidrilos cambiando el pH de la solución. **El pH resultante sera mayor que 7.00**.

Supongamos que tenemos una sal compuesta por un catión proveniente de un ácido débil y un anión proveniente de una base fuerte en solución, lo primero va que va a ocurrir es que la sal se va a disociar:



Luego como el anión (B) proviene de una base fuerte, este va a reaccionar con el agua de modo que se va a producir una hidrólisis básica:



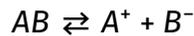
Como ocurre un equilibrio en la hidrólisis de la sal se puede definir la constante de hidrólisis básica de la siguiente forma:

$$K_{hb} = \frac{[OH^-] \cdot [B]}{[B^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

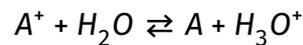
Sales procedentes de ácido fuerte y base débil

En el caso de una sal procedente de un ácido fuerte y una base débil, se produce **hidrólisis ácida**, ya que el anión proviene de una base débil por lo que no reacciona con el agua, pero el catión proviene de un ácido fuerte por lo que sí va a reaccionar con el agua, de forma tal que se liberan protones cambiando el pH de la solución. **El pH resultante será menor que 7.00.**

Supongamos que tenemos una sal compuesta por un catión proveniente de un ácido fuerte y un anión proveniente de una base débil en solución, lo primero va que va a ocurrir es que la sal se va a disociar:



Luego como el catión (A) proviene de un ácido fuerte, este va a reaccionar con el agua de modo que se va a producir una hidrólisis ácida:



Como ocurre un equilibrio en la hidrólisis de la sal se puede definir la constante de hidrólisis ácida de la siguiente forma:

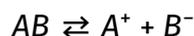
$$K_{ha} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A]}{[A^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Sales procedentes de ácido débil y base débil

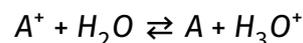
En el caso de una sal compuesta por aniones y cationes provenientes de una base débil y un ácido débil respectivamente, se va a producir una hidrólisis básica y ácida, ya que ambos iones pueden reaccionar con el agua.

El pH resultante va a quedar determinado por las constantes de hidrólisis básica (K_{hb}) y ácida (K_{ha}), la que sea mayor indicará si el pH es ácido o básico, o neutro en el caso de que las constantes de hidrólisis tengan el mismo valor.

Supongamos que tenemos una sal compuesta por un catión proveniente de un ácido fuerte y un anión proveniente de una base fuerte en solución, lo primero va que va a ocurrir es que la sal se va a disociar:



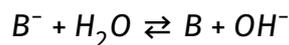
Luego como el catión (A) proviene de un ácido fuerte, este va a reaccionar con el agua de modo que se va a producir una hidrólisis ácida:



Si planteamos la constante de hidrólisis ácida:

$$K_{ha} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A]}{[A^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Como el anión (B) proviene de una base fuerte, este va a reaccionar con el agua de modo que también se va a producir una hidrólisis básica:



Como ocurre un equilibrio en la hidrólisis de la sal se puede definir la constante de hidrólisis básica de la siguiente forma:

$$K_{hb} = \frac{[OH^-] \cdot [B]}{[B^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

En general el pH se podrá identificar comparando las constantes de hidrólisis:

- $K_{ha} < K_{hb}$: el pH resultante es menor a 7.00 (ácido)
- $K_{ha} = K_{hb}$: el pH resultante es 7.00 (neutro)
- $K_{ha} > K_{hb}$: el pH resultante es mayor a 7.00 (básico)

Grado de disociación

El grado de disociación (α), se define como el cociente entre la cantidad de sustancia disociada, respecto de la cantidad de sustancia inicial o total. Estas cantidades de sustancia se miden en moles, o en cualquier magnitud proporcional a los moles: masa, volumen de gas medidos en iguales condiciones, etc. ya que por ser un cociente de iguales unidades se “cancelan” entre si, quedando una magnitud adimensional.

$$\alpha = \frac{\text{cantidad de sustancia disociada}}{\text{cantidad de sustancia total}}$$

También suele darse en forma de porcentaje o de tanto por ciento:

$$\alpha_{\%} = \frac{\text{cantidad de sustancia disociada}}{\text{cantidad de sustancia total}} \cdot 100\%$$

En el caso de los **ácidos fuertes**, que se disocian por completo, la cantidad de sustancia disociada y la cantidad de sustancia total es la misma, por lo que el grado de disociación es 1.