

F: 22540.

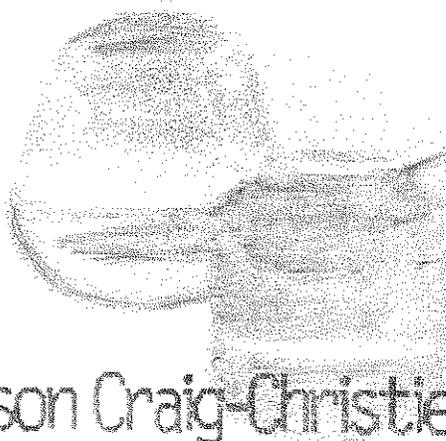


UNIVERSIDAD DE TARAPACÁ
VICE-RECTORÍA ACADÉMICA

**COMO RESOLVER
PROBLEMAS DE
QUIMICA GENERAL**

82085

TOMO II



autores

Norah Robertson Craig-Christie
Gonzalo Hidalgo Gaete

Arica - Chile
2000



TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

I A		II A										III A										IV A										V A										VI A										VII A										VIII A																																																																																																																																																																																																																						
Número Atómico		Número Atómico										Número Atómico										Número Atómico										Número Atómico										Número Atómico										Número Atómico										Número Atómico																																																																																																																																																																																																																						
Simbolo		Simbolo										Simbolo										Simbolo										Simbolo										Simbolo										Simbolo										Simbolo																																																																																																																																																																																																																						
Nombre		Nombre										Nombre										Nombre										Nombre										Nombre										Nombre										Nombre																																																																																																																																																																																																																						
Peso Atómico		Peso Atómico										Peso Atómico										Peso Atómico										Peso Atómico										Peso Atómico										Peso Atómico										Peso Atómico																																																																																																																																																																																																																						
1	H	1	Li	3	Be	4	B	5	C	6	N	7	O	8	F	9	Ne	10	Na	11	Mg	12	Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17	Ar	18	K	19	Ca	20	Sc	21	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rh	45	Pd	46	Ag	47	Cu	48	Zn	49	Ga	50	Ge	51	As	52	Se	53	Br	54	Kr	55	Rb	56	Sr	57	Y	88	Ba	56	La	57	Ce	58	Pr	59	Nd	60	Pm	61	Sm	62	Eu	63	Gd	64	Tb	65	Dy	66	Ho	67	Er	68	Tm	69	Yb	70	Lu	71	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86	Cs	87	Ba	137.34	Ra	88	Fr	87	Ac	89	Th	90	Pa	91	U	92	Np	93	Pu	94	Am	95	Cm	96	Bk	97	Cf	98	Es	99	Fm	100	Md	101	No	102	Lw	103	La	138.905	Ce	140.12	Pr	140.907	Nd	144.24	Pm	(145)	Sm	150.4	Eu	151.96	Gd	157.25	Tb	158.925	Dy	162.50	Ho	164.930	Er	167.26	Tm	168.934	Yb	173.04	Lu	174.97	Hf	178.49	Ta	180.948	W	183.85	Re	186.2	Os	190.2	Pt	195.09	Au	196.966	Hg	200.59	Tl	204.37	Pb	207.19	Bi	208.2	Po	(210)	At	(210)	Rn	(222)	Cs	132.905	Ba	137.34	Ra	226.025	Fr	223	Ac	227	Th	232.038	Pa	231.036	U	238.029	Np	237.048	Pu	(242)	Am	(243)	Cm	(247)	Bk	(249)	Cf	(251)	Es	(254)	Fm	(253)	Md	(256)	No	(254)	Lw	(257)

Tabla de

Contenidos

PRÓLOGO	i
CAPÍTULO 1: CINÉTICA QUÍMICA	1
CAPÍTULO 2: EQUILIBRIO QUÍMICO	57
CAPÍTULO 3: REACCIONES ÁCIDO-BASE	137
CAPÍTULO 4: COMPUESTOS POCO SOLUBLES	205
CAPÍTULO 5: COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	245
CAPÍTULO 6: ELECTROQUÍMICA	269
APÉNDICES:	
A. Respuestas a los Problemas para Resolver	339
B. Constantes de Ácidos débiles	349
C. Constantes del Producto de Solubilidad	351
D. Constantes de Inestabilidad	355
E. Potenciales Estándar de Reducción	357
BIBLIOGRAFIA	361
Tabla Periódica de los Elementos	363

PRÓLOGO

El presente texto de resolución de problemas de Química General representa la continuidad del Proyecto denominado "Como Resolver problemas de Química General"- Tomo I, elaborado bajo el auspicio del Concurso de Creación Intelectual en Materia Docente de la Universidad de Tarapacá.

Este texto involucra los temas Cinética Química, Equilibrio Químico, Reacciones Ácido-Base, Compuestos Poco Solubles, Compuestos de Coordinación y Electroquímica, que corresponden a los contenidos programáticos de la asignatura Química General II de la Carrera Químico Laboratorista de esta Universidad.

El segundo tomo mantiene el esquema desarrollado en el primer libro, que consiste en un breve desarrollo teórico de cada capítulo seguido por un conjunto de problemas desarrollados extensivamente, permitiendo al alumno analizar el planteamiento del problema, distinguir las ideas fundamentales y los conceptos básicos y elegir caminos alternativos para su resolución. Además, al final de cada capítulo se entregan problemas para ser resueltos por los estudiantes. Las respuestas de todos los problemas propuestos se entregan al final del texto, de modo que el alumno pueda autoevaluar su nivel de aprendizaje.

Norah Robertson Craig-Christie
Gonzalo Hidalgo Gaete

Cinética Química

Capítulo 1

A los químicos les interesa conocer qué nuevas sustancias se forman a partir de un determinado conjunto de reactivos iniciales. No obstante, es igualmente importante conocer la rapidez con que se realizan estos cambios y comprender los factores que regulan sus velocidades.

Hay muchas razones para estudiar la velocidad de las reacciones químicas. Para comenzar, existe una curiosidad natural por saber por qué algunas reacciones ocurren a velocidades tan diferentes. Algunos procesos, tales como las etapas iniciales de las reacciones nucleares en cadena ocurren en un rango de tiempo que va desde 10^{-12} s a 10^{-6} s. Otras reacciones, como la conversión de grafito en diamante toman años o millones de años en ocurrir.

En un nivel práctico, el conocimiento de las velocidades de reacción es útil en áreas tan diversas como el diseño de drogas, control de polución y procesamiento de alimentos. En general, los químicos industriales a menudo ponen más énfasis en acelerar las reacciones que en aumentar el rendimiento de un proceso químico.

La cinética química es el área de la química que estudia las velocidades de las reacciones químicas y los posibles mecanismos que expliquen en forma detallada como ocurren las reacciones

1.1. VELOCIDAD DE REACCIÓN

La **velocidad de reacción** puede definirse como la velocidad con que aparece uno de los productos o bien, como la velocidad con que desaparece uno de los reactantes, pero como veremos más adelante, estas dos velocidades no son necesariamente iguales en todos los casos.

Para una reacción general: $A \rightarrow B$, las moléculas de A desaparecen dando lugar a la formación de moléculas de B. Si se ha de definir la velocidad de reacción como la velocidad con que va apareciendo el producto, entonces para poderla determinar se tiene que establecer la concentración del producto a intervalos definidos. Tendremos entonces que la concentración de producto es $[B]_1$ a un tiempo t_1 y será $[B]_2$ a un tiempo t_2 .

La velocidad de reacción será entonces:

$$\text{velocidad} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Si, en cambio, la velocidad de reacción se expresa en términos de la desaparición de A, entonces:

$$\text{velocidad} = \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

El signo negativo se incluye para que la velocidad resulte una cantidad positiva ya que la concentración de A disminuye con el tiempo y por lo tanto, $[A]_2$ es menor que $[A]_1$.

Es importante tener presente que la velocidad de una reacción sólo puede determinarse experimentalmente.

Para la reacción



La velocidad de reacción se puede expresar en términos de la desaparición de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$:

$$\text{velocidad promedio} = - \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t}$$

que se consume durante la reacción con agua, como muestra la Tabla 1.1:

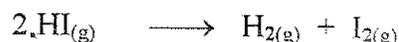
Tabla 1.1: Datos experimentales de la velocidad de reacción del $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ con agua.

Tiempo (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$	Veloc. Promedio $-\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]/\Delta t$
0	0,1000	$1,90 \times 10^{-4}$
50	0,0905	
100	0,0820	$1,70 \times 10^{-4}$
150	0,0741	$1,58 \times 10^{-4}$
200	0,0671	$1,40 \times 10^{-4}$
300	0,0549	$1,22 \times 10^{-4}$
400	0,0448	$1,01 \times 10^{-4}$
500	0,0368	$0,80 \times 10^{-4}$
800	0,0200	$0,56 \times 10^{-4}$

La velocidad de reacción en los diferentes intervalos de una reacción química se denomina **velocidad promedio**, y va disminuyendo a medida que transcurre la reacción.

Esta disminución de la velocidad también se puede observar a partir de un gráfico concentración de reactante versus tiempo. A partir de esta curva se puede determinar la **velocidad instantánea**, que corresponde a la velocidad de la reacción en un instante ($t_2 - t_1$ es infinitamente pequeño) y se determina calculando la pendiente de la línea tangente a la curva en el punto de interés. Usualmente se denomina velocidad a la velocidad instantánea.

Siempre se puede expresar la velocidad de reacción en términos de la desaparición de reactivos o de la aparición de productos. La estequiometría de la reacción nos indica la relación entre éstas. Por ejemplo, en la reacción:



la velocidad de desaparición de HI es el doble de la aparición de H_2 o de I_2 , debido a que desaparecen 2 moles de HI por cada mol de H_2 formado. Las velocidades en este caso se pueden expresar como:

$$-\frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

1.2. FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

La velocidad de reacción depende de una serie de variables, entre las que se puede mencionar:

- ♦ Naturaleza de los reactantes.
- ♦ Concentración de los reactantes.
- ♦ Temperatura
- ♦ Presencia de Catalizadores

1.2.1. Naturaleza de los Reactantes.

La velocidad de una reacción química depende en forma muy significativa de la naturaleza de los reactivos. Es así como existen en la naturaleza reacciones químicas que transcurren en fracciones de segundo, otras se llevan a cabo en períodos mucho más largos.

Este factor influye directamente sobre el resto de las variables que afectan la velocidad de reacción.

1.2.2. Concentración de los reactantes

La velocidad de una reacción química es directamente proporcional a la concentración de los reactantes. Para una reacción general:



la velocidad de la reacción se puede expresar a través de la ley de velocidad:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^x [B]^y$$

donde x e y representan el orden de reacción con respecto a los reactivos A y B respectivamente y k corresponde a una constante de proporcionalidad, denominada constante específica de velocidad.

La suma de los exponentes de los términos de concentración determina el **orden total de reacción**:

$$\text{orden de reacción} = x + y$$

La ley de velocidad de cada reacción química debe determinarse experimentalmente. No puede deducirse de la ecuación equilibrada. Los valores de los exponentes pueden ser cero, enteros positivos o negativos o números fraccionarios.

- **Reacciones de Orden Cero**

Para una reacción química: $A \longrightarrow \text{Productos}$

La ley de velocidad para una reacción de orden cero será:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^0$$

pero $[A]^0 = 1$, entonces

$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

es decir, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de reactante. Separando variables e integrando, se tiene que:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = - \int_0^t dt$$

de donde
$$\boxed{[A] = [A]_0 - kt}$$

Se trata de la ecuación de una recta. Al graficar $[A]$ versus t se obtiene una recta de pendiente $-k$.

- **Reacciones de Primer Orden**

La ecuación de velocidad para una reacción de primer orden es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

separando variables:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

integrando:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

que expresada en forma lineal queda:

$$\boxed{\ln [A] = \ln [A]_0 - kt}$$

El gráfico $\ln [A]$ versus t da una recta de pendiente $-k$.

- **Reacciones de segundo orden**

La ecuación de velocidad de una reacción de segundo orden tiene las siguientes expresiones:

Para una reacción $A + B \rightarrow \text{Productos}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] [B]$$

Para una reacción $A \rightarrow \text{Productos}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

En este último caso, integrando la ecuación de velocidad tenemos:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt}$$

Por lo tanto un gráfico de $1/[A]$ versus t da una recta de pendiente k .

Esta ecuación integrada es válida también para la reacción de tipo $v = k [A] [B]$, sólo si $[A] = [B]$.

♦ Vida Media

Se define como el tiempo necesario para reducir la concentración de un reactante a la mitad. Este concepto se usa a menudo para los elementos radiactivos. Para obtener la expresión para la vida media ($t_{1/2}$), se reemplaza en la ecuación integrada $[A]$ por $[A]_0/2$, obteniéndose:

Reacción de Orden Cero:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}}$$

Reacciones de Primer Orden:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}}$$

Reacciones de Segundo Orden:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}}$$

◆ Molecularidad

El número de especies participantes en una determinada etapa de una reacción o en la reacción total equilibrada se conoce como molecularidad. El orden de reacción y la molecularidad no deben coincidir necesariamente.

1.2.3. Temperatura

La velocidad de una reacción química es drásticamente afectada por un aumento o disminución de la temperatura. Existen muchos sistemas que no presentan cambio alguno mensurable a temperatura ambiente, pero que reaccionan rápidamente a temperaturas más elevadas.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones varía mucho, pero es apreciable en todos los casos, aún cuando el cambio en la temperatura sea pequeño. Una regla general aproximada establece que por cada 10 grados que se aumenta la temperatura, la constante de velocidad aproximadamente se duplica.

Arrhenius descubrió en 1889 que la constante de velocidad k está relacionada con la temperatura absoluta T por medio de una ecuación relativamente sencilla:

$$k = A \times e^{-B/T}$$

que expresada en forma logarítmica queda:

$$\ln k = -\frac{B}{T} + \ln A$$

B y A tienen valores específicos para cada reacción química y podrán determinarse a partir de las constantes de velocidad a dos temperaturas diferentes. Una vez determinados estos parámetros, se podrá calcular el valor de k a otras temperaturas.

1.2.4. Catálisis

Cuando una sustancia que no se incluye entre los reactantes en la ecuación equilibrada ejerce una influencia en la velocidad de reacción, o cuando uno de los reaccionantes o productos aparece en la expresión de la ley de velocidad elevada a una potencia mayor que su coeficiente en la ecuación balanceada, esta sustancia se denomina **catalizador**.

Los fenómenos de catálisis son de fundamental importancia en muchos procesos biológicos (enzimas) y en la industria química (catalizadores e inhibidores). Sin embargo, este es un fenómeno que no está bien aclarado, aunque se pueden sacar algunas conclusiones generales y para algunos procesos se han formulado mecanismos aceptables.

Un catalizador actúa cambiando el mecanismo de una reacción química. En presencia de un catalizador, la reacción avanza a través de etapas sucesivas más rápidas y la constante de velocidad adquiere un valor más alto.

En base a la ecuación de Arrhenius, se puede establecer que el aumento de k se debe necesariamente a una disminución de la energía de activación, ya que a temperatura constante R , T y A no cambian.

En los casos de catálisis negativa, el catalizador de alguna forma altera la naturaleza del complejo activado y obliga a la reacción a seguir por un camino menos favorable.

Los catalizadores pueden ser:

- ♦ **homogéneos** : cuando actúan en la misma fase que el reactivo. Ejemplo: El $\text{NO}_{2(g)}$ cataliza el paso de $\text{SO}_{2(g)}$ a $\text{SO}_{3(g)}$ por reacción con $\text{O}_{2(g)}$.
- ♦ **heterogéneos**: cuando el catalizador se presenta en una fase distinta a la de los reactivos. Ejemplo: El Ni metálico cataliza la formación de amoníaco gaseoso a partir de nitrógeno e hidrógeno gaseosos.

1.3. TEORÍAS SOBRE LA REACCIÓN QUÍMICA

1.3.1. Teoría de las Colisiones

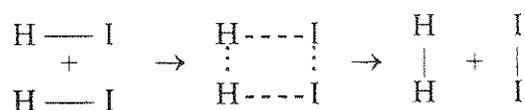
La teoría de las colisiones establece que para que se produzca una reacción química se deben cumplir las siguientes condiciones:

- ♦ Las moléculas deben chocar
- ♦ Los choques deben ser eficaces, lo cual implica que:
 - » Los reactivos deben tener la energía suficiente. La energía mínima necesaria para que se produzca la reacción se denomina energía de activación (E_a)
 - » Los choques deben ocurrir con una adecuada orientación de las moléculas.

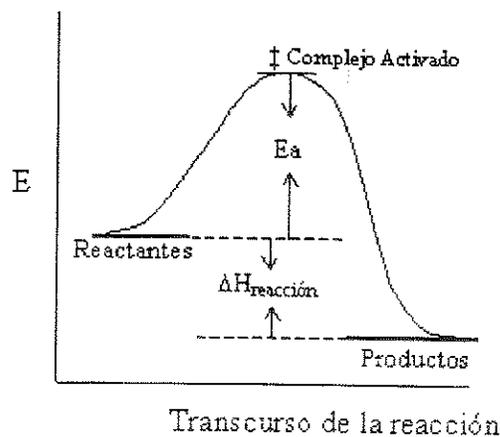
1.3.2. Teoría del Complejo Activado o del Estado de Transición

Cuando se produce un choque entre las moléculas de los reactantes, con la energía y la orientación adecuadas, se forma un complejo activado. En este estado intermedio se están rompiendo unos enlaces mientras se están formando otros, de manera que el complejo activado es muy inestable, por lo que genera rápidamente los productos.

Por ejemplo, para la disociación del HI :



El proceso general puede observarse en el siguiente diagrama



- **Ecuación de Arrhenius**

El parámetro B de la ecuación de Arrhenius representa la energía de activación dividida por la constante R, por lo tanto la ecuación de Arrhenius queda:

$$k = A \times e^{-E_a/RT}$$

que expresada logarítmicamente:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

donde R es la constante de los gases y E_a es la energía de activación. A se denomina el factor de frecuencia.

Si escribimos la ecuación de Arrhenius para dos temperaturas distintas T_1 y T_2 y las dividimos entre sí, se obtiene la ecuación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

1.4. MECANISMOS DE REACCIÓN

El mecanismo de reacción se puede definir como una secuencia de etapas de reacción probables, que permiten interpretar el cómo una reacción puede ocurrir.

Si los exponentes en la ley de velocidad son iguales a los coeficientes en la ecuación equilibrada, es decir, el orden de reacción es igual a la molecularidad, la reacción puede ocurrir en una sola etapa, pero si no es así, la reacción debe ocurrir en varias etapas.

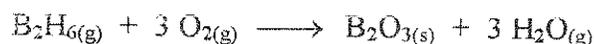
La suma algebraica de las diversas etapas de reacción (reacciones elementales) es igual a la reacción total. Cada una de estas etapas ocurre a una cierta velocidad. La más lenta de las etapas determina la velocidad total de la reacción.

La ley de velocidad por lo tanto no puede predecirse a partir de la ecuación total equilibrada, sino que tiene que determinarse experimentalmente y una vez establecida, ella permite proponer un posible mecanismo de reacción.

Es importante considerar que a partir de la ley de velocidad solamente no es posible determinar el mecanismo de reacción, ya que se requiere información física y química adicional. Aún así, no hay garantías de que el mecanismo propuesto en base a la evidencia experimental sea el correcto y cualquier mecanismo propuesto debe ser modificado o desechado cuando aparece nueva información que contradice lo propuesto.

Problemas Resueltos

1. Para la reacción siguiente, indique como se relaciona la velocidad de desaparición de cada reactivo con la velocidad de aparición de cada producto:



Solución

Como punto de partida se expresará la velocidad de la reacción en términos de la desaparición de B_2H_6 :

$$v = - \frac{\Delta[\text{B}_2\text{H}_6]}{\Delta t}$$

Esta expresión lleva signo negativo para que la velocidad resulte positiva, ya que la concentración de reactante va disminuyendo con el tiempo.

Para indicar como se relaciona esta velocidad con la velocidad de desaparición del O_2 , se tiene que utilizar la ecuación equilibrada, que indica que 1 mol de B_2H_6 reacciona con 3 moles de O_2 , o sea la velocidad de desaparición del O_2 es 3 veces mayor que la velocidad de desaparición de B_2H_6 , ya que cuando desaparece 1 mol de B_2H_6 al mismo tiempo desaparecen 3 moles de O_2 .

Como la velocidad de desaparición del O_2 es 3 veces mayor que la velocidad de desaparición del B_2H_6 , para igualar ambas velocidades se debe multiplicar la velocidad de desaparición de O_2 por $1/3$, quedando entonces:

$$v = - \frac{\Delta[\text{B}_2\text{H}_6]}{\Delta t} = - \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Haciendo un razonamiento análogo se relaciona la velocidad de desaparición de B_2H_6 con la velocidad de aparición de cada uno de los productos:

La velocidad de aparición de B_2O_3 es igual a la velocidad de desaparición de B_2H_6 , ya que ambos presentan coeficiente 1 en la ecuación, por lo tanto:

$$v = - \frac{\Delta[\text{B}_2\text{H}_6]}{\Delta t} = - \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{B}_2\text{O}_3]}{\Delta t}$$

La expresión para la velocidad de aparición de B_2O_3 es positiva, debido a que la concentración de esta especie aumenta con el tiempo. Lo mismo ocurre con el agua, que también es un producto de la reacción.

La velocidad de aparición de agua es 3 veces mayor que la velocidad de desaparición de B_2H_6 y, al igual que con el O_2 , se tiene que multiplicar la primera por 1/3 para igualarlas, quedando entonces:

$$v = -\frac{\Delta[B_2H_6]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B_2O_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

Si se analiza la expresión obtenida finalmente, que relaciona las velocidades de desaparición de reactantes con las velocidades de aparición de productos, se puede observar que para realizar de manera más sencilla esta relación, basta multiplicar cada expresión de velocidad por el recíproco del coeficiente estequiométrico que le corresponde a la especie en la ecuación equilibrada.

2. El rearrreglo del metil isonitrilo, CH_3NC , se estudió en fase gaseosa a $215^\circ C$ y se obtuvieron los datos siguientes:

Tiempo (s)	$[CH_3NC]$
0	0,0165
2000	0,0110
5000	0,00591
8000	0,00314
12000	0,00137
15000	0,00074

Calcular la velocidad promedio de la reacción para el intervalo entre cada medición.

Solución

Aplicando la expresión de la velocidad:

$$v = -\frac{[CH_3NC]_t - [CH_3NC]_{t_0}}{t - t_0}$$

Para $t_0 = 0$ y $t = 2000$ s:

$$v = -\frac{0,0110 - 0,0165}{2000 - 0} = 2,75 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$$

Para $t_0 = 2000$ s y $t = 5000$ s:

$$v = -\frac{0,00591 - 0,0110}{5000 - 2000} = 1,70 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$$

Para $t_0 = 5000 \text{ s}$ y $t = 8000 \text{ s}$:

$$v = -\frac{0,00314 - 0,00591}{8000 - 5000} = 9,23 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$$

Para $t_0 = 8000 \text{ s}$ y $t = 12000 \text{ s}$:

$$v = -\frac{0,00137 - 0,00314}{12000 - 8000} = 4,42 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$$

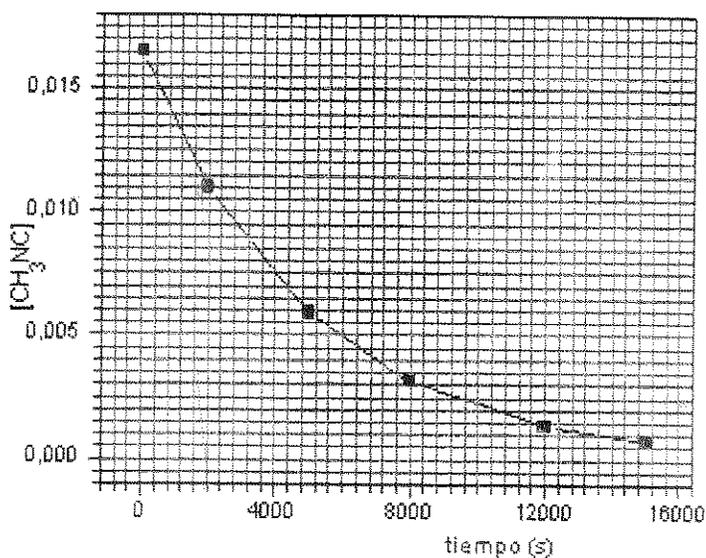
Para $t_0 = 12000 \text{ s}$ y $t = 15000 \text{ s}$:

$$v = -\frac{0,00074 - 0,00137}{15000 - 12000} = 2,1 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$$

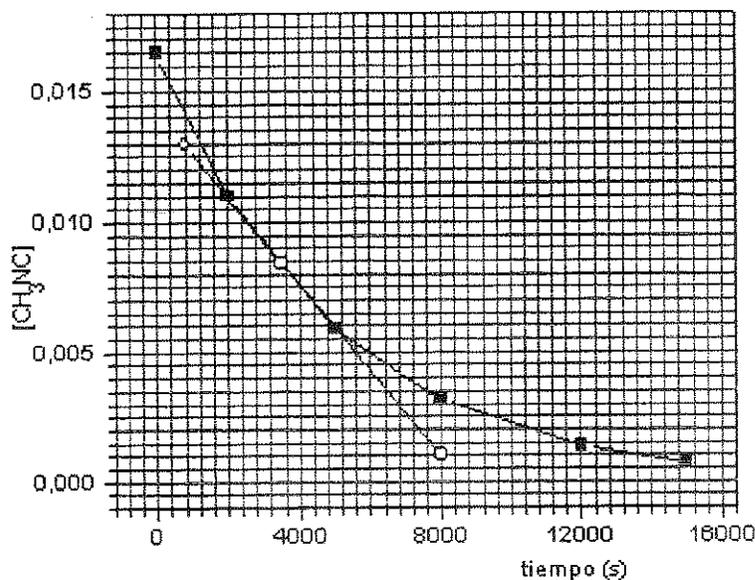
3. Utilizando los datos del problema 2, haga un gráfico de $[\text{CH}_3\text{NC}]$ en función del tiempo. Trace las tangentes a la curva a $t = 3500 \text{ s}$. Determine la velocidad instantánea a ese tiempo.

Solución

Primero se confecciona el gráfico $[\text{CH}_3\text{NC}]$ vs. tiempo:



Una vez confeccionado el gráfico se traza una línea tangente a la curva en el punto $t = 3500$ s. Luego se determina la pendiente a esta recta



Tomando 2 puntos de la recta:

$$x_1 = 800 \quad y_1 = 0,013$$

$$x_2 = 8000 \quad y_2 = 0,001$$

se obtiene la pendiente de la recta:

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{0,001 - 0,013}{8000 - 800} = -1,67 \times 10^{-6}$$

Como el gráfico representa la variación de la concentración de un reactante en función del tiempo, entonces la velocidad corresponde a $-m$, o sea la velocidad de reacción a 3.500 s es $1,67 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$

4. Considere la reacción: $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Si el hidrógeno arde a la velocidad de 4,6 mol/s, ¿cuál es la velocidad de consumo de oxígeno?, ¿cuál es la velocidad de formación de vapor de agua?

Solución

Para determinar la velocidad de consumo de oxígeno, se debe establecer primero la relación que existe entre las velocidades de desaparición de ambos reactivos:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Como se conoce la velocidad con que desaparece el hidrógeno, entonces se puede calcular la velocidad con que desaparece el oxígeno:

$$-\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 4,6 \text{ mol/s}$$

$$-\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} (4,6 \text{ mol/s}) = 2,3 \text{ mol/s}$$

Para determinar la velocidad de formación del agua se puede proceder del mismo modo que para el oxígeno, pero se puede obtener el resultado de una manera más sencilla. La ecuación indica que cuando reaccionan 2 moles de H_2 se forman 2 moles de agua, por lo tanto la velocidad de formación de agua es igual a la velocidad de desaparición del H_2 , o sea 4,6 mol/s.

5. La reacción $2 \text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{NOCl}_{(g)}$ se lleva a cabo en un recipiente cerrado. Si la presión parcial de NO disminuye a la velocidad de 30 mm Hg/min, ¿cuál es la velocidad de cambio de la presión total en el recipiente?

Solución

La variación de presión parcial de un componente de una mezcla gaseosa es una manera de expresar la variación de concentración de ese componente, puesto que la presión parcial es función del número de partículas.

Entonces si se conoce la variación en la presión parcial de un reactante, se puede conocer como varían simultáneamente las presiones parciales de los demás gases:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta P_{\text{NO}}}{\Delta t} = -\frac{\Delta P_{\text{Cl}_2}}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta P_{\text{NOCl}}}{\Delta t}$$

si

$$-\frac{\Delta P_{\text{NO}}}{\Delta t} = 30 \text{ mmHg/min}$$

entonces

$$-\frac{\Delta P_{\text{Cl}_2}}{\Delta t} = 15 \text{ mmHg/min}$$

$$\frac{\Delta P_{\text{NOCl}}}{\Delta t} = 30 \text{ mmHg/min}$$

Considerando que la presión total corresponde a la suma de las presiones parciales, entonces la variación de la presión total se calcula sumando algebraicamente las variaciones de éstas:

$$\Delta P_T = -30 - 15 + 30 = -15 \text{ mmHg/min}$$

6. Considere la reacción del ion peroxidisulfato: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{ac}) + 3\text{I}^-(\text{ac}) \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{I}_3^-(\text{ac})$. A una temperatura determinada, la velocidad de esta reacción varía con las concentraciones de los reactivos en la forma siguiente:

Experimento	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	$[\text{I}^-]$	$-\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} \text{ (M/s)}$
1	0,038	0,060	$1,4 \times 10^{-5}$
2	0,076	0,060	$2,8 \times 10^{-5}$
3	0,076	0,030	$1,4 \times 10^{-5}$

Escriba la ecuación para la velocidad de desaparición de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. (b) ¿cuál es el valor de k para la desaparición de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$? (c) ¿cuál es la velocidad de desaparición de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ cuando $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,025 \text{ M}$ y $[\text{I}^-] = 10,10 \text{ M}$? (d) ¿cuál es la velocidad de aparición de SO_4^{2-} cuando $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,025 \text{ M}$ y $[\text{I}^-] = 3,00 \text{ M}$?

Solución

- (a) Para escribir la ecuación de velocidad para esta ecuación es necesario determinar los exponentes de cada término de concentración. Primero se escribe una ley de velocidad en términos de las incógnitas:

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^x [\text{I}^-]^y$$

Para determinar el valor de x se debe escoger dos experimentos donde la concentración de ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sea diferente y la concentración de la otra especie se mantenga constante y reemplazamos los datos en la expresión para la velocidad.

Utilizando los datos de los experimentos 1 y 2 y reemplazándolos sucesivamente:

$$\text{Exp.1} \quad 1,4 \times 10^{-5} = k (0,038)^x (0,060)^y$$

$$\text{Exp.2} \quad 2,8 \times 10^{-5} = k (0,076)^x (0,060)^y$$

Dividiendo la ecuación del Exp.2 por la ecuación del Exp.1, se tiene:

$$\frac{2,8 \times 10^{-5}}{1,4 \times 10^{-5}} = \frac{\cancel{k} (0,076)^x (0,060)^y}{\cancel{k} (0,038)^x (0,060)^y}$$

Aunque no se conoce el valor de k , este término se simplifica y lo mismo ocurre con el término de concentración elevado a y , quedando finalmente:

$$2 = \frac{(0,076)^x}{(0,038)^x}$$

$$2 = \left(\frac{0,076}{0,038} \right)^x$$

$$2 = 2^x$$

En este ejemplo es fácil resolver el valor de x , que es 1, pero en caso de que las concentraciones no se amplificaran por números enteros, este resultado podría no ser tan obvio y entonces se resuelve por logaritmo:

$$\log 2 = x \log 2$$

$$\frac{\log 2}{\log 2} = x$$

$$x = 1$$

Cabe hacer notar que si se hubieran dividido las ecuaciones en forma inversa se habría obtenido el mismo resultado.

Para encontrar el valor de y se utilizan los experimentos 2 y 3, donde cambia la concentración de Γ y se mantiene invariable la concentración de $S_2O_8^{2-}$. Reemplazando los datos en la expresión de velocidad:

$$\text{Exp.2} \quad 2,8 \times 10^{-5} = k (0,076)^x (0,060)^y$$

$$\text{Exp.3} \quad 1,4 \times 10^{-5} = k (0,076)^x (0,030)^y$$

Dividiendo la ecuación del Exp. 2 por la ecuación del Exp. 3, se tiene:

$$\frac{2,8 \times 10^{-5}}{1,4 \times 10^{-5}} = \frac{\cancel{k} (0,076)^x (0,060)^y}{\cancel{k} (0,076)^x (0,030)^y}$$

En el caso de x , se puede reemplazar por el valor ya conocido que es 1, pero en cualquier caso, este término se simplifica, al igual que k , y queda:

$$2 = \frac{(0,060)^y}{(0,030)^y}$$

$$2 = \left(\frac{0,060}{0,030} \right)^y$$

$$2 = 2^y$$

$$y = 1$$

Conocidos los valores de x e y, la ecuación de velocidad para la desaparición de $S_2O_8^{2-}$ queda:

$$-\frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = k [S_2O_8^{2-}] [I^-]$$

- (b) Para determinar cual es el valor de k para la desaparición del peroxidisulfato, es necesario primero tomar en cuenta que la velocidad de reacción medida corresponde a la de desaparición del peroxidisulfato. Entonces se toman los datos de concentración de cada experimento y se reemplazan en la ecuación de velocidad para calcular k:

$$\text{Exp. 1} \quad 1,4 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1} = k (0,038 \text{ M}) (0,060 \text{ M}) \quad k = 6,14 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Exp. 2} \quad 2,8 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1} = k (0,076 \text{ M}) (0,060 \text{ M}) \quad k = 6,14 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Exp. 3} \quad 1,4 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1} = k (0,076 \text{ M}) (0,030 \text{ M}) \quad k = 6,14 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

De los valores de k calculados se puede apreciar que resulta un único valor para k. Como se trabaja con valores experimentales, es posible que resulten valores algo diferentes. De ser así, se debe informar el valor promedio.

- (c) Si se conoce la ecuación de velocidad, se puede determinar la velocidad simplemente e reemplazando las concentraciones dadas:

$$-\frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = k [S_2O_8^{2-}] [I^-]$$

$$-\frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = 6,14 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [0,025 \text{ M}] [10,10 \text{ M}]$$

$$-\frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = 1,55 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

- (d) Para calcular la velocidad de aparición de ion sulfato, hay que tener presente que la ecuación de velocidad, y por lo tanto k están dadas para la velocidad de desaparición del ion peroxidisulfato.

Al reemplazar las concentraciones dadas, se obtendrá la velocidad de desaparición del ion peroxidisulfato y luego hay que buscar la relación que existe entre ambas velocidades

$$-\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]$$

reemplazando

$$-\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = 6,14 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [0,025 \text{ M}] [3,00 \text{ M}]$$

$$-\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = 4,6 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

De acuerdo a la ecuación química de la reacción:

$$-\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{SO}_4^{2-}]}{\Delta t}$$

$$4,6 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{SO}_4^{2-}]}{\Delta t}$$

$$\frac{\Delta[\text{SO}_4^{2-}]}{\Delta t} = 2(4,6 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}) = 9,2 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

7. Considere la reacción siguiente: $2\text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \longrightarrow \text{N}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. (a) la ecuación de velocidad para esta reacción es de primer orden respecto a H_2 y de segundo orden con respecto a NO . Escriba la ecuación de velocidad. (b) Si la constante de velocidad para esta reacción a 1000 K es $6,0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ¿cuál es la velocidad de reacción cuando $[\text{NO}] = 0,050 \text{ M}$ y $[\text{H}_2] = 0,100 \text{ M}$? (c) ¿cuál es la velocidad de reacción a 1000 K cuando la concentración de NO se duplica, mientras que la concentración de H_2 es $0,010 \text{ M}$?

Solución

- (a) La expresión de velocidad está claramente descrita en el enunciado del problema, es decir, se saben los exponentes de cada término de concentración, entonces:

$$v = k [\text{H}_2][\text{NO}]^2$$

- (b) Si se conoce el valor de $k = 6,0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 1000 K y las concentraciones de ambos reactantes, $[\text{NO}] = 0,050 \text{ M}$ y $[\text{H}_2] = 0,100 \text{ M}$, la velocidad de reacción se calcula reemplazando estos valores en la ley de velocidad:

$$v = k [\text{H}_2][\text{NO}]^2$$

$$v = 6,0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} (0,100 \text{ M}) (0,050 \text{ M})^2$$

$$v = 15 \text{ M s}^{-1}$$

- (c) Si se modifican las concentraciones, entonces la velocidad variará, pero la constante específica de velocidad será la misma, puesto que no ha variado la temperatura:

La concentración de NO se duplica, por lo tanto

$$[\text{NO}] = 0,050 \text{ M} \times 2 = 0,100 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 0,010 \text{ M}$$

$$v = 6,0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} (0,010 \text{ M}) (0,100 \text{ M})^2$$

$$v = 6 \text{ M s}^{-1}$$

8. La reacción: $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ es de primer orden con respecto a SO_2Cl_2 . Con los datos cinéticos siguientes, determine la magnitud de la constante de velocidad de primer orden:

Tiempo (s)	Presión SO_2Cl_2 (atm)
0	1,000
2500	0,947
5000	0,895
7500	0,848
10000	0,803

Solución

◆ Método 1

Este método consiste en calcular el valor de k para cada intervalo de medición, usando la ecuación de velocidad integrada de primer orden. El valor de k deberá informarse como el valor promedio de los k calculados:

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

reordenando se tiene que:

$$\ln [A]_0 - \ln [A] = kt$$

Primer intervalo: $t_0 = 0 \text{ s}$ $\ln P_0 = 0$
 $t = 2.500 \text{ s}$ $\ln P = -0,0545$
 $0 - (-0,0545) = k \times 2500 \text{ s}$ $k = 2,18 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Segundo intervalo: $t_0 = 2.500 \text{ s}$ $\ln P_0 = -0,0545$
 $t = 5.000 \text{ s}$ $\ln P = -0,110$
 $-0,0545 - (-0,110) = k \times 2500 \text{ s}$ $k = 2,22 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Tercer intervalo: $t_0 = 5.000 \text{ s}$ $\ln P_0 = -0,110$
 $t = 7.500 \text{ s}$ $\ln P = -0,165$
 $-0,110 - (-0,165) = k \times 2500 \text{ s}$ $k = 2,20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Cuarto intervalo: $t_0 = 7.500 \text{ s}$ $\ln P_0 = -0,165$

$t = 10.000 \text{ s}$ $\ln P = -0,219$

$$-0,165 - (-0,219) = k \times 2500 \text{ s} \qquad k = 2,16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k \text{ promedio} = 2,19 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

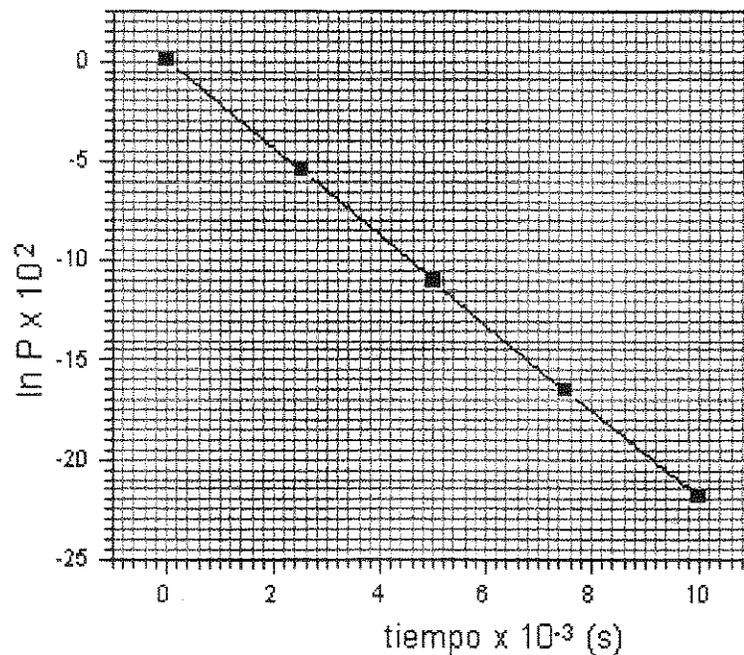
♦ Método 2

Este método es un método gráfico que consiste en utilizar la ecuación integrada para reacciones de primer orden:

$$\ln [A] = \ln [A_0] - kt$$

por lo tanto si se grafica el $\ln P$ vs t , se obtendrá una recta de pendiente $-k$

Tiempo (s)	Presión SO_2Cl_2 (atm)	$\ln P$
0	1,000	0
2500	0,947	-0,0545
5000	0,895	-0,110
7500	0,848	-0,165
10000	0,803	-0,219



El gráfico resultó ser una recta. Tomando 2 puntos de esta recta:

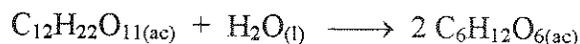
$$y_1 = 0 \qquad y_2 = -0,219$$

$$x_1 = 0 \qquad x_2 = 10000$$

$$m = -k = \frac{-0,219 - 0}{10.000 - 0} = \frac{-0,219}{10.000} = -2,19 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

por lo tanto $k = 2,19 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

9. La sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, reacciona en soluciones ácidas diluídas para formar azúcares más sencillos: glucosa y fructosa. Ambos azúcares tienen la fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, aunque difieren en su fórmula estructural. La reacción es:



Se estudió la velocidad de esta reacción a 23°C en HCl $0,5 \text{ M}$ y se obtuvieron los datos siguientes:

Tiempo (min)	$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$
0	0,316
39	0,274
80	0,238
140	0,190
210	0,146

¿La reacción es de primer orden o segundo orden con respecto a la sacarosa? Calcule k .

Solución

Para determinar si una reacción es de primer o segundo orden, una forma de resolución puede ser asumiendo ecuación de velocidad correspondiente con la cual se calculan los valores de k para los diferentes intervalos de medición. Una reacción corresponde a un determinado orden cuando los valores de k calculados utilizando la ecuación para ese orden, resultan constantes.

♦ Primero se asume la ecuación de velocidad de primer orden:

$$-\frac{\Delta[S]}{\Delta t} = k[S]$$

Primer intervalo: $t_0 = 0 \text{ min}$ $t = 39 \text{ min}$
 $[S]_0 = 0,316$ $[S] = 0,274$

$$\frac{(0,274 \text{ M} - 0,316 \text{ M})}{39 \text{ min} - 0 \text{ min}} = k(0,316 \text{ M}) \quad k = 3,41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Segundo intervalo: $t_0 = 39 \text{ min}$ $t = 80 \text{ min}$
 $[S]_0 = 0,274$ $[S] = 0,238$

$$\frac{(0,238 \text{ M} - 0,274 \text{ M})}{80 \text{ min} - 39 \text{ min}} = k(0,274 \text{ M}) \quad k = 3,20 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Tercer intervalo: $t_0 = 80 \text{ min}$ $t = 140 \text{ min}$
 $[S]_0 = 0,238$ $[S] = 0,190$

$$\frac{(0,190 \text{ M} - 0,238 \text{ M})}{140 \text{ min} - 80 \text{ min}} = k(0,238 \text{ M}) \quad k = 3,36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Cuarto intervalo: $t_0 = 140 \text{ min}$ $t = 210 \text{ min}$
 $[S]_0 = 0,190$ $[S] = 0,146$

$$\frac{(0,146 \text{ M} - 0,190 \text{ M})}{210 \text{ min} - 140 \text{ min}} = k(0,190 \text{ M}) \quad k = 3,31 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Como se puede apreciar los valores de k calculados para cada intervalo resultaron constantes. Con este cálculo ya se puede aseverar que la reacción es de primer orden, pero a continuación se harán los cálculos para una reacción de segundo orden, con el fin de comparar los resultados.

La ecuación de una reacción de segundo orden es:

$$-\frac{\Delta[S]}{\Delta t} = k[S]^2$$

Primer intervalo: $t_0 = 0 \text{ min}$ $t = 39 \text{ min}$
 $[S]_0 = 0,316$ $[S] = 0,274$

$$\frac{(0,274 \text{ M} - 0,316 \text{ M})}{39 \text{ min} - 0 \text{ min}} = k (0,316 \text{ M})^2 \quad k = 1,08 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Segundo intervalo: $t_0 = 39 \text{ min}$ $t = 80 \text{ min}$
 $[S]_0 = 0,274$ $[S] = 0,238$

$$\frac{(0,238 \text{ M} - 0,274 \text{ M})}{80 \text{ min} - 39 \text{ min}} = k (0,274 \text{ M})^2 \quad k = 1,17 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Tercer intervalo: $t_0 = 80 \text{ min}$ $t = 140 \text{ min}$
 $[S]_0 = 0,238$ $[S] = 0,190$

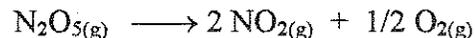
$$\frac{(0,190 \text{ M} - 0,238 \text{ M})}{140 \text{ min} - 80 \text{ min}} = k (0,238 \text{ M})^2 \quad k = 1,41 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Cuarto intervalo: $t_0 = 140 \text{ min}$ $t = 210 \text{ min}$
 $[S]_0 = 0,190$ $[S] = 0,146$

$$\frac{(0,146 \text{ M} - 0,190 \text{ M})}{210 \text{ min} - 140 \text{ min}} = k (0,190 \text{ M})^2 \quad k = 1,74 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Al comparar los valores calculados para k asumiendo reacción de segundo orden, se puede apreciar que en cada intervalo este valor aumenta. Por lo tanto, la reacción es de primer orden y su constante específica de velocidad es $3,32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

10. Para estudiar la cinética de la reacción de descomposición del N_2O_5 a 328 K:



se ha estudiado la variación de la presión que se produce en un recipiente cuyo volumen no varía y en que inicialmente sólo se introduce N_2O_5 a una presión de 429 mm de Hg. La tabla de resultados obtenidos es:

tiempo (min)	0	5	8	10
P_T (mm Hg)	429	663	758	811

Hallar el orden de la reacción y la constante de velocidad.

Solución

- Las ecuaciones integradas de velocidad relacionan la concentración molar de reactante en un intervalo dado de tiempo.
- Los datos cinéticos que se obtuvieron, corresponden a presión total del sistema, es decir, representan la presión que ejerce la mezcla de gases (reactante más productos) al tiempo de realizarse la medición.
- Para resolver este problema se debe determinar que concentración de N_2O_5 existe en el recipiente en cada intervalo de medición.
- El punto de partida de los cálculos está en el hecho que al inicio sólo hay N_2O_5 y por lo tanto la presión del sistema corresponde a la presión de este único componente:
- Si se conoce la presión de un componente de una mezcla, se puede determinar la concentración molar, suponiendo comportamiento de gas ideal, a través de:

$$PV = nRT$$

para lo cual se requiere conocer el volumen del recipiente.

- Este volumen es constante durante la reacción por lo tanto todas las concentraciones calculadas estarán referidas al mismo volumen, el cual se asumirá como 1 L, volumen para el cual el número de moles presentes es igual a la concentración.

Entonces tenemos que la concentración inicial de N_2O_5 se puede determinar a partir de:

$$P V = n R T$$

reordenando

$$\frac{P}{RT} = \frac{n}{V}$$

$$\frac{P}{RT} = M$$

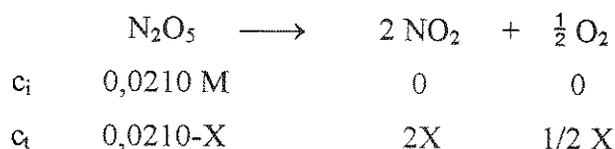
Para utilizar esta expresión se debe utilizar la presión en atm:

$$P \text{ (atm)} = \frac{429 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg/atm}} = 0,564 \text{ atm}$$

Reemplazando

$$\frac{0,564 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L/mol K} \times 328 \text{ K}} = 0,0210 \text{ mol/L}$$

Cuando la reacción progrese, esta concentración debe disminuir, al mismo tiempo que se forman cantidades proporcionales de NO_2 y O_2 . Se puede plantear entonces que cuando haya transcurrido un tiempo t la concentración del reactante habrá disminuído en x :



Después de un tiempo t , el número de moles de mezcla por litro será:

$$0,0210 - X + 2X + 1/2 X = 0,0210 + 1,5 X$$

Para cada medición se tiene la presión de la mezcla después de un tiempo t y se puede determinar el valor de X :

- Primer intervalo $t = 5 \text{ min}$ $P = 663 \text{ mmHg} = 0,872 \text{ atm}$

$$\frac{0,872 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L/mol K} \times 328 \text{ K}} = 0,0210 + 1,5X \text{ mol/L}$$

$$X = 7,61 \times 10^{-3}$$

Este valor corresponde a la disminución de la concentración de N_2O_5 , por lo tanto la concentración que queda de reactante a los 5 min es:

$$0,0210 - 0,00761 = 0,0134 \text{ M}$$

- Segundo intervalo $t = 8 \text{ min}$ $P = 758 \text{ mm Hg} = 0,997 \text{ atm}$

$$\frac{0,997 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L/mol K} \times 328 \text{ K}} = 0,0210 + 1,5X \text{ mol/L}$$

$$X = 0,0107 \text{ M}$$

La concentración de $\text{N}_2\text{O}_5 = 0,0210 - 0,0107 = 0,0103 \text{ M}$

- Tercer intervalo $t = 10 \text{ min}$ $P = 811 \text{ mm Hg} = 1,067 \text{ atm}$

$$\frac{1,067 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L/mol K} \times 328 \text{ K}} = 0,0210 + 1,5x \text{ mol/L}$$

$$x = 0,0124 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,0210 - 0,0124 = 0,0086 \text{ M}$$

En cada intervalo de medición se restó la concentración inicial de reactivo menos el valor obtenido para X, por lo tanto al sustituir estos valores en la ecuación integrada de primer orden se debe asumir el tiempo total transcurrido desde el inicio de la reacción y no sólo la diferencia con la medición anterior.

Ecuación integrada de primer orden:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

Reemplazando lo datos obtenidos para cada intervalo:

- Primer intervalo $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,0210 \text{ M}$ $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 0,0134 \text{ M}$
 $t_0 = 0 \text{ min}$ $t = 5 \text{ min}$

$$\ln \frac{0,0210}{0,0134} = k (5 \text{ min}) \quad k = 0,0901 \text{ min}^{-1}$$

- Segundo intervalo $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,0210 \text{ M}$ $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 0,0103 \text{ M}$
 $t_0 = 0 \text{ min}$ $t = 8 \text{ min}$

$$\ln \frac{0,0210}{0,0103} = k (8 \text{ min}) \quad k = 0,0892 \text{ min}^{-1}$$

- Tercer intervalo $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,0210 \text{ M}$ $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 0,0086 \text{ M}$
 $t_0 = 0 \text{ min}$ $t = 10 \text{ min}$

$$\ln \frac{0,0210}{0,0086} = k (10 \text{ min}) \quad k = 0,0898 \text{ min}^{-1}$$

Los valores de k calculados resultan constantes y por lo tanto la reacción es de primer orden. La constante de velocidad promedio es $0,0898 \text{ min}^{-1}$

11. La constante de velocidad de primer orden para la descomposición de N_2O_5 a NO_2 y O_2 a 70°C es $6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Suponga que iniciamos la reacción con 0,300 moles de N_2O_5 en un recipiente de 500 mL. Determine: (a) ¿cuántos moles de N_2O_5 quedarán después de 1,5 min? (b) ¿Cuántos min se requerirán para que la cantidad de N_2O_5 disminuya a 0,030 moles? (c) ¿cuál es la vida media?

Solución

- (a) La ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden es:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

Se puede reemplazar los moles o incluso los gramos de sustancia en los términos de concentración, puesto que el reactivo aparece tanto en el numerador como en el denominador. En este caso se quiere calcular el número de moles de reactivo que quedan después de 1,5 min, por lo tanto se reemplazarán directamente los moles, aunque se conoce el volumen del recipiente.

El tiempo de reacción debe convertirse a segundos, pues la constante específica de velocidad está expresada en segundos:

$$1,5 \text{ min} \times 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} = 90 \text{ s}$$

reemplazando se tiene que:

$$\ln \frac{0,300}{X} = 6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} (90 \text{ s})$$

$$\ln 0,300 - \ln X = 6,138$$

$$-1,204 - \ln X = 6,138$$

$$\ln X = -7,342$$

$$X = 6,48 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

- (b) En este caso se conocen las concentraciones inicial y final y se requiere calcular el tiempo necesario para esa disminución:

$$\ln \frac{0,300}{0,030} = 6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} X$$

$$\ln 10 = 6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} X$$

$$X = \frac{2,302}{6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 33,76 \text{ s}$$

Se necesitan aproximadamente 34 s para que la concentración disminuya de 0,300 moles a 0,030 moles.

(c) La vida media de una reacción de primer orden se determina como sigue:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{1/2} = 10,16 \text{ s}$$

12. La reacción $A \rightarrow B$ es de primer orden y k es $3,30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Si la concentración inicial de A es 0,400 M y la concentración inicial de B es cero, calcular : (a) la concentración molar de A y B al cabo de 200 min; (b) el tiempo que demoraría en descomponerse el 65 % de A.

Solución

(a) Este problema requiere un análisis previo:

- Se conoce la concentración inicial de ambos compuestos, reactante y producto.
- Utilizando la ecuación integrada de primer orden se puede calcular cuanto reactante queda después de 200 min de reacción.
- Por diferencia entre la concentración inicial y la concentración final de A, se obtiene cuanto A reaccionó.
- Finalmente si se conoce cuanto reactivo desapareció en ese tiempo, se puede determinar cuanto producto debe haber generado.

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$200 \text{ min} \times 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} = 12.000 \text{ s}$$

$$\ln \frac{0,400}{X} = 3,30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} (12.000 \text{ s})$$

$$\ln 0,400 - \ln X = 0,396$$

$$-0,916 - 0,396 = \ln X$$

$$-1,312 = \ln X$$

$$X = 0,269 \text{ M}$$

La concentración de A después de 200 min es 0,269 M, por lo tanto, ha desaparecido $0,400 \text{ M} - 0,269 \text{ M} = 0,131 \text{ M}$ del reactivo.

De acuerdo a la ecuación por cada mol de A que reacciona se forma 1 mol de B, entonces cuando reaccionan 0,131 M de A se forman 0,131 M de B.

- (b) Para una reacción de primer orden, el tiempo que demora en descomponerse un porcentaje determinado de reactante es independiente de la concentración de éste, como se demostrará en el cálculo siguiente:

Primero, hay que tener presente que en la ecuación de primer orden se debe reemplazar la concentración inicial y la concentración final de reactante, por lo tanto si reacciona el 65 % del reactivo, lo que queda sin reaccionar es $100 - 65 = 35 \%$.

♦ Método 1

Se puede trabajar con las concentraciones reales, o sea

$$0,400 \text{ M} \longrightarrow 100 \%$$

$$X \longrightarrow 35 \%$$

$$X = 0,140 \text{ M}$$

Conociendo las concentraciones inicial y final se reemplazan en la ecuación de primer orden:

$$\ln \frac{0,400}{0,140} = 3,30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} X$$

$$1,05 = 3,30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} X$$

$$X = 31.812 \text{ s}$$

Dividiendo este resultado por 3600 se convierte a horas:

$$\frac{31.812 \text{ s}}{3.600 \text{ s/hr}} = 8,84 \text{ hr}$$

◆ **Método 2**

Expresando las concentraciones de reactante en términos de porcentajes, se tiene que:

$$\ln \frac{100}{35} = 3,30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} X$$

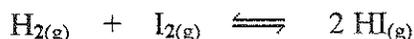
$$X = 31.812 \text{ s} = 8,84 \text{ hr}$$

Se puede comprobar que no es necesario conocer las concentraciones reales, sino que es suficiente expresar estas cantidades en porcentaje.

13. Experimentalmente se ha encontrado que la reacción entre el H_2 gaseoso y el I_2 gaseoso para producir HI gaseoso, es de orden uno con respecto a ambos reactantes. ¿Cuánto aumentará la velocidad de reacción si se triplica la presión manteniendo constante la temperatura?

Solución

La ecuación de la reacción es:



$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

Para determinar el efecto que producirá un aumento de la presión, se puede razonar de dos maneras:

- Un aumento de la presión al triple, a temperatura constante implica que el volumen disminuye a un tercio, dado que el producto PV es constante.

Si el volumen disminuye a $1/3$ entonces la concentración de las especies aumenta al triple.

- De la relación $P V = n R T$ se puede deducir que un cambio en la presión afecta directamente la concentración de cada reactivo, ya que:

$$P = \frac{n R T}{V} \quad \text{pero } \frac{n}{V} = M, \text{ entonces}$$

$$P = M \times R T$$

por lo tanto un aumento de la presión al triple aumenta la concentración también al triple.

Para determinar cómo varía la velocidad, se puede asumir valores para las concentraciones de reactantes antes de modificar la presión. Para hacer más fáciles los cálculos, se asumirá que:

$$[\text{H}_2] = 1 \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{I}_2] = 1 \text{ M}$$

entonces si las concentraciones aumentan al triple cuando se aumenta la presión, las nuevas concentraciones de reactantes serán:

$$[\text{H}_2] = 3 \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{I}_2] = 3 \text{ M}$$

Reemplazando estas concentraciones en la ley de velocidad, se obtiene:

$$v_2 = k (3 \text{ M}) (3 \text{ M})$$

$$v_1 = k (1 \text{ M}) (1 \text{ M})$$

dividiendo ambas expresiones queda:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k (9 \text{ M}^2)}{k (1 \text{ M}^2)}$$

simplificando se obtiene:

$$\frac{v_2}{v_1} = 9$$

La velocidad de reacción aumenta 9 veces cuando la presión se triplica.

- 14 . En una reacción de primer orden : $\text{A} \longrightarrow \text{B} + \text{C}$, se obtiene experimentalmente que la concentración inicial de A se reduce al 30 % en 10 hr. Calcular el tiempo necesario para que la concentración de A: (a) se reduzca al 80 % de la inicial; (b) se reduzca en un 40 %.

Solución

Las dos preguntas del problema parecen muy similares, sin embargo en la primera la concentración de A después del tiempo t es directamente la que se indica: 80% de la inicial, mientras que en la segunda pregunta se pide calcular el tiempo que se requiere para que la concentración de A llegue a $100 - 40 = 60$ % de la inicial.

Para reacción de primer orden:

$$\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = kt$$



Primero se debe calcular el valor de k con los datos entregados al inicio del problema:

$$[A]_0 = 100 \%$$

$$[A] = 30 \%$$

$$t = 10 \text{ hr}$$

Reemplazando

$$\ln \frac{100}{30} = k (10 \text{ hr})$$

$$\ln 3,333 = k (10 \text{ hr})$$

$$1,204 = k (10 \text{ hr})$$

$$k = 0,1204 \text{ hr}^{-1}$$

- (a) Para calcular el tiempo necesario para que la concentración de A disminuya al 80 %, reemplazamos:

$$[A]_0 = 100 \%$$

$$[A] = 80 \%$$

$$k = 0,1204 \text{ hr}^{-1}$$

$$\ln \frac{100}{80} = 0,1204 \text{ hr}^{-1} \times t$$

$$\ln 1,25 = 0,1204 t$$

$$0,223 = 0,1204 t$$

$$t = 1,85 \text{ hr}$$

- (b) Para calcular cuanto tiempo tarde en disminuir la concentración de A al 60 %

$$[A]_0 = 100 \%$$

$$[A] = 60 \%$$

$$k = 0,1204 \text{ hr}^{-1}$$

Reemplazando:

$$\ln \frac{100}{60} = 0,1204 \text{ hr}^{-1} \times t$$

$$t = 4,24 \text{ hr}$$

15. Para una reacción: $A_{(g)} \longrightarrow B_{(g)} + C_{(g)}$, que es de segundo orden, se encuentra que a 300 K la presión total varía de 600 mm Hg a 663 mm Hg en 33 min. La reacción se realiza en un recipiente a volumen constante y en el que inicialmente se introduce sólo el gas A. Calcular : (a) la constante específica de velocidad; (b) la concentración de A que ha reaccionado al cabo de los 33 min.

Solución

- (a) Para una reacción de segundo orden:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Las presiones parciales de los componentes de una mezcla gaseosa son proporcionales a las concentraciones relativas de esas especies, ya que:

$$PV = nRT$$

despejando P, queda

$$P = \frac{n}{V} RT$$

pero $\frac{n}{V} = M$

entonces $\frac{P}{RT} = M$

Al inicio de la reacción sólo hay un componente en el recipiente y por lo tanto la presión inicial, que es 600 mm Hg corresponde a la presión de A antes de reaccionar que expresada en atm es:

$$\frac{600 \text{ mm Hg}}{760 \frac{\text{mm Hg}}{\text{atm}}} = 0,789 \text{ atm}$$

reemplazando

$$[A]_0 = \frac{P_0}{RT}$$

$$[A]_0 = \frac{0,789 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 0,0321 \text{ mol L}^{-1}$$

Al cabo de 33 min de reacción, parte de la sustancia A ha reaccionado transformándose en B y C por lo tanto la presión final, 663 mm Hg corresponde a la presión que ejercen los 3 gases.

Ahora bien, se sabe que la presión del gas A debe disminuir durante este lapso, mientras que las presiones de los productos deben aumentar. Como no se conoce en cuanto varían las presiones parciales se puede expresar la variación de las presiones en función de la relación estequiométrica de la ecuación química:

	$A_{(g)}$	\longrightarrow	$B_{(g)}$	+	$C_{(g)}$
Presión inicial	0,789 atm		0 atm		0 atm
Presión a los 33 min	0,789-X		X		X

La presión total en el recipiente corresponde a la suma de las presiones parciales:

$$P_{\text{Total}} = P_A + P_B + P_C$$

La presión total al cabo de 33 min resultó ser 663 mm Hg, que expresada en atm es $663/760 = 0,872$ atm. Reemplazando los valores:

$$0,872 \text{ atm} = (0,789 - X) + X + X$$

$$0,872 \text{ atm} = 0,789 + X$$

$$X = 0,872 - 0,789 = 0,083 \text{ atm}$$

La presión parcial de A después de 33 min es entonces :

$$P = 0,789 - X$$

$$P = 0,789 - 0,083 = 0,706 \text{ atm}$$

Este valor se reemplaza entonces en:

$$[A] = \frac{P}{RT}$$

$$[A] = \frac{0,706 \text{ atm}}{0,082 \left[\frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \right] \times 300 \text{ K}}$$

$$[A] = 0,0287 \text{ mol L}^{-1}$$

Reemplazando en la ecuación de segundo orden:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{0,0287 \text{ mol L}^{-1}} = \frac{1}{0,0321 \text{ mol L}^{-1}} + k (33 \text{ min})$$

$$(34,84 - 31,18) \frac{\text{L}}{\text{mol}} = k (33 \text{ min})$$

$$k = 0,11 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

(b) La concentración inicial de A es:

$$[A]_0 = 0,0321 \text{ M}$$

La concentración final de A es:

$$[A] = 0,0287 \text{ M}$$

Por lo tanto, la cantidad de A que ha reaccionado es:

$$0,0321 - 0,0287 = 3,40 \times 10^{-3} \text{ M}$$

16. Estudiando la reacción de descomposición de una sustancia A se encuentra que en 1.000 s la concentración inicial de A queda reducida a la mitad. ¿Qué fracción de A quedará sin reaccionar a los 2.000 s en los siguientes casos: (a) la reacción es de orden cero con respecto a A; (b) la reacción es de orden 1 con respecto a A y (c) la reacción es de segundo orden con respecto a A.

Solución

(a) Orden Cero

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Por definición $t_{1/2}$ corresponde al tiempo que la concentración inicial queda reducida a la mitad, por lo tanto $t_{1/2} = 1000 \text{ s}$.

Expresando k en función de $[A]_0$:

$$1.000 = \frac{[A]_0}{2k}$$

$$k = \frac{[A]_0}{2.000}$$

Para reacción de orden cero:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$[A] = [A]_0 - \frac{[A]_0}{2.000} \times 2.000$$

por lo tanto

$$[A] = 0$$

es decir, al cabo de 2.000 s no quedará nada del reactivo A, cualquiera sea su concentración inicial

(b) orden 1

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

$$k = \frac{0,693}{1.000 \text{ s}} = 6,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

sea $[A]_0 = 1$

$[A] = X$

$$\ln \frac{1}{X} = 6,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 2.000 \text{ s}$$

$$\ln 1 - \ln X = 1,386$$

$$0 - \ln X = 1,386$$

$$\ln X = -1,386$$

$$X = 0,25$$

queda sin reaccionar 0,25 moles de un total inicial de 1 mol, o sea quedará el 25 % de la concentración inicial al cabo de 2.000 s, cualquiera sea el valor de la concentración inicial.

(c) Orden 2

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$k = \frac{1}{1.000[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \frac{1}{1.000[A]_0} \times 2.000 \text{ s}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \frac{2}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{3}{[A]_0}$$

invirtiendo las fracciones:

$$[A] = \frac{[A]_0}{3}$$

Por lo tanto cualquiera que sea la concentración inicial de A, a los 2.000 s quedará 1/3, es decir, un 33,3 %.

17. La velocidad de la reacción $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ac})$ se midió a diversas temperaturas y se obtuvieron los datos siguientes:

Temperatura (°C)	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
15	0,0521
25	0,101
35	0,184
45	0,332

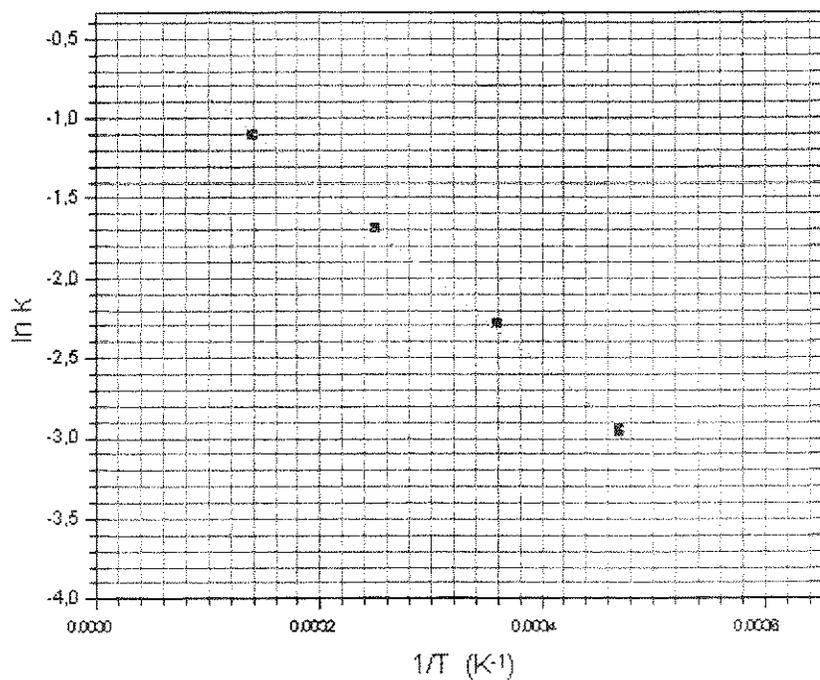
Con estos datos construya un gráfico de $\ln k$ en función de $1/T$. Utilizando este gráfico, determine el valor de E_a .

Solución

En primer lugar se calculan los valores de $1/T$ y $\ln k$:

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	$1/T \text{ K}^{-1}$	$k \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$\ln k$
15	288	$3,47 \times 10^{-3}$	0,0521	-2,955
25	298	$3,36 \times 10^{-3}$	0,101	-2,293
35	308	$3,25 \times 10^{-3}$	0,184	-1,693
45	318	$3,14 \times 10^{-3}$	0,332	-1,103

Graficando $\ln k$ versus $1/T$:



Del gráfico se obtiene el valor de la pendiente:

$$x_1 = 0,00334 \quad y_1 = -2,2$$

$$x_2 = 0,00350 \quad y_2 = -3,1$$

$$m = \frac{-3,1 - (-2,2)}{0,00350 - 0,00334} = \frac{-0,9}{1,6 \times 10^{-4}} = -5.625$$

La recta del gráfico tiene la forma de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln A$$

para la cual $m = -\frac{E_a}{R}$

reemplazando

$$-5.625 = -\frac{E_a}{R}$$

multiplicando ambos miembros por -1 y reemplazando $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ se obtiene:

$$E_a = 5.625 \text{ K} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$E_a = 46.766,25 \text{ J mol}^{-1}$$

dividiendo por 1.000 se expresa en kJ mol^{-1} :

$$E_a = 46,78 \text{ kJ mol}^{-1}$$

18. La descomposición en fase gaseosa de HI en H_2 e I_2 tiene $E_a = 182 \text{ kJ/mol}$. La constante de velocidad a 700°C es $1,57 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuál es el valor de k a (a) 600°C , (b) 800°C ?

Solución

Reemplazando la ecuación de Arrhenius a dos temperaturas distintas, T_1 y T_2 y dividiéndolas entre sí, se obtiene la ecuación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Para utilizar esta expresión, da exactamente lo mismo cuales temperaturas se asignen como T_1 y T_2 . Lo único importante es reemplazar los valores de T en escala Kelvin y asegurarse que el valor de k_2 y T_2 son concordantes y lo mismo es válido para las condiciones 1:

Para resolver este problema se da el valor de la constante específica de velocidad a 700°C y la E_a . En ambos casos se asumirá que los datos entregados por el problema corresponden a las condiciones 1:

(a) cálculo de k a 600°C

$$k_1 = 1,57 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$T_1 = 700^\circ\text{C} = 973 \text{ K}$$

$$k_2 = X$$

$$T_2 = 600^\circ\text{C} = 873 \text{ K}$$

Reemplazando

$$\ln \frac{X}{1,57 \times 10^{-3}} = -\frac{182.000 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{873} - \frac{1}{973} \right)$$

$$\ln X - \ln (1,57 \times 10^{-3}) = -21.890,8 (1,172 \times 10^{-4})$$

$$\ln X + 6,457 = -2,567$$

$$\ln X = -9,024$$

$$X = 1,20 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(b) cálculo de k a 800°C

$$k_1 = 1,57 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad T_1 = 700^\circ\text{C} = 973 \text{ K}$$

$$k_2 = X \quad T_2 = 800^\circ\text{C} = 1.073 \text{ K}$$

Reemplazando

$$\ln \frac{X}{1,57 \times 10^{-3}} = -\frac{182.000 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{1.073} - \frac{1}{973} \right)$$

$$\ln X - \ln (1,57 \times 10^{-3}) = -21.890,8 (-9,6 \times 10^{-5})$$

$$\ln X + 6,457 = 2,10$$

$$\ln X = -4,355$$

$$X = 0,0128 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

19. Para una reacción en particular, la elevación de la temperatura de 27°C a 37°C incrementa la velocidad por un factor de 2, ¿cuál es la energía de activación de la reacción?

Solución

En este problema no se conocen los valores de k_1 y k_2 , pero sí se sabe la razón entre esos dos valores

Primero se debe asignar que temperaturas serán T_1 y T_2 . Por lógica, como k aumenta con la temperatura, se preferirá asignar a T_2 la temperatura mayor:

$$T_1 = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$$

$$T_2 = 37^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$$

Como $k_2 > k_1$ y la velocidad aumenta en un factor de 2, eso significa que k_2 es el doble de k_1 :

$$\frac{k_2}{k_1} = 2$$

$$\ln 2 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right)$$

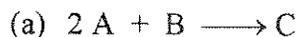
La energía de activación quedará expresada en la unidad de energía en que esté expresado R . En este caso se usará $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$0,693 = -\frac{E_a}{1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right) \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{0,693 \times 1,987 \text{ cal mol}^{-1}}{-1,075 \times 10^{-4}} = -E_a$$

$$E_a = 12.806 \text{ cal mol}^{-1} = 12,81 \text{ kcal mol}^{-1}$$

20. Escriba la ecuación de velocidad de los siguientes procesos elementales:



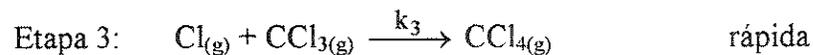
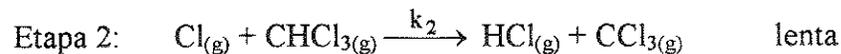
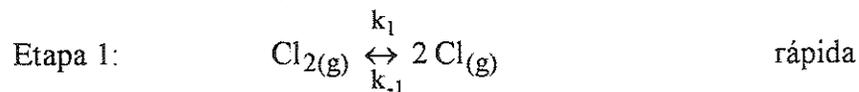
Solución

Un proceso elemental ocurre en una sola etapa y por lo tanto, la ecuación de velocidad se expresa en función de los términos de concentración de los reactantes, elevados al coeficiente estequiométrico que aparece en la ecuación que describe el proceso:

(a) $v = k [A]^2 [B]$

(b) $v = k [\text{NO}] [\text{O}_3]$

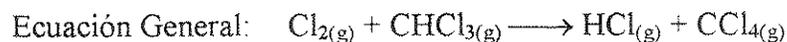
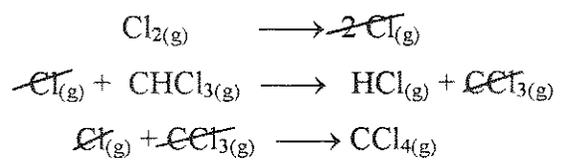
21. Se ha propuesto el mecanismo siguiente para la reacción en fase gaseosa del cloroformo, CHCl_3 , y el cloro, Cl_2 :



- (a) ¿Cuál es la ecuación general?; (b) ¿cuáles son los intermediarios en el mecanismo?; (c) ¿cuál es la molecularidad en cada una de las etapas elementales?; (d) ¿cuál es la etapa determinante de la velocidad?; (e) ¿cuál es la ecuación de velocidad que se predice para este mecanismo?

Solución

- (a) La ecuación general de una reacción corresponde a la suma algebraica de las etapas elementales:



- (b) Los intermediarios son aquellas especies que se producen y consumen en las etapas elementales, es decir, no aparecen en la ecuación general.

Por lo tanto, los intermediarios en esta reacción son: $\text{Cl}_{(\text{g})}$ y $\text{CCl}_{3(\text{g})}$

- (c) La molecularidad corresponde al número de moléculas que participan en una reacción química o en una etapa elemental.

La molecularidad de cada etapa elemental es:

Etapa 1: unimolecular, ya que aparece sólo una molécula de cloro en los reactantes.

Etapa 2: bimolecular, ya que participan 2 moléculas: $\text{Cl}_{(\text{g})}$ y $\text{CHCl}_{3(\text{g})}$

Etapa 3: bimolecular, ya que también participan dos moléculas de reactantes: Cl y CCl_3 .

- (d) La etapa determinante de la velocidad de una reacción química es la etapa lenta, o sea la etapa 2.

- (e) La ecuación de velocidad de toda reacción que ocurre en etapas, queda determinada por la etapa lenta. En este caso corresponde a la etapa 2:

$$v = k_2 [\text{Cl}] [\text{CHCl}_3]$$

pero la ecuación de velocidad no puede quedar expresada en función de la concentración de un intermediario, entonces se debe sustituir de la siguiente manera:

La especie intermediaria Cl se forma a partir de Cl₂, es decir, la concentración de Cl es proporcional a la concentración de Cl₂:

$$[\text{Cl}] \propto [\text{Cl}_2]$$

Si se observa la etapa 1, se puede apreciar que existe un equilibrio. Esto quiere decir que las velocidades directa e inversa son iguales, entonces:

$$k_1 [\text{Cl}_2] = k_{-1} [\text{Cl}]^2$$

$$[\text{Cl}]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Cl}_2]$$

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Cl}_2]}$$

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

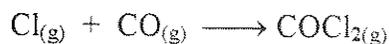
Reemplazando este término en la expresión para la velocidad, se obtiene:

$$v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3]$$

$$v = k [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3]$$

que corresponde a la ley de velocidad para esta reacción

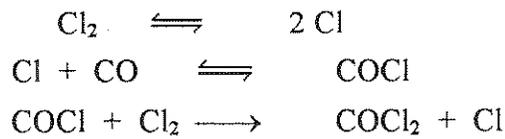
22. La reacción en fase gaseosa de cloro con monóxido de carbono para formar fosgeno:



obedece a la ecuación de velocidad siguiente:

$$v = \frac{\Delta[\text{COCl}_2]}{\Delta t} = k [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$$

Un mecanismo que comprende las etapas siguientes es consistente con esta ecuación de velocidad:



Considerando que este mecanismo sea correcto, ¿cuál de las etapas es la más lenta?, es decir, ¿cuál es la etapa determinante de la velocidad? Explique

Solución

Si se compara cada una de las etapas del mecanismo propuesto, se puede observar que ninguna de las etapas concuerda directamente con la ecuación de velocidad.

Sin embargo, uno de los términos de concentración que aparece en la ecuación de velocidad corresponde a CO. La única de las etapas en la que participa esta especie es la etapa 2, pero la otra especie es Cl, que corresponde a un intermediario y por lo tanto se debe reemplazar en términos de la etapa 1, tal como se hizo en el problema anterior. En ese caso la ecuación de velocidad quedaría:

$$v = k [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CO}]$$

y como se puede ver, no corresponde a la ecuación de velocidad.

La única alternativa que queda es suponer que la etapa determinante de la velocidad de reacción es la etapa 3, en la cual no aparece el CO, pero como el COCl es un intermediario, hay que expresarlo en términos de las especies que lo originan:

$$v = k [\text{COCl}] [\text{Cl}_2]$$

pero

$$[\text{COCl}] \propto [\text{CO}] [\text{Cl}]$$

y como el Cl es también una especie intermediaria, entonces:

$$[\text{Cl}] \propto [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Entonces se tiene que:

$$[\text{COCl}] = [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Reemplazando en la ecuación de velocidad:

$$v = k [\text{COCl}] [\text{Cl}_2]$$

$$v = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{Cl}_2]$$

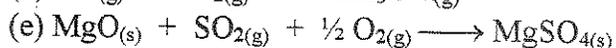
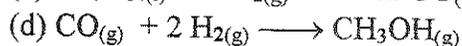
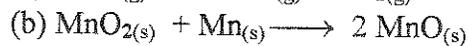
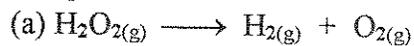
lo que finalmente queda

$$v = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{3/2}$$

Esta expresión corresponde exactamente a la ecuación de velocidad, lo que confirma que la etapa determinante de la velocidad es la etapa 3

Problemas para Resolver

1.1. Para cada una de las reacciones siguientes, indique como se relaciona la velocidad de desaparición de cada reactivo con la velocidad de aparición de cada producto:



1.2. Se midió la velocidad de desaparición de H^+ en la reacción siguiente:



Se obtuvieron los datos siguientes:

Tiempo (min)	$[\text{H}^+]$
0	1,85
79	1,67
158	1,52
316	1,30
632	1,00

Calcular la velocidad promedio de la reacción para el intervalo entre cada medición.

1.3. Utilizando los datos proporcionados en el problema 1.2 construya un gráfico de $[\text{H}^+]$ en función del tiempo. Trace las tangentes a la curva a $t = 100$ y $t = 500$ min. y determine las velocidades a estos tiempos.

1.4. En la descomposición del N_2O_5 a 45°C , según la ecuación: $2\text{N}_2\text{O}_{5(g)} \longrightarrow 4\text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ se obtuvo la siguiente información experimental:

$[\text{N}_2\text{O}_5]$	tiempo (s)
0,250	0
0,223	200
0,198	400
0,174	600
0,152	800
0,134	1000
0,120	1200

A partir de los datos de la tabla, responda: (a) ¿cuál es la velocidad de la reacción a $t = 500$ s?; (b) demuestre que la reacción es de primer orden; (c) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad a 45°C ?

- 1.5. Considere la combustión del metano: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Si la concentración de CH_4 disminuye a la velocidad de $0,40$ M/s, ¿cuáles son las velocidades de cambio de las concentraciones de CO_2 y de H_2O ?
- 1.6. Si la velocidad de aumento en la presión de NH_3 en un recipiente cerrado para la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ es 100 mm Hg/hr, ¿cuál es la velocidad de cambio de la presión total en el recipiente?
- 1.7. La descomposición de N_2O_5 en CCl_4 es: $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. La ecuación de velocidad para esta reacción es de primer orden con respecto a N_2O_5 . A 45°C la constante de velocidad es $6,08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Calcular la velocidad de reacción cuando: (a) $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,100$ M y (b) $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,305$ M.
- 1.8. Considere la reacción hipotética $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productos}$. La ecuación de velocidad para la reacción es de primer orden con respecto a A y de primer orden con respecto a B. Cuando las concentraciones iniciales de A y B son $0,050$ M y $0,80$ M respectivamente, la velocidad inicial que se observa es $1,6 \times 10^{-3}$ M/s. (a) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad? (b) ¿cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (c) ¿cómo cambia la velocidad si la concentración inicial de A se triplica?
- 1.9. La reacción: $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ es de segundo orden con respecto a NO y de primer orden con respecto a O_2 . Cuando $[\text{NO}] = 0,030$ M y $[\text{O}_2] = 0,040$ M, la velocidad observada es $7,2 \times 10^{-5}$ M/s. (a) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad? (b) ¿cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (c) ¿cómo cambia la velocidad si la concentración de NO se disminuye en un factor de 2?
- 1.10. Se obtuvieron los datos siguientes para la reacción en fase gaseosa entre el óxido nítrico y el bromo a 273°C : $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NOBr}(\text{g})$

Experimento	[NO]	[Br ₂]	Veloc. aparición de NOBr (M/s)
1	0,10	0,10	12
2	0,10	0,20	24
3	0,20	0,10	48
4	0,30	0,10	108

determinar la ecuación de velocidad. (b) calcular el valor de k para la aparición de NOBr. (c) ¿cuál es la relación entre la velocidad de aparición de NOBr y la velocidad de desaparición de Br_2 ? (d) ¿cuál es la velocidad de aparición de NOBr cuando $[\text{NO}] = 0,15$ M y $[\text{Br}_2] = 0,25$ M? (e) ¿cuál es la velocidad de desaparición de Br_2 cuando $[\text{NO}] = 0,075$ M y $[\text{Br}_2] = 0,185$ M?

1.11. Los datos obtenidos para la reacción $\text{BF}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{F}_3\text{BNH}_3(\text{g})$ son los siguientes:

Experimento	$[\text{BF}_3]$	$[\text{NH}_3]$	Veloc. inicial (M/s)
1	0,250	0,250	0,2130
2	0,250	0,125	0,1065
3	0,200	0,100	0,0682
4	0,350	0,100	0,1193
5	0,175	0,100	0,0596

Determine: (a) ¿cuál es la ecuación de velocidad para la reacción? (b) ¿cuál es el orden general de reacción? (c) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad para la reacción?

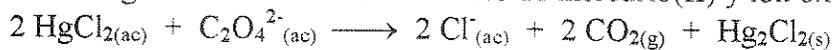
1.12. El sulfuro de hidrógeno, H_2S es un contaminante común en las aguas de desecho industriales. Una forma de eliminar esta sustancia es tratar el agua con cloro, en cuyo caso se efectúa la reacción siguiente: $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})} + \text{Cl}_{2(\text{ac})} \longrightarrow \text{S}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{Cl}^-_{(\text{ac})}$. La velocidad de esta reacción es de primer orden con respecto a cada reactivo. La constante de velocidad para la desaparición de H_2S a 28°C es $3,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Si en un momento dado, la concentración de H_2S es $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ y la del Cl_2 es $0,070 \text{ M}$, ¿cuál es la velocidad de formación del Cl^- ?

1.13. Los datos obtenidos para la reacción: $\text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})} + \text{HCl}_{(\text{g})}$ son:

Experimento	$[\text{CH}_3\text{Cl}]$	$[\text{H}_2\text{O}]$	Veloc. inicial (M/s)
1	0,500	0,500	22,700
2	0,750	0,500	34,050
3	0,500	0,750	51,075
4	0,500	0,250	5,675
5	0,750	0,125	2,128

Calcule: (a) la ecuación de velocidad para la reacción; (b) el orden general de la reacción; (c) el valor de la constante de velocidad para la reacción.

1.14. Considere la siguiente reacción entre cloruro de mercurio(II) y ion oxalato:



Se determinó la velocidad inicial de esta reacción para diversas concentraciones de HgCl_2 y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y se obtuvo los siguientes datos:

Experimento	$[\text{HgCl}_2]$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	velocidad (M s^{-1})
1	0,105	0,15	$1,8 \times 10^{-5}$
2	0,105	0,30	$7,1 \times 10^{-5}$
3	0,052	0,30	$3,5 \times 10^{-5}$
4	0,052	0,15	$8,9 \times 10^{-5}$

- (a) ¿cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?; (b) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad?; (c) ¿cuál es la velocidad de reacción cuando la concentración de HgCl_2 es 0,080 M y la de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ es 0,10 M, si la temperatura es la misma que la utilizada para obtener los datos mostrados antes?
- 1.15. La velocidad de descomposición de una sustancia es de primer orden. Dado que $k = 3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, ¿cuál es la vida media de la reacción?
- 1.16. Calcule la constante específica de velocidad de la desintegración del radio-225, cuya vida media es de 14,8 días.
- 1.17. La descomposición de una sustancia sigue una ecuación de primer orden. Si se requieren $6,8 \times 10^3 \text{ s}$ para que la concentración de la sustancia disminuya a la mitad de su valor inicial, ¿cuál es el valor de la constante de velocidad?
- 1.18. La vida media del Ac^{225} es de 10 días, ¿a qué porcentaje disminuirá la actividad de ese isótopo al cabo de 50 días?
- 1.19. La urea, NH_2CONH_2 , es el producto final del metabolismo de las proteínas en los animales. La descomposición de la urea en HCl 0,1 M se efectúa de acuerdo a la reacción: $\text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{HCO}_3^-(\text{ac})$. La reacción es de primer orden respecto a la urea. Cuando la [urea] es 0,200 M, la velocidad a $61,05^\circ\text{C}$ es $8,56 \times 10^5 \text{ M s}^{-1}$. (a) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad, k ?; (b) ¿cuál es la concentración de urea en esta solución después de $5,00 \times 10^3 \text{ s}$ si la concentración inicial es 0,500 M?; (c) ¿cuál es la vida media de esta reacción a $61,05^\circ\text{C}$?
- 1.20. La vida media del bismuto-214 es de 20 min. Si la cantidad inicial de Bi^{214} que se dispone es 0,01 g, ¿qué cantidad de ese isótopo restará al cabo de 2 h? ¿cuántos átomos de bismuto-214 quedan al cabo de ese tiempo?
- 1.21. La vida media de una reacción de segundo orden respecto a A es de 80 minutos, si la concentración inicial de A es 0,05 M, calcula la constante de velocidad de dicha reacción.
- 1.22. Para una determinada reacción: $\text{A} \rightarrow \text{Productos}$, se comprobó que si la concentración inicial de A es 0,03 M, el tiempo de vida media es 17,1 min y si la concentración de A es 0,02 M, la vida media es 25,6 min. Hallar el orden de reacción y la constante de velocidad.
- 1.23. Una reacción de primer orden posee un período de semirreacción de 1 h. Calcular el tiempo necesario para que la concentración de reactante llegue a un 20 % de la inicial.

- 1.24. A partir de los datos siguientes para el rearrreglo de primer orden del CH_3NC en fase gaseosa a 215°C , calcular la constante de velocidad de primer orden y la vida media para la reacción:

Tiempo (s)	Presión CH_3NC (mmHg)
0	502
2000	335
5000	180
8000	95,5
12000	41,7
15000	22,4

- 1.25. La descomposición de N_2O_5 se ha estudiado en solución en CCl_4 a 45°C . Se obtuvieron los datos siguientes:

Tiempo (min)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$
0	0,90
5	0,75
10	0,63
20	0,44
50	0,15

Determine si la reacción es de primer o segundo orden con respecto a N_2O_5 y el valor de k .

- 1.26. La constante de velocidad de primer orden para la descomposición de cierto antibiótico en agua a 20°C es $1,65 \text{ año}^{-1}$. (a) Si una solución $6,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ del antibiótico se guarda a 20°C , ¿cuál será la concentración después de 3 meses? ¿después de 1 año? (b) ¿cuánto tiempo se requerirá para que la concentración de la solución disminuya a $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$? (c) ¿cuál es la vida media?
- 1.27. El ciclopentadieno, C_5H_6 , es un hidrocarburo con un punto de ebullición bajo (40°C). El ciclopentadieno reacciona consigo mismo para formar dicitopentadieno, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, una reacción que en química orgánica se denomina reacción de Diels-Alder:
- (a) se monitoreó una solución $0,040 \text{ M}$ de C_5H_6 a través de la reacción y se obtuvo los siguientes datos:

Tiempo (s)	$[\text{C}_5\text{H}_6]$
0	0,0400
50	0,0300
100	0,0240
150	0,0200
200	0,0174

Haga gráficos $[\text{C}_5\text{H}_6]$ vs. tiempo; $\ln[\text{C}_5\text{H}_6]$ vs. tiempo y $1/[\text{C}_5\text{H}_6]$ vs. tiempo, ¿cuál es el orden de la reacción? ¿cuál es el valor de la constante de velocidad?; (b) el dicitopentadieno puede "descomponerse" a ciclopentadieno al calentarlo hasta su

punto de ebullición (170°C). Se obtuvo los siguientes datos para la descomposición $C_{10}H_{12} \rightarrow 2C_5H_6$:

Tiempo (s)	$[C_{10}H_{12}]$
0	0,00200
40	0,00131
80	0,00086
120	0,00056
160	0,00037
200	0,00024

Confeccione gráficos de $[C_{10}H_{12}]$ vs. tiempo, $\ln [C_{10}H_{12}]$ vs. tiempo y $1/[C_{10}H_{12}]$ vs. tiempo y determine cuál es el orden de reacción y la constante de velocidad.

1.28. El cloruro de sulfurilo, SO_2Cl_2 , se descompone en fase gaseosa a SO_2 y Cl_2 . La concentración de SO_2Cl_2 se monitoreó a lo largo de la reacción. Al graficar $\ln [SO_2Cl_2]$ vs tiempo resultó una recta y se encontró que en 240 s la concentración disminuyó de 0,400 M a 0,280 M, (a) determine la constante de velocidad para la reacción: $SO_2Cl_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$; (b) determine la vida media de la reacción.

1.29. La velocidad de descomposición en fase gaseosa del NO_2 para formar NO y O_2 es de segundo orden respecto al reactante. Si la concentración de NO_2 a 383°C varía con el tiempo como se muestra en la tabla que sigue, ¿cuál es el valor de k?

Tiempo (s)	$[NO_2]$
0	0,100
5	0,017
10	0,0090
15	0,0062
20	0,0047

1.30. Una reacción hipotética: $A \longrightarrow$ productos, es de segundo orden con respecto a A. La vida media de una reacción en la que inicialmente había una concentración 1,66 M de A es 310 min. ¿Cuál es el valor de k?

1.31. Una reacción muestra que la vida media no depende de la concentración inicial de reactivo, es una reacción de primer o segundo orden?

1.32. En la reacción $2N_2O_{5(g)} \longrightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$, la energía de activación, E_a , y el ΔE general son 100 kJ/mol y -23 kJ/mol respectivamente. (a) Haga un esquema del perfil de energía para esta reacción; (b) ¿cuál es la E_a para la reacción inversa?

1.33. En la descomposición no catalizada del $H_2O_{2(ac)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$, la energía de activación y ΔE general son 75,3 kJ/mol y -98,1 kJ/mol respectivamente. (a) Haga un esquema del perfil de energía para esta reacción; (b) determine la E_a de la reacción inversa.

- 1.34. Dos reacciones tienen valores idénticos para la E_a , ¿tendrán el mismo valor para la constante de velocidad si las reacciones se realizan a la misma temperatura? Explique
- 1.35 El ácido cetoglutárico se descompone en solución acuosa a través de una reacción de primer orden: Veloc. desaparición = k_1 [ácido cetoglutárico].

Temp. (°C)	k_1 (s)
0	$2,5 \times 10^{-5}$
20	$4,75 \times 10^{-4}$
40	$5,77 \times 10^{-3}$
60	$5,49 \times 10^{-2}$

- (a) haga un gráfico de $\ln k_1$ vs. $1/T$.
- (b) calcule el valor de E_a y $\ln A$
- 1.36. La velocidad de la reacción $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{ac}) + \text{OH}(\text{ac}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ac})$ se midió a diversas temperaturas y se obtuvieron los datos siguientes:

Temperatura (°C)	k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
0	0,100
5	0,017
10	0,0090
15	0,0062

Con estos datos construya un gráfico de $\ln k$ en función de $1/T$. Utilizando este gráfico, determine el valor de E_a .

- 1.37. La dependencia de la temperatura de la constante de velocidad para la reacción:



se ha tabulado en la siguiente tabla. Calcular E_a y A .

Temperatura (K)	k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
600	0,028
650	0,22
700	1,3
750	6,0
800	23

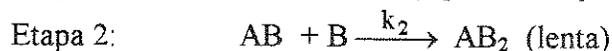
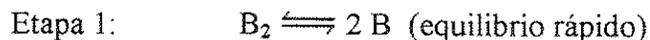
- 1.38. La constante de velocidad de primer orden para la hidrólisis de un compuesto orgánico varía con la temperatura de la siguiente manera:

Temperatura (K)	k (s ⁻¹)
300	1,0 × 10 ⁻⁵
320	5,0 × 10 ⁻⁵
340	2,0 × 10 ⁻⁴
355	5,0 × 10 ⁻⁴

A partir de estos datos calcule la energía de activación en kJ/mol.

- 1.39. La energía de activación para la reacción: $2 \text{NO}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$ es 114 kJ/mol. Si $k = 0,75 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 600°C, determine el valor de k a 500°C.
- 1.40. A 20°C la constante de velocidad para la descomposición de una sustancia es $3,20 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y a 50°C tiene un valor de $7,40 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Calcular la energía de activación para esta reacción.
- 1.41. La constante de velocidad k para una reacción es $3,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 0°C. Calcular k a 75°C si (a) $E_a = 47,8 \text{ kJ/mol}$; (b) $E_a = 125 \text{ kJ/mol}$.
- 1.42. Calcular la energía de activación para una reacción cuya velocidad se multiplica por cuatro al pasar la temperatura de 290 K a 312 K.
- 1.43. Para una reacción en particular, la elevación de la temperatura de 39°C a 50°C incrementa la velocidad por un factor de 3, ¿cuál es la energía de activación de la reacción?
- 1.44. Si una reacción a 70°C posee una energía de activación de 25,5 kcal/mol, ¿a qué temperatura se duplicará la velocidad de reacción si se mantienen constantes las demás variables?
- 1.45. La energía de activación de una reacción es 38,2 kJ/mol, ¿cuántas veces más rápida será la reacción a 40°C que a 0°C?
- 1.46. Escriba la ecuación de velocidad correspondiente a los siguientes procesos elementales:
- (a) $\text{O}_3 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}$
- (b) $\text{A} + 2 \text{B} \longrightarrow \text{C}$
- (c) $\text{KClO} + \text{KClO} \longrightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_2$
- 1.47. Escribir la ecuación de velocidad de la reacción: $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \longrightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$ si el mecanismo obtenido experimentalmente es:
- Etapas: $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ lenta
- $\text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2$ rápida
- Indica además si hay algún intermediario de reacción. ¿cómo se puede comprobar si este mecanismo es correcto?

- 1.48. Para una reacción global del tipo : $2 AB + B_2 \longrightarrow 2 AB_2$, se ha comprobado que su mecanismo transcurre en dos etapas:



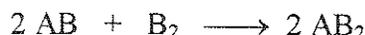
Escribe la ecuación de velocidad.

- 1.49. La reacción $H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2 HI_{(g)}$ tiene por ecuación de velocidad $v = k [H_2] [I_2]$. Durante años se ha supuesto que era una reacción elemental, sin etapas intermedias, sin embargo desde hace tiempo hay evidencias de que el proceso puede ser más complejo y se ha propuesto el siguiente mecanismo:



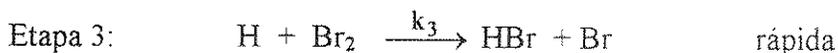
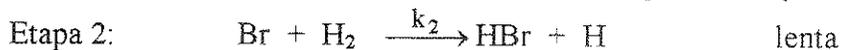
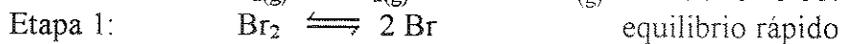
Comprueba si este posible mecanismo está de acuerdo con la ecuación de velocidad.

- 1.50. Proponga un mecanismo y demuestre su validez para la reacción genérica:



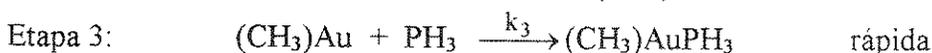
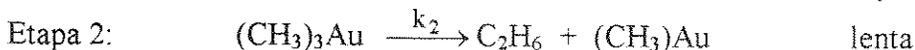
si se sabe que su ecuación de velocidad es $v = k[AB]^2 [B_2]$ y que por espectroscopía molecular se ha detectado la presencia de la especie A_2B_2 como único intermediario de la reacción.

- 1.51. Para la reacción: $H_{2(g)} + Br_{2(g)} \longrightarrow 2 HBr_{(g)}$ el mecanismo obtenido es:



Comprobar que la ecuación de velocidad es: $v = k [H_2] [Br_2]^{1/2}$

- 1.52. En una solución de un hidrocarburo, el compuesto de oro $(CH_3)_3AuPH_3$ se descompone en etano, C_2H_6 , y un compuesto de oro diferente, $(CH_3)AuPH_3$. Se ha propuesto el mecanismo siguiente para la descomposición del $(CH_3)_3AuPH_3$:



Determine: (a) la ecuación general; (b) los compuestos intermediarios en el mecanismo; (c) la molecularidad de cada una de las etapas elementales; (d) la etapa determinante de la velocidad; (e) la ecuación de velocidad que predice este mecanismo; (f) el efecto sobre la velocidad de reacción si se agrega PH_3 a la solución de $(CH_3)_3AuPH_3$.

Equilibrio Químico

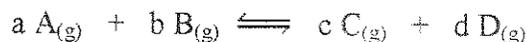
Capítulo 2

Las reacciones químicas se pueden dividir en reversibles e irreversibles, según puedan transcurrir en los dos sentidos o en uno sólo.

En las reacciones reversibles tanto las sustancias reaccionantes como los productos intervienen en la reacción, porque se forman y consumen a la vez. Cuando se alcanza el equilibrio, las concentraciones de reactantes y productos se mantienen constantes, porque *se forman y consumen a la misma velocidad*.

2.1. CONSTANTE DE EQUILIBRIO. LEY DE ACCIÓN DE MASAS

Si tenemos un proceso químico expresado de forma general como:



podemos decir que este sistema evolucionará hacia el estado de equilibrio espontáneamente cuando la variación de energía libre sea menor que cero ($\Delta G < 0$) y diremos que el sistema se encuentra en estado de equilibrio cuando $\Delta G = 0$.

De este modo en el equilibrio se cumplirá que:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

donde ΔG° es la variación de energía libre en condiciones estándar de la reacción. R y T son igualmente constantes, por lo que la relación entre las presiones parciales en el equilibrio también lo es. Esta es la **constante de equilibrio**, expresada en función de las presiones parciales de las sustancias presentes en el equilibrio:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

donde P_i son las presiones parciales de cada sustancia gaseosa:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V_T}$$

por tanto

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

K_p depende de la temperatura a la que se alcance el equilibrio, así como de la naturaleza de las sustancias presentes.

de forma que:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

En una reacción donde todas las especies son gaseosas podemos calcular K_p si hemos determinado previamente el valor de ΔG° que, como ya sabemos, depende de ΔH° y ΔS° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Cuando se alcanza el equilibrio a una determinada temperatura en el proceso descrito anteriormente, se comprueba de forma experimental que existe una relación constante entre las concentraciones de los productos y las de los reactivos y se puede expresar como:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Esta ecuación se conoce como **ley de acción de masas**, donde K_c es la constante de equilibrio expresada en función de las concentraciones de las especies presentes.

2.2. RELACIÓN ENTRE LAS DISTINTAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Supongamos el proceso anterior : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$, donde todas las especies son gaseosas. La constante K_c para este equilibrio es:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Según la ecuación de estado de los gases ideales, la presión de una sustancia gaseosa i :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V_T}$$

pero
$$\frac{n_i}{V_T} = C_i$$

entonces
$$P_i = C_i RT$$

o bien
$$C_i = \frac{P_i}{RT}$$

sustituyendo este valor en la expresión para K_c :

$$K_c = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n_g}$$

siendo $\Delta n_g = (c + d) - (a + b)$

Sustituyendo ahora K_p por su valor se tiene:

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n_g} \quad \text{o bien} \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g}$$

que también se puede expresar como:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

2.3. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Son aquellos equilibrios en los que existen varias sustancias en distinta fase. En cada una de las fases se alcanza un equilibrio, por tanto si nos fijamos en la fase gaseosa, que es la más interesante desde el punto de vista del equilibrio químico, sólo aparecerán en ella las concentraciones de las especies gaseosas, ya que las concentraciones de sólidos y líquidos son constantes en dicha fase.

Ejemplo : Para la reacción: $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

$$K_c' = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

Como las concentraciones de las dos especies sólidas son constantes, independiente de la cantidad presente de cada una de ellas, estos valores constantes se pueden incluir en el valor de la K_c , por lo tanto

$$\frac{K_c'[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = \text{constante} = K_c$$

entonces $K_c = [\text{CO}_2]$

De igual modo $K_p = P_{\text{CO}_2}$

2.4. CARACTERÍSTICAS DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Las características más importantes del equilibrio químico son:

- » Concentración de soluto, presión de vapor, masa de sólido sin disolver, etc., que no varían con el tiempo.
- » El estado de equilibrio no intercambia materia con su entorno. Si la descomposición del CaCO_3 la iniciáramos en un recipiente abierto, nunca se alcanzaría el equilibrio, pues el CO_2 escaparía.
- » El equilibrio es un estado dinámico en el que se producen continuos cambios en ambos sentidos a la misma velocidad; por esta razón no varían sus propiedades macroscópicas
- » La temperatura es la variable fundamental que controla el equilibrio. Así pues, a 1.400 K, la constante de equilibrio K_p para la disociación de bromo molecular en bromo atómico es 0,05, mientras que a 1.600 K la constante K_p tiene un valor de 0,25, sea cual fuera la cantidad de Br_2 reaccionante.

2.5. FACTORES QUE MODIFICAN EL EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

Existen diversos factores capaces de modificar el estado de equilibrio en un proceso químico, como son: la temperatura, la presión y el efecto de las concentraciones.

Esto significa que si en una reacción química en equilibrio se modifica la presión, la temperatura o la concentración de alguna de las especies reaccionantes, el equilibrio evolucionará en uno u otro sentido hasta alcanzar un nuevo estado.

La influencia de los tres factores señalados anteriormente se pueden inducir de manera cualitativa, según el Principio de Le Chatelier:

Si en un sistema se modifica alguno de los factores que influyen en el mismo (T, P ó concentración), el sistema evolucionará de forma que se va a desplazar en el sentido que contrarreste dicha variación.

- **Efecto de la temperatura**

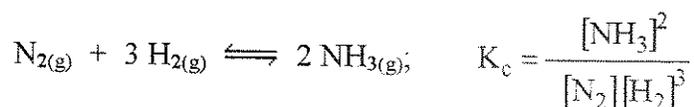
Es la única variable que además de influir en el equilibrio modifica el valor de su constante. Si una vez alcanzado el equilibrio se aumenta la temperatura, siguiendo el principio de Le Chatelier, el sistema se opondrá a ese aumento de energía calorífica desplazándose en el sentido en que absorba calor, es decir, en el sentido en que la reacción sea endotérmica, y viceversa.

- **Efecto de la presión**

La variación de presión en un equilibrio influye solamente cuando en éste intervienen especies en estado gaseoso. Una variación de la presión total no modifica el valor de la constante de equilibrio, aunque puede modificar las concentraciones de las sustancias presentes en él si hay variación en el número de moles, ya que si $\Delta n_g = 0$ no influye la variación de presión. Si este parámetro aumenta, la reacción se desplaza hacia el lado en el que hay menor número de moles gaseosos, y viceversa.

- **Efecto de las concentraciones**

La variación de la concentración de cualquiera de las especies que intervienen en el equilibrio no afecta a la constante K_c , pero modifica las concentraciones de las otras sustancias presentes en el equilibrio, de manera que un aumento de alguna de estas concentraciones desplaza el equilibrio en sentido contrario, y viceversa. Así, por ejemplo, si en el equilibrio de formación del amoníaco:



disminuimos la $[\text{NH}_3]$ a medida que se va obteniendo, el equilibrio se desplazará hacia la derecha y producirá más NH_3 con el fin de mantener la relación de concentraciones que indica la expresión de equilibrio, que es constante.

2.6. VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA

Para hallar la relación entre las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas utilizaremos la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Esta ecuación, integrada entre dos estados diferentes, dará:

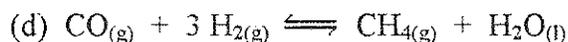
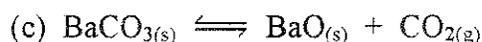
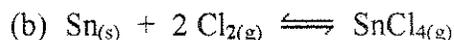
$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

donde ΔH° es el calor normal de reacción y T_1 y T_2 son las temperaturas expresadas en Kelvin.

Esta expresión sólo se cumple cuando ΔH° es constante en el intervalo de temperatura considerado.

Problemas Resueltos

1. Escribir la expresión de K_c para las reacciones:



Solución



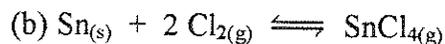
En primer lugar hay que recordar que la expresión de equilibrio representa la razón entre las concentraciones de equilibrio de productos y reactantes, todas expresadas en mol/litro. La molaridad se representa encerrando la fórmula del compuesto entre corchetes ([])

Entonces para empezar, escribimos la fracción que representa a K_c :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}][\text{O}_2]}$$

Cada una de estas especies debe llevar un exponente igual al coeficiente estequiométrico que aparece en la ecuación balanceada, por lo tanto en este caso quedará:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 [\text{O}_2]}$$



En este ejemplo, sólo dos sustancias se encuentran en estado gaseoso, luego la expresión de equilibrio queda:

$$K_c = \frac{[\text{SnCl}_4]}{[\text{Cl}_2]^2}$$

El Sn sólido tiene concentración constante, sin importar que cantidad se encuentre presente en el recipiente de equilibrio y por lo tanto esta cantidad va incorporada en el valor de K_c . Para demostrar que un sólido tiene concentración constante, se verá el siguiente ejemplo:

Suponiendo que en el equilibrio hay 10 g de Sn sólido. Esta cantidad se debe expresar en moles/L, utilizando las siguientes relaciones:

$$M = \frac{\text{moles de sustancia}}{\text{volumen en L}}$$

$$\text{moles} = \frac{\text{masa de sustancia (g)}}{\text{peso atómico}} \quad \text{y} \quad V = \frac{\text{masa (g)}}{\text{densidad}}$$

reemplazando estas últimas dos expresiones en la primera se tiene que:

$$M = \frac{\frac{\text{masa (g)}}{\text{peso atómico (g/mol)}}}{\frac{\text{masa (g)}}{\text{densidad (g/mL)} \times 1000 \text{ (mL/L)}}$$

simplificando la expresión, queda

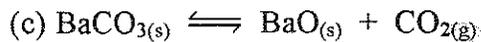
$$M = \frac{\text{densidad (g/mL)} \times 1000 \text{ (mL/L)}}{\text{peso atómico (g/mol)}}$$

y así se puede ver que la molaridad no depende de la cantidad de sustancia. Reemplazando la densidad del estaño (7,30 g/mL) y el peso atómico (118,69 g/mol):

$$M = \frac{7,30 \text{ (g/mL)} \times 1000 \text{ (mL/L)}}{118,69 \text{ (g/mol)}} = 61,5 \text{ mol/L}$$

Esta concentración molar es constante, independiente de la cantidad de estaño que se

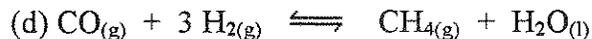
utilice.



La expresión de equilibrio para esta reacción es simplemente

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

ya que las restantes sustancias se encuentran en estado sólido.



En este ejemplo, uno de los productos es un líquido puro, para el cual rige el mismo predicamento que para los sólidos, es decir, la concentración es constante, independiente de la cantidad de sustancia presente, y por lo tanto este valor va incorporado en el valor de K_c .

$$K_c = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3}$$

2. Escribir la ecuación de un sistema en equilibrio cuya constante K_c se expresa de la siguiente forma:

$$a) K_c = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2}$$

$$b) K_c = \frac{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{BrCl}]^2}$$

$$c) K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Solución

$$(a) K_c = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2}$$



Ahora se procede de manera inversa que en el problema anterior, de modo que las especies que aparecen en el numerador se escriben a la derecha y el H_2S corresponde al reactante. El H_2 y el H_2S aparecen elevados a 2, por lo tanto en la ecuación tienen coeficiente 2:



a modo de verificación, se cuentan los átomos de cada elemento en cada lado de la ecuación.

$$(b) K_c = \frac{[Br_2][Cl_2]}{[BrCl]^2} \quad 2 BrCl = Br_2 + Cl_2$$

El bromo y el cloro aparecen en el numerador de la expresión de equilibrio, por lo tanto son los productos de la reacción. El BrCl corresponde al reactante y debe llevar coeficiente 2 en la ecuación balanceada, ya que su concentración está elevada al cuadrado en la expresión de equilibrio:

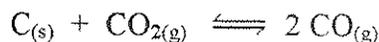


$$(c) K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \quad CO_2 = 2 CO$$



Esta vez la ecuación no quedó balanceada, ya que, aunque el número de átomos de O en ambos lados está correcto, en el lado izquierdo se tiene sólo 1 átomo de C mientras que en el lado derecho hay 2.

No se puede modificar los coeficientes de las especies que aparecen en la ecuación, por lo tanto los átomos faltantes en el lado izquierdo debe ser una especie sólida o líquida y por esa razón no aparece en la expresión de equilibrio. Como lo que falta es 1 átomo de C, entonces en el lado izquierdo debemos agregar $C_{(s)}$:



Es necesario tener en cuenta que no siempre va a ser posible obtener la ecuación a partir de la expresión de equilibrio de una reacción heterogénea. Este ejemplo es un caso sencillo, pero en situaciones como el ejercicio 1(c), esto no va a ser posible.

3. Para la reacción: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \quad \Delta H = +22,13 \text{ kcal}$

Explicar el efecto sobre el estado de equilibrio de:

- un aumento de la temperatura
- un aumento de presión
- un aumento de la concentración de Cl_2
- un aumento de concentración de PCl_5
- presencia de catalizador.

Solución

(a) aumento de la temperatura:

Esta es la única variable que además de influir en el equilibrio, produce una

modificación del valor de la constante. Para esta reacción la entalpía (ΔH) es positiva, lo que significa que es endotérmica, por lo tanto un aumento de la temperatura producirá un aumento del valor de la constante y un desplazamiento del equilibrio en el sentido en que absorba calor. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, para formar más producto.

(b) aumento de presión:

Un aumento de la presión afecta sólo a las especies que se encuentran en estado gaseoso. El sistema reaccionará en el sentido de disminuir la presión y eso se logra disminuyendo el número de moles gaseosos en la mezcla. El equilibrio se desplazará hacia la izquierda, ya que en los reactantes hay menor número de moles gaseosos que en los productos.

(c) Aumento de la concentración de Cl_2 :

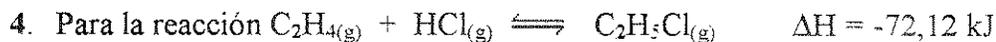
El sistema tiende a hacer desaparecer el efecto perturbador de aumentar la concentración de uno de los productos haciéndolo reaccionar con el PCl_3 presente para formar más PCl_5 . El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

(d) Aumento de la concentración de PCl_5 :

El aumento de la concentración de PCl_5 tiene el efecto contrario. Debe formarse mayor cantidad de productos para hacer disminuir la concentración del reactivo adicionado. El equilibrio se desplaza hacia la derecha.

(e) presencia de catalizador:

Un catalizador sólo influye en la rapidez con que un sistema alcance el equilibrio, pero una vez que se alcanza el equilibrio, la adición de un catalizador no produce ningún efecto en las concentraciones de las especies presentes.



Explicar el efecto sobre el equilibrio de:

- disminución de la temperatura
- aumento de la presión
- disminución de la concentración de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$

Solución

(a) disminución de la temperatura:

Esta es una reacción exotérmica, por lo tanto al disminuir la temperatura se favorece la reacción directa. El equilibrio se desplaza hacia la formación de producto.

(b) ~~disminución~~ ^{aumento} de la presión:

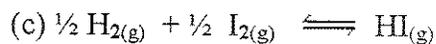
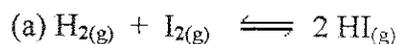
En esta reacción hay mayor número de moles gaseosos en los reactantes que en los productos, por lo tanto cuando se aumenta la presión la reacción se desplaza en el

sentido de disminuir la cantidad de partículas gaseosas y de ese modo aminorar el efecto del aumento de presión. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, que es donde hay menos moles gaseosas.

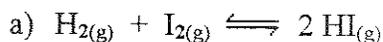
(c) disminución de la concentración de C_2H_5Cl :

El C_2H_5Cl es el producto de la reacción, por lo que al disminuir su concentración, el sistema debe compensar esa disminución formando más cantidad de producto. El equilibrio se desplaza hacia la derecha.

5. A $500^\circ C$, las concentraciones de los gases de una mezcla de equilibrio son: $[H_2] = 8,60 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[I_2] = 2,63 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[HI] = 1,02 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Calcular el valor de K_c para la reacción:



Solución

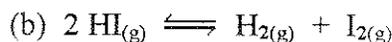


Este problema es bastante sencillo, ya que el enunciado indica las concentraciones de equilibrio de cada una de las especies en el sistema. El punto importante es escribir adecuadamente la expresión de equilibrio:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

luego se reemplazan las respectivas concentraciones :

$$K_c = \frac{(1,02 \times 10^{-2})^2}{(8,60 \times 10^{-4})(2,63 \times 10^{-3})} = \frac{1,04 \times 10^{-4}}{2,26 \times 10^{-6}} = 46,0$$



En este caso existen dos métodos para determinar K_c .

- **Método 1:**

Es exactamente igual al procedimiento utilizado en el ejercicio 5(a), para lo cual se escribe la expresión de equilibrio correspondiente a la ecuación:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

luego se reemplazan los valores de equilibrio para las concentraciones :

$$K_c = \frac{(8,60 \times 10^{-4})(2,63 \times 10^{-3})}{(1,02 \times 10^{-2})^2} = \frac{2,26 \times 10^{-6}}{1,04 \times 10^{-4}} = 0,0217$$

• **Método 2:**

Es interesante hacer notar que las dos constantes de equilibrio están relacionadas, ya que corresponde a la misma ecuación escrita en forma inversa:

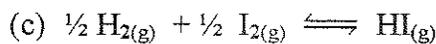
$$K_c(a) = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$K_c(b) = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

luego
$$K_c(b) = \frac{1}{K_c(a)}$$

por lo tanto se puede calcular K_c a partir del resultado obtenido en 5(a)

$$K_c(b) = \frac{1}{46,0} = 0,0217$$



• **Método 1:**

Escribir la expresión de equilibrio correspondiente a la ecuación:

$$K_c(c) = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{1/2}[\text{I}_2]^{1/2}}$$

reemplazar las concentraciones de equilibrio:

$$K_c(c) = \frac{(1,02 \times 10^{-2})}{(8,60 \times 10^{-4})^{1/2}(2,63 \times 10^{-3})^{1/2}} = \frac{1,02 \times 10^{-2}}{(0,0293)(0,0513)} = \frac{1,02 \times 10^{-2}}{1,50 \times 10^{-3}} = 6,78$$

• **Método 2:**

Aquí se puede observar que si se extrae raíz cuadrada de la expresión para $K_c(a)$ se obtiene $K_c(c)$:

$$(K_c(a))^{1/2} = \left(\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \right)^{1/2} = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{1/2}[\text{I}_2]^{1/2}}$$

$$(K_c(a))^{1/2} = K_c(c)$$

por lo tanto, a partir del valor de K_c obtenido en la parte (a) se puede obtener el valor de K_c pedido:

$$(46,0)^{1/2} = 6,78$$

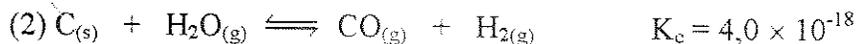
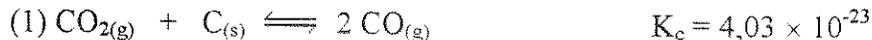
Este ejercicio permite observar que si se tiene el valor de la constante de equilibrio para una reacción dada, se puede obtener el valor de K_c para la ecuación inversa, o de una ecuación que sea un múltiplo o submúltiplo de ella. En términos generales, el valor de la constante de la reacción inversa (K_i) es el valor recíproco de la constante de la reacción directa. K_d :

$$K_i = \frac{1}{K_d}$$

Si una ecuación (b) se obtiene multiplicando una ecuación (a) por un factor cualquiera f , entonces

$$K_{(b)} = K_{(a)}^f$$

6. A partir de las constantes de equilibrio a 25°C de las ecuaciones (1) y (2), determine el valor de K_c para la ecuación (3):



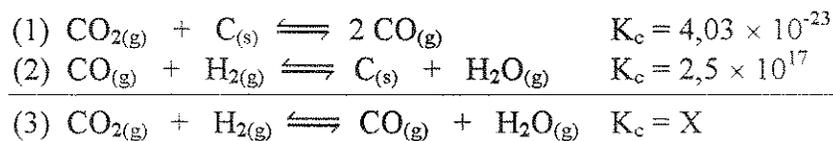
Solución

Para obtener K_c de la ecuación (3), se debe combinar las dos primeras ecuaciones, cuyas K_c son conocidas. Para eso se procede de la siguiente forma:

« Se desea escribir las ecuaciones de tal manera que al sumarlas, resulte la ecuación (3).

- « Sumar ecuaciones químicas es equivalente a sumar ecuaciones matemáticas, por lo tanto las especies que se desee eliminar deben aparecer entre los reactantes en una ecuación y entre los productos en la otra.
- « En la ecuación (1), el CO_2 aparece entre los reactantes, mientras que el CO está entre los productos, que corresponde al mismo ordenamiento que llevan estas especies en la ecuación (3), por lo tanto la ecuación (1) se deja sin alterar. En esta ecuación aparece además C que debe eliminarse porque no aparece en la ecuación (3).
- « La ecuación (2) en cambio, presenta el agua entre los reactantes y se necesita que aparezca entre los productos. También se necesita que el C aparezca entre los productos, de modo que esta especie pueda eliminarse. Conviene entonces invertir la ecuación (2), lo que permite además que el CO y el H_2 queden entre los reactantes.
- « Se reescriben las dos ecuaciones, la (1) tal como está dada y la ecuación (2) invertida, con lo cual su constante de equilibrio se modifica:
- « Al invertir la ecuación la constante de equilibrio se modifica como se explicó en el problema 5(b), entonces la nueva constante de equilibrio para la ecuación (2):

$$K_c = \frac{1}{4,0 \times 10^{-18}} = 2,5 \times 10^{17}$$



Con esto se demuestra que combinando ambas reacciones de K conocida se puede obtener la ecuación buscada. Ahora se demostrará como se puede determinar la constante K de esta reacción a partir de las constantes conocidas. Para distinguir entre los valores de K les asignaremos un subíndice correspondiente :

$$K_1 = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{CO}]} \quad K_3 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

Ahora se debe combinar las expresiones para K_1 y K_2 , de modo que resulte igual a K_3 , de modo que si multiplicamos ambas expresiones tendremos:

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{CO}]} = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

$$K_1 \times K_2 = K_3$$

$$4,03 \times 10^{-23} \times 2,5 \times 10^{17} = 1 \times 10^{-5}$$

$$K_3 = 1 \times 10^{-5}$$

En este ejemplo se puede comprobar que:

Si dos ecuaciones se suman para obtener una tercera, la constante K de esta última es igual al producto de las K de las dos primeras. Si se restan, entonces las constantes se dividen.

7. Tenemos en equilibrio 1,68 moles de H_2S , 1,37 moles de H_2 y $2,88 \times 10^{-5}$ moles de S_2 en 18,0 L a 750°C . Calcular la constante K de la reacción: $2 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{S}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$

Solución

En este problema no se indica directamente la concentración de cada especie en el equilibrio, pero se pueden calcular fácilmente porque se sabe cuantos moles de cada especie hay en el equilibrio y el volumen del recipiente:

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{1,68 \text{ mol}}{18,0 \text{ L}} = 0,0933 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{1,37 \text{ mol}}{18,0 \text{ L}} = 0,0761 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{S}_2] = \frac{2,88 \times 10^{-5} \text{ mol}}{18,0 \text{ L}} = 1,60 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Una vez conocidas las concentraciones de equilibrio de todas las especies, se reemplazan en la expresión de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}$$

$$K_c = \frac{(0,0933)^2}{(0,0761)^2 (1,60 \times 10^{-6})} = 9,39 \times 10^5$$

8. A 500 K el PCl_5 se descompone en parte, dando PCl_3 y Cl_2 . Se sabe que a esa temperatura el PCl_5 se descompone en un 13,9 %. Calcular K_c para la reacción :



Solución

Este es otro tipo de problema de cálculo de la constante K_c , donde aparentemente no hay muchos datos de los cuales deducir K . Sin embargo, la información entregada es suficiente.

No se indica la concentración, ni siquiera la cantidad de moles de cada especie en el equilibrio, pero nos dicen el porcentaje de disociación: 13,9 % que significa que por cada 100 moles/L de PCl_5 inicialmente presentes en el recipiente de reacción, 13,9 mol/L se transformarán en productos.

Para simplificar, se reducirán estas cantidades en forma proporcional, entonces se asumirá una concentración inicial de PCl_5 de 1,0 mol/L, de la cual reaccionará el 13,9 %, o sea 0,139 mol/L, calculado de acuerdo a:

$$\frac{100 \text{ mol/L}}{13,9 \text{ mol/L}} = \frac{1 \text{ mol/L}}{X} \quad \text{de donde } X = 0,139 \text{ mol/L}$$

Sabiendo cuanto reactivo existe inicialmente y cuanto de este reactivo se transforma en producto se puede construir la siguiente tabla:

	$\text{PCl}_{5(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_{3(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$
concentración inicial	1,0		-		-
moles/L que reaccionan	0,139		-		-
moles/L formados	-		0,139		0,139
concentración equilibrio	0,861		0,139		0,139

Analizando la tabla :

- » Para llenar los casilleros de moles formados, se debe tomar en cuenta la ecuación de la descomposición del PCl_5 . En cada situación particular esta situación deberá analizarse. En este ejemplo, la ecuación indica que por cada mol de PCl_5 que reacciona, se formará un mol de cada uno de los productos. Como esta relación es tan sencilla, no es necesario realizar cálculos, y fácilmente se puede deducir que cuando reaccionen 0,139 moles de PCl_5 , se formarán 0,139 moles de PCl_3 y 0,139 moles de Cl_2 .

- » Las concentraciones de equilibrio entonces se calculan así:

Para el reactante la concentración de equilibrio disminuirá en una cantidad igual a los moles/litro que reaccionan:

$$[\text{PCl}_5] = 1,0 - 0,139 = 0,861 \text{ mol/L}$$

La concentración de equilibrio de los productos corresponderá a los moles/litro formados en la reacción, de acuerdo a la proporción estequiométrica que muestra

la ecuación balanceada, más la concentración inicial de cada producto, si la hubiera:

$$[\text{PCl}_3] = 0 + 0,139 = 0,139 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0 + 0,139 = 0,139 \text{ mol/L}$$

- » Observe que en las cantidades de productos se sumó la concentración inicial, que en este ejemplo se asume como cero, ya que no se indica en el problema que se haya puesto algo de productos inicialmente. Sin embargo, esto podrá ser diferente en otros problemas.

Cuando ya se ha determinado la concentración de cada especie en el equilibrio, sólo falta reemplazarlas en la expresión de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0,139)(0,139)}{(0,861)} = 0,0224$$

9. En un recipiente de 2 litros se introducen 1,60 moles de HI con 0,060 moles de H_2 y se calienta la mezcla a 800 K. En el equilibrio se encuentra que la concentración de I_2 es de 0,140 mol/L. Calcule la constante K_c para la reacción: $2 \text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$

Solución:

• **Método 1:**

Se calcula en primer término las concentraciones molares iniciales de cada especie:

$$[\text{HI}] = \frac{1,60 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,80 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{0,060 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}$$

Aparentemente la información es escasa, sin embargo se verá que haciendo un análisis de estos datos se puede ir completando la tabla como en el problema anterior:

- » Como inicialmente no se puso I_2 , entonces la concentración final de esta especie proviene exclusivamente de la disociación del HI que se introdujo al comienzo de la reacción.
- » Para determinar cuanto HI reaccionó para formar esas cantidades de productos, se debe tomar en cuenta la ecuación: se forma 1 mol de I_2 por cada 2 moles de HI que reaccionan, entonces si se formó 0,140 mol/L de I_2 , debe haber reaccionado $2 \times 0,140 = 0,280$ mol/L de HI.
- » A partir de la ecuación también se puede ver que la relación molar entre los

0,140

dos productos es 1 : 1 y por lo tanto se debe haber formado también 0,140 mol/L de H_2 junto con el I_2 .

Trasladando estas cantidades a la tabla:

	$2 HI_{(g)}$	\rightleftharpoons	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$
concentración inicial	0,80		0,030		
moles/L que reaccionan	0,280				
moles/L que se forman			0,140		0,140
concentración equilibrio					0,140

Aún faltan datos en la tabla, pero estos pueden deducirse con las cantidades ya incluidas:

- » la concentración de equilibrio de $HI = 0,80 - 0,280 = 0,52$ mol/L.
- » la concentración de equilibrio de $H_2 = 0,030 + 0,140 = 0,170$ mol/L. Note que la cantidad de H_2 formada por descomposición del HI se suma a la cantidad inicialmente incluida en el recipiente.

Con esta información se completa la tabla:

	$2 HI_{(g)}$	\rightleftharpoons	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$
concentración inicial	0,80		0,030		
moles/L que reaccionan	0,280				
moles/L que se forman			0,140		0,140
concentración equilibrio	0,52		0,170		0,140

Las concentraciones de equilibrio se reemplazan ahora en la expresión de equilibrio para calcular K_c :

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(0,170)(0,140)}{(0,52)^2} = \frac{0,0238}{0,270} = 0,088$$

- **Método 2:**

Analizando la ecuación $2 HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$ se observa que el número total de moles gaseosos de reactivos es igual a los de productos. Esto es de suma importancia pues permitirá efectuar los cálculos sin necesidad de conocer el volumen del recipiente, ya que la expresión de la constante de equilibrio queda en

función de los moles de sustancia, debido a:

$$[\text{HI}] = \frac{n^\circ \text{ moles HI}}{V}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{n^\circ \text{ moles H}_2}{V}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{n^\circ \text{ moles I}_2}{V}$$

por lo tanto, reemplazando en la expresión de la constante de equilibrio se tiene:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\left(\frac{n^\circ \text{ moles H}_2}{V}\right)\left(\frac{n^\circ \text{ moles I}_2}{V}\right)}{\left(\frac{n^\circ \text{ moles HI}}{V}\right)^2}$$

simplificando los términos de volumen

$$K_c = \frac{n^\circ \text{ moles H}_2 \times n^\circ \text{ moles I}_2}{(n^\circ \text{ moles HI})^2}$$

De esta forma, el problema puede ser resuelto sólo con el número de moles en equilibrio, sin tomar en cuenta el volumen del recipiente, quedando la tabla antes utilizada como:

	$2 \text{ HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$		
moles iniciales	1,60	0,060	
moles que reaccionan	0,56		
moles que se forman		0,280	0,280
moles en equilibrio	1,04	0,340	0,280

Reemplazando en la expresión de la constante K_c en función del número de moles de cada especie en el equilibrio, se tiene:

$$K_c = \frac{n^\circ \text{ moles H}_2 \times n^\circ \text{ moles I}_2}{(n^\circ \text{ moles HI})^2} = \frac{0,340 \times 0,280}{(1,04)^2} = 0,088$$

Se observa que el valor de K_c es igual al obtenido por el método 1. Este método se puede aplicar en todas aquellas situaciones en que no se conozca el volumen del recipiente, siempre que el número total de moles gaseosos de reactivos sea igual al número total de moles gaseosos de productos, es decir cuando $\Delta n_g = 0$.

10. Si se calienta 46 g de I_2 y 1,0 g de H_2 hasta alcanzar el equilibrio a $450^\circ C$, se obtiene una mezcla en equilibrio que contiene 1,9 g de I_2 . Si la reacción es $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$, determine:
- los moles de cada gas en el equilibrio.
 - el valor de la constante de equilibrio a esa temperatura

Solución

- (a) En este problema también se hace necesario hacer algunas deducciones para completar la información necesaria para resolver el problema, pero antes de traspasar los datos disponibles a la tabla debemos calcular el número de moles de cada especie. Observe que en este problema no se sabe el volumen del recipiente de reacción, pero no es un dato indispensable, como se demostró anteriormente. Todos los datos de la tabla se utilizarán en moles en vez de moles/L.

De una tabla obtenemos los pesos atómicos para calcular los pesos moleculares:

$$I = 126,9 \text{ uma} \quad \text{PM del } I_2 = 253,8 \text{ g/mol}$$

$$H = 1 \text{ uma} \quad \text{PM del } H_2 = 2 \text{ g/mol}$$

Cálculo de los moles iniciales y finales:

$$\text{moles iniciales de } I_2 = \frac{46 \text{ g}}{253,8 \text{ g/mol}} = 0,18 \text{ moles}$$

$$\text{moles iniciales de } H_2 = \frac{1,0 \text{ g}}{2,0 \text{ g/mol}} = 0,50 \text{ moles}$$

$$\text{moles finales de } I_2 = \frac{1,9 \text{ g}}{253,8 \text{ g/mol}} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Ahora se escribe esta información en la tabla:

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 HI_{(g)}$
moles iniciales	0,50		0,18		0
moles que reaccionan			0,175		0,35
moles que se forman					0,35
moles en el equilibrio	0,33		0,0075		

Análisis de los datos entregados por el problema:

- » Si se conoce el número de moles iniciales y finales de I_2 , entonces, por diferencia tenemos la cantidad de moles que reaccionaron: $0,18 - 0,0075 =$

0,1725 moles.

- » Si reaccionan 0,1725 moles de I_2 , debe reaccionar la misma cantidad de H_2 , ya que la ecuación indica que reaccionan en proporción 1 : 1.
- » Si se sabe cuantos moles de I_2 y H_2 reaccionan, entonces también se puede conocer cuantos moles de HI se forman. Por la ecuación se sabe que 1 mol de I_2 que reacciona origina 2 moles de HI, entonces 0,1725 moles de I_2 dará lugar a la formación de $2 \times 0,1725 = 0,345$ moles de HI.

Introduciendo estos valores en la tabla:

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 HI_{(g)}$
moles iniciales	0,50		0,18		-
moles que reaccionan	0,1725		0,1725		
moles que se forman	-		-		0,345
moles en el equilibrio			0,0075		

Ahora que se han ingresado los datos deducidos, se hace evidente el cálculo de los moles de las especies en el equilibrio que falta resolver:

- » Para el hidrógeno, reaccionan 0,1725 moles de un total de 0,50 moles iniciales, por lo tanto en el equilibrio queda: $0,50 - 0,1725 = 0,3275$. Aplicando el criterio de las cifras significativas, $0,3275 \approx 0,33$
- » Para el HI : No se ha incluido nada de HI inicialmente, entonces la cantidad de HI en el equilibrio será igual a la formada en la reacción : $0,345 \approx 0,34$.

(b) Como se tiene el número de moles de cada especie en el equilibrio y $\Delta n_g = 0$, se puede reemplazar directamente estos valores en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{(\text{n}^\circ \text{ moles HI})^2}{\text{n}^\circ \text{ moles } H_2 \times \text{n}^\circ \text{ moles } I_2} = \frac{0,34^2}{0,33 \times 0,0075} = 46,7$$

11. La constante de equilibrio para la reacción : $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(g)}$ es $K_c = 3$, a una temperatura determinada. Si se introducen 2 moles de CO y 1,5 moles de Cl_2 en un recipiente de 6 litros, ¿cuáles serán las concentraciones de la mezcla en equilibrio a esa temperatura?

Solución:

Ahora se tiene el valor de K_c y se necesita calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

Aquí nuevamente es necesario tener presente la estequiometría de la reacción, por lo tanto se planteará una tabla de datos en base a la ecuación, igual que en problemas anteriores, previo cálculo de las concentraciones iniciales (c_i), dividiendo el número de moles por el volumen (6 litros):

$$[\text{CO}] = \frac{2 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,33 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{1,5 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,25 \text{ mol/L}$$

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{COCl}_{2(g)}$
concentración inicial	0,33		0,25		0
cantidad que reacciona	0,33		0,25		
cantidad formada					
concentración equilibrio	0,33 - X		0,25 - X		X

Para completar los casilleros de esta tabla se debe hacer el siguiente análisis:

- » Inicialmente sólo existen sustancias reactantes, entonces debe reaccionar una cierta cantidad de CO con una cantidad también desconocida de Cl_2 para formar producto.
- » No se sabe cuanto CO reacciona, por tanto a esa cantidad que reacciona, expresada en mol/L se designa por X.
- » Tampoco se conoce cuanto Cl_2 reacciona, pero por la estequiometría de la reacción, se sabe que debe ser igual a la cantidad de CO que desaparece, o sea, es igual a X.
- » Respecto a la cantidad de COCl_2 que se forma, también está determinada por la estequiometría de la reacción y se puede observar que se formará una cantidad de COCl_2 igual a la de CO que reacciona, o sea, X.

Reemplazando estas cantidades en la tabla se tiene:

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{COCl}_{2(g)}$
c_i	0,33		0,25		0
cantidad que reacciona	-X		-X		
cantidad formada					X
c_{eq}					

Entonces en el equilibrio se tendrá:

$$[\text{CO}] = (0,33 - X) \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = (0,25 - X) \text{ mol/L}$$

$$[\text{COCl}_2] = X \text{ mol/L}$$

Para saber la concentración de equilibrio de cada especie se debe calcular el valor de X:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}$$

$$3 = \frac{X}{(0,33 - X)(0,25 - X)}$$

$$3 = \frac{X}{(0,0825 - 0,58 X + X^2)}$$

$$3 X^2 - 2,74 X + 0,248 = 0$$

$$X = \frac{2,74 \pm \sqrt{7,508 - 2,976}}{6}$$

$$X = \frac{2,74 \pm 2,13}{6}; \quad X_1 = 0,81 \quad X_2 = 0,10$$

De los dos valores posibles para X, se escoge $X_2 = 0,10$, ya que X_1 es mayor que las concentraciones iniciales de reactivos. Reemplazando el valor de X obtenemos las concentraciones de equilibrio :

$$[\text{CO}] = 0,33 - X = 0,33 - 0,10 = 0,23 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,25 - X = 0,25 - 0,10 = 0,15 \text{ M}$$

$$[\text{COCl}_2] = 0 + X = 0,10 \text{ M}$$

Nótese que en este problema no es posible reemplazar el número de moles de las especies en equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio, ya que $\Delta n_g \neq 0$ y por lo tanto, influye el volumen en la expresión de la constante de equilibrio, según se observa en el método siguiente.

• **Método 2:**

Confeccionando la tabla en función de los moles de cada sustancia se tendrá:

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{COCl}_{2(g)}$
moles iniciales	2		1,5		0
moles que reaccionan	-X		-X		
moles formados					X
moles en equilibrio	2-X		1,5-X		X

La expresión de la constante de equilibrio en función de los moles y el volumen queda:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{\frac{\text{n}^\circ \text{ moles COCl}_2}{V}}{\frac{\text{n}^\circ \text{ moles CO}}{V} \cdot \frac{\text{n}^\circ \text{ moles Cl}_2}{V}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles COCl}_2 \cdot V}{\text{n}^\circ \text{ moles CO} \cdot \text{n}^\circ \text{ moles Cl}_2}$$

$$3 = \frac{X \cdot V}{(2-X)(1,5-X)} = \frac{6X}{3-3,5X+X^2}$$

$$3X^2 - 16,5X + 9 = 0$$

$$X^2 - 5,5X + 3 = 0$$

$$X = \frac{5,5 \pm \sqrt{30,25 - 12}}{2}$$

$$X = \frac{5,5 \pm 4,27}{2}; \quad X_1 = 4,89 \quad X_2 = 0,62$$

Nuevamente el valor de X_1 no es aceptable, pues es mayor que el número de moles iniciales de los reactantes. El valor correcto para X es $X_2 = 0,62$. Reemplazando el valor de X obtenemos los valores de moles en equilibrio de las distintas especies, los que divididos por el volumen permiten calcular la concentración en equilibrio:

$$\text{n}^\circ \text{ moles CO} = 2 - X = 2 - 0,62 = 1,38$$

$$\text{n}^\circ \text{ moles Cl}_2 = 1,5 - X = 1,5 - 0,62 = 0,88$$

$$\text{n}^\circ \text{ moles COCl}_2 = 0 + X = 0,62$$

por lo tanto las concentraciones en equilibrio serán:

$$[\text{CO}] = \frac{1,38 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,23 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{0,88 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,15 \text{ mol/L}$$

$$[\text{COCl}_2] = \frac{0,62 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,10 \text{ mol/L}$$

12. Para la reacción : $2\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$, $K_c = 0,020$ a 448°C . Se calienta 1 mol de HI en una cámara vacía de 30 L hasta 448°C , calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

Solución:

• **Método 1 :**

Se comienza a llenar la tabla, realizando previamente el siguiente análisis:

- » La concentración molar inicial de HI es: $[\text{HI}] = 1/30 = 0,033 \text{ mol/L}$.
- » Al inicio de la reacción sólo hay HI, por lo tanto algo de éste debe descomponerse para dar lugar a la formación de productos.
- » Igual que en el problema anterior, se desconoce cuanto HI se descompone, entonces esta cantidad se expresa como X mol/L.
- » Los productos formados también se expresan en función de X, tomando en cuenta que la ecuación indica que cuando reaccionan 2 moles de HI se forma 1 mol de cada producto, entonces para X mol/L de HI que reacciona se forman X/2 mol/L de H_2 y X/2 mol/L de I_2 .

	$2\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$		
concentración inicial	0,033	0	0
cantidad que reacciona	X		
cantidad que se forma		X/2	X/2
concentración equilibrio	0,033-X	X/2	X/2

Reemplazando estas cantidades en la expresión de equilibrio se obtiene:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$0,020 = \frac{\left(\frac{X}{2}\right)\left(\frac{X}{2}\right)}{(0,033 - X)^2} = \frac{\left(\frac{X}{2}\right)^2}{(0,033 - X)^2}$$

sacando raíz cuadrada, queda

$$0,141(0,033 - X) = \frac{X}{2}$$

$$X = 0,0073$$

Una vez obtenido el valor de X se procede a calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies:

$$[\text{HI}] = 0,033 - X = 0,033 - 0,0073 = 0,026 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{X}{2} = \frac{0,0073}{2} = 0,0036 \text{ mol/L}$$

$$\frac{2X \cdot X}{(0,033 - 2X)^2} = 0,020$$

$$\frac{X^2}{(0,033 - 2X)^2} = 0,010$$

• **Método 2:**

Una alternativa para el método recién descrito consiste en asignar X a todas las cantidades desconocidas, anteponiendo un coeficiente igual al correspondiente a la ecuación estequiométrica. Este procedimiento permite mantener la relación que existe entre las incógnitas sin un análisis muy complicado.

	$2\text{HI}_{(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_{2(g)}$	+	$\text{I}_{2(g)}$
concentración inicial	0,033		0		0
cantidad que reacciona	2X				
cantidad que se forma			X		X
concentración equilibrio	0,033-2X		X		X

Con este razonamiento se está definiendo como X a los moles de cada producto formado, a diferencia del método anterior en que X representaban los moles de HI que reaccionan. En todo caso, con cualquiera de los dos métodos se mantiene la relación estequiométrica 2:1:1 entre los moles de reactante y productos.

Reemplazando los valores de concentración en equilibrio de todas las especies en la ecuación de K_c , se tiene:

$$0,020 = \frac{X^2}{(0,033 - 2X)^2}$$

sacando raíz cuadrada y desarrollando

$$0,141(0,033 - 2X) = X$$

$$0,00465 - 0,282 X = X$$

$$X = 0,0036$$

Al sustituir este valor en las expresiones de equilibrio de cada especie resulta:

$$[\text{HI}] = 0,033 - 2X = 0,033 - 2(0,0036) = 0,026 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = X = 0,0036 \text{ mol/L}$$

Como se puede ver, las concentraciones de equilibrio resultaron igual que con el método anterior. Si se mantiene la proporción entre las incógnitas se llega a resultados iguales, aunque *el valor de X calculado sea diferente*, dependiendo del coeficiente que se anteponga a las X.

Para mayor facilidad y rapidez, en los futuros problemas se usarán los coeficientes estequiométricos en las incógnitas para asegurar la proporción entre las cantidades de reactantes y productos.

13. Para el equilibrio $2 \text{NO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NOBr}_{(g)}$, $K_c = 0,36$ a una cierta temperatura. Determine las concentraciones de todas las especies en el equilibrio, si se introduce 1 mol de NO y 0,8 mol de Br_2 en un recipiente de 2 L, se cierra y se calienta hasta que alcance el equilibrio a dicha temperatura

Solución:

Se calcula primero las concentraciones molares de cada uno de los reactantes:

$$[\text{NO}] = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Br}_2] = \frac{0,8 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,4 \text{ mol/L}$$

	$2 \text{NO}_{(g)}$	+	$\text{Br}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 \text{NOBr}_{(g)}$
concentraciones iniciales	0,5		0,4		0
cantidad que reacciona	2X		X		
cantidad que se forma					2X
concentración de equilibrio	(0,5 - 2X)		(0,4 - X)		2X

Reemplazando estos valores en la expresión de equilibrio de la reacción:

$$K_c = \frac{[\text{NOBr}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]}$$

$$0,36 = \frac{(2X)^2}{(0,5 - 2X)^2 (0,4 - X)}$$

que desarrollada quedará:

$$1,44 X^3 + 2,7 X^2 + 0,38 X = 0,036$$

Resolviendo por el método del tanteo, que consiste en darse un valor para X, sustituir ese valor en la ecuación, resolver y comparar el resultado obtenido con el de la ecuación:

$$\begin{array}{rcl}
 1,44 X^3 + 2,7 X^2 + 0,38 X & = & 0,036 \\
 \text{para } X = 0,05 & & = 0,0258 \\
 X = 0,07 & & = 0,0402 \\
 X = 0,065 & & = 0,0356 \approx 0,036
 \end{array}$$

Se debe hacer notar que el método del tanteo será más fácil si se analizan los resultados que se van obteniendo para los valores de X asumidos:

- » Primero, se puede deducir rápidamente que X no puede ser igual o superior a 0,25, ya que con este valor la concentración de NO en el equilibrio daría 0. Además como $K = 0,36$, se puede suponer que la cantidad de reactante que se transforma en producto no debe ser muy grande. Bajo estas consideraciones se asume el valor $X = 0,05$ como valor inicial. Es importante hacer un análisis previo, que permita asumir un buen valor de partida, con el fin de disminuir el tiempo requerido para encontrar el valor de X.
- » El resultado obtenido reemplazando $X = 0,05$ indica que el valor buscado no está muy lejos, ya que 0,0258 es bastante cercano a 0,036. Como el valor nos dio un poco menor que el buscado, se puede deducir que el valor verdadero de X es mayor que 0,05. No es recomendable, sin embargo, intentar encontrar el valor de X aumentando en incrementos pequeños porque puede resultar un procedimiento muy largo.

Es preferible aumentar el valor a $X = 0,07$ con el cual se obtiene un resultado de 0,0402, que resulta ligeramente mayor que 0,036 y permite estrechar el rango. Ahora, con estos dos cálculos se puede observar que X debe ser un valor entre 0,05 y 0,07. Es difícil obtener una buena aproximación de inmediato, si no se tiene práctica en la utilización de este método, pero de todas maneras permite acercarse más rápido al valor correcto.

- » Si se observa el resultado de los dos cálculos iniciales, se puede notar que el valor de X debe estar más cerca de 0,07 que de 0,05, porque 0,0402 es más próximo a 0,036 que 0,0258. Esta observación es importante para escoger el siguiente valor de X, por lo tanto la siguiente cifra a reemplazar es 0,065.

- » Con $X = 0,065$ no da exactamente 0,036 sino un valor ligeramente inferior. Se puede intentar acercarse en forma más exacta al valor, pero habría resultado un número con tres cifras significativas, en circunstancias que a través del problema se ha utilizado sólo 2 cifras significativas, por lo tanto no tiene sentido seguir acotando el valor de X . El valor de X es entonces 0,065.

Este valor de X se reemplaza en las expresiones de las concentraciones de equilibrio de las tres especies del sistema:

$$[\text{NO}] = 0,5 - 2X = 0,5 - 2(0,065) = 0,37 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Br}_2] = 0,4 - X = 0,4 - 0,065 = 0,34 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NOBr}] = 2X = 2(0,065) = 0,13 \text{ mol/L}$$

14. Para la reacción : $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$, $K_c = 0,0816$ a 1.000°C . En un recipiente cerrado se tiene una mezcla en equilibrio de los tres gases a esa temperatura. Se sabe que la concentración de nitrógeno y amoníaco en el equilibrio son $0,264 \text{ mol/L}$ y $0,0185 \text{ mol/L}$, respectivamente. Calcular la concentración de H_2 en el recipiente.

Solución:

Hay que recordar que en la expresión de equilibrio las concentraciones de equilibrio de cada especie se elevan a un exponente igual al coeficiente estequiométrico, por lo tanto si se conocen las concentraciones de equilibrio, entonces sólo se reemplazan:

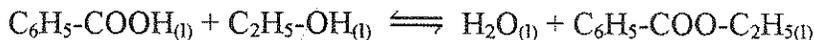
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$0,0816 = \frac{(0,0185)^2}{(0,264)(X)^3} = \frac{3,42 \times 10^{-4}}{0,264 X^3}$$

de donde $X = 0,251$

En este ejemplo, aunque el coeficiente del hidrógeno en la ecuación es 3, la incógnita es simplemente X porque es la única cantidad desconocida. Los coeficientes estequiométricos se utilizan en las incógnitas sólo cuando existen dos o más cantidades desconocidas y éstas están relacionadas entre sí.

15. Mezclando a cierta temperatura 1 mol de ácido benzoico y 1 mol de etanol, se obtiene 0,5 moles de agua, de acuerdo a la reacción:



Calcular (a) el valor de K_c ; (b) la composición de la mezcla resultante, a la misma temperatura, si se mezclan 6 moles de ácido con 4 moles de etanol.

Solución:

(a) No se conoce el volumen del recipiente de reacción, pero como el número de moles de productos y de reactantes es igual, se puede trabajar directamente con los moles, tal como se explicó en el problema 9.

Al igual que en ejemplos anteriores, se ingresan los datos del problema a una tabla:

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	$+ \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	\rightleftharpoons	H_2O	$+ \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5$
n_i	1	1		0	0
$n_{\text{reacciona}}$					
n_{formados}					
n_{eq}				0,5	

En esta tabla se puede ver que en el equilibrio hay 0,5 mol de H_2O . Como inicialmente no existía H_2O , entonces se deduce que los moles formados de H_2O son 0,5 mol y por lo tanto los moles que reaccionan tanto de ácido benzoico como de etanol es 0,5 ya que la relación estequiométrica entre reactantes y productos es 1:1:1:1.

Por esta misma razón se deduce que la cantidad de benzoato de etilo formada debe ser 0,5 mol, quedando todas las especies en el equilibrio con una cantidad igual a 0,5 moles.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	$+ \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	\rightleftharpoons	H_2O	$+ \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5$
n_i	1	1		0	0
$n_{\text{reacciona}}$	0,5	0,5			
n_{formados}				0,5	0,5
n_{eq}	0,5	0,5		0,5	0,5

y por lo tanto

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}]}$$

$$K_c = \frac{(0,5)(0,5)}{(0,5)(0,5)} = 1$$

(b) Para resolver esta pregunta, se utiliza el valor de K_c recién determinado y se ingresa en la tabla las cantidades que nos indica el problema:

	$C_6H_5-COOH + C_2H_5-OH \rightleftharpoons H_2O + C_6H_5-COO-C_2H_5$			
n_i	6	4	0	0
$n_{reacciona}$	X	X		
$n_{formados}$			X	X
n_{eq}	6 - X	4 - X	X	X

reemplazando estos valores en la expresión de equilibrio:

$$K_c = \frac{[H_2O][C_6H_5-COO-C_2H_5]}{[C_6H_5-COOH][C_2H_5-OH]}$$

$$1 = \frac{(X)(X)}{(6-X)(4-X)} = \frac{X^2}{X^2 - 10X + 24}$$

$$X^2 - 10X + 24 = X^2$$

$$X = \frac{24}{10} = 2,4$$

Sabiendo el valor de X, se reemplaza para obtener las cantidades de cada especie en el equilibrio:

$$[H_2O] = [C_6H_5-COO-C_2H_5] = X = 2,4 \text{ moles}$$

$$[C_6H_5-COOH] = 6 - X = 6 - 2,4 = 3,6 \text{ moles}$$

$$[C_2H_5-OH] = 4 - X = 4 - 2,4 = 1,6 \text{ moles}$$

16. A 300°C el valor de K_c para la reacción $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ es 0,56. En un recipiente de 10 L hay una mezcla formada por 0,9 moles de Cl_2 , 1,8 moles de PCl_3 y 0,24 moles de PCl_5 . Determinar:
- ¿está dicha mezcla en equilibrio?
 - si no lo está, ¿en qué sentido evolucionará el sistema?

Solución:

- (a) En este ejemplo se saben las cantidades de cada una de las especies que conforman el sistema. Si estuviera en equilibrio, al reemplazar las concentraciones molares de ellas en la expresión de equilibrio, se obtendría exactamente el valor correspondiente a la constante K_c para esa temperatura:

Cálculo de las concentraciones molares

$$[\text{Cl}_2] = \frac{0,9 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,09 \text{ mol/L}$$

$$[\text{PCl}_3] = \frac{1,8 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,18 \text{ mol/L}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0,24 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,024 \text{ mol/L}$$

Reemplazando en la expresión de equilibrio

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

$$K_c = \frac{(0,18)(0,09)}{(0,024)} = 0,675$$

El valor de K_c es 0,56 y no 0,675, por lo tanto este sistema no está en equilibrio

- b) Para determinar en que sentido evolucionará el sistema para alcanzar el equilibrio, basta con comparar el valor 0,675 con el valor de K_c .

Como K_c es la razón entre productos y reactantes, el valor 0,675 (mayor que K_c), significa que la relación productos/reactantes es mayor que la que corresponde al estado de equilibrio, por lo tanto se requiere que la concentración de productos disminuya y la concentración de reactantes aumente, de tal modo que el valor de la fracción productos/reactantes alcance el valor que corresponde a K_c . Para que esto

sucedan, se requiere que los productos reaccionen entre sí y den lugar a la formación de más cantidad de reactante.

Por este razonamiento se concluye que el sistema debe evolucionar favoreciendo la formación de reactante, es decir de *derecha a izquierda*. (\leftarrow).

17. A 250°C , $K_p = 1,78$ para el equilibrio : $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, calcule K_c .

Solución:

Tal como se describió en la introducción teórica a este capítulo, se puede calcular K_c a partir de K_p , o viceversa, utilizando la siguiente expresión:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g}$$

donde $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$T = 250 + 273 = 523 \text{ K}$$

$$\Delta n_g = n_{g(\text{prod.})} - n_{g(\text{react.})} = 2 - 1 = 1$$

entonces $K_c = 1,78 (0,082 \times 523)^{-1}$

$$K_c = 0,0415$$

18. Una mezcla de N_2 e H_2 se calienta a una temperatura de 623°C y una presión constante de $30,0 \text{ atm}$. Si se usa una proporción estequiométrica de ambos gases se encuentra que en el equilibrio la presión de N_2 es $4,0 \text{ atm}$. Calcule la constante de equilibrio K_p para la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$.

Solución:

Como se utilizan cantidades estequiométricas de los reactantes, es decir en relación 1:3 entre N_2 e H_2 , cualquiera sean las cantidades que reaccionan de cada uno de éstos, los moles en el equilibrio conservan la proporción estequiométrica y por lo tanto si la presión parcial del N_2 en el equilibrio es de $4,0 \text{ atm}$, la presión de H_2 debe ser el triple, es decir, $12,0 \text{ atm}$.

Como se sabe, la presión total del sistema, es $30,0 \text{ atm}$, entonces la presión parcial del NH_3 en el equilibrio será $30,0 - (12,0 + 4,0) = 14,0 \text{ atm}$.

Reemplazando estas cantidades en la expresión de equilibrio en función de las presiones parciales:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_p = \frac{(14,0)^2}{(4,0)(12,0)^3} = 0,0283$$

19. Para la reacción: $\text{PCl}_{3(g)} + \text{PBr}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_2\text{Br}_{(g)} + \text{PClBr}_{2(g)}$, la constante de equilibrio K_p es 1,5 a una cierta temperatura. La presión de equilibrio de PCl_2Br es igual a la de PClBr_2 y es 6,0 cm de Hg. Si la presión de PCl_3 es 5,0 cm de Hg, determine la presión de equilibrio de PBr_3 .

Solución:

En este problema se da la presión parcial de equilibrio de tres de los cuatro componentes del sistema y la constante de equilibrio K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_2\text{Br}} \times P_{\text{PClBr}_2}}{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{PBr}_3}}$$

$$1,5 = \frac{6 \times 6}{5 \times X}$$

$$X = P_{\text{PBr}_3} = 4,8 \text{ cm de Hg}$$

20. En una cámara vacía de 10 L se hacen reaccionar a 448°C, 0,5 moles de H_2 y 0,5 moles de I_2 . Para la reacción $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(g)$, $K_c = 50,8$ a 448°C. Calcule:
- ¿cuál es el valor de K_p ?
 - ¿cuál es la presión total en la cámara?
 - ¿cuál es la presión parcial de cada componente en la mezcla de equilibrio?

Solución:

- (a) El cálculo de K_p a partir de K_c se realiza a partir de:

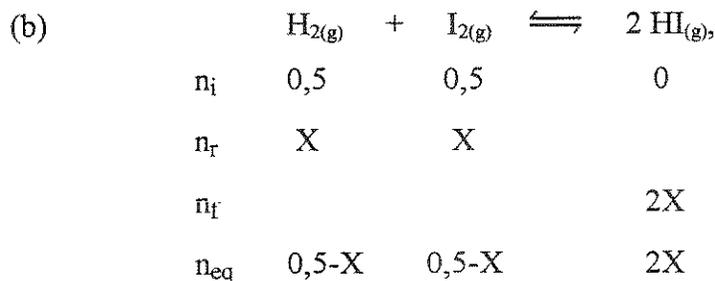
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

donde $R = 0,082$

$$T = 448 + 273 = 721 \text{ K}$$

$$\Delta n_g = 2 - 2 = 0$$

por lo cual $K_p = K_c = 50$



por lo tanto en el equilibrio el número total de moles será:

$$n_t = (0,5 - X) + (0,5 - X) + 2 X = 1,0 \text{ mol}$$

esto demuestra que independiente de cuanto reactante se transforme en producto el número total de moles no cambia, debido a que $\Delta n_g = 0$.

Para calcular la presión total en el recipiente se utiliza la ecuación de estado:

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 0,082 \text{ (atm L/mol K)} \times 721 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 5,9 \text{ atm}$$

- (c) Para conocer la presión parcial de cada componente en el equilibrio se debe determinar el valor de X para saber el número de moles de cada especie en el equilibrio. Como se conoce K_c y K_p se puede utilizar cualquiera de los dos equilibrios.

• **Método 1:**

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$50 = \frac{\left(\frac{2X}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,5-X}{10}\right)\left(\frac{0,5-X}{10}\right)}$$

$$50(0,5 - X)^2 = 4 X^2$$

$$46 X^2 - 50 X + 12,5 = 0$$

$$X = \frac{50 \pm \sqrt{2.500 - 2300}}{92} = \frac{50 \pm 14,14}{92}$$

de donde $X_1 = 0,7$ $X_2 = 0,39$

el valor X_1 se descarta porque no puede reaccionar más de la cantidad disponible inicialmente, por lo tanto $X = 0,39$.

$$\text{moles de HI} = 2 X = 2 \cdot 0,39 = 0,78$$

$$\text{moles de H}_2 = 0,5 - X = 0,5 - 0,39 = 0,11$$

$$\text{moles de I}_2 = 0,5 - X = 0,5 - 0,39 = 0,11$$

Las presiones parciales de las tres especies se determina ahora aplicando:

$$p_i = \chi_i \times P_T$$

donde X_i es la fracción molar del componente i :

$$X_i = \frac{n_i}{n_T}$$

el número de moles totales, $n_T = 1$

$$P_{\text{HI}} = \frac{0,78}{1} \times 5,9 \text{ atm} = 4,6 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = \frac{0,11}{1} \times 5,9 = 0,65 \text{ atm}$$

Se puede verificar el cálculo aplicando la ley de Dalton que indica que la suma de las presiones parciales de una mezcla gaseosa debe ser igual a la presión total:

$$P_{\text{HI}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{I}_2} = P_T = 5,9 \text{ atm}$$

$$4,6 + 0,65 + 0,65 = 5,9$$

- **Método 2:**

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \times P_{\text{I}_2}}$$

reemplazando las presiones parciales por las expresiones en función de la fracción molar:

$$50 = \frac{\left(\frac{2X}{1} \times P_T\right)^2}{\left(\frac{0,5 - X}{1} \times P_T\right) \left(\frac{0,5 - X}{1} \times P_T\right)} = \frac{(2X)^2}{(0,5 - X)^2}$$

sacando raíz cuadrada

$$7,07(0,5 - X) = 2X$$

$$3,54 - 7,07 X = 2X$$

$$X = 0,39$$

Una vez conocido el valor de X se sustituye en las expresiones para las presiones parciales:

$$P_{\text{HI}} = 2X \times 5,9 = 2 \times 0,39 \times 5,9 = 4,6 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = (0,5 - X) \times 5,9 = (0,5 - 0,39) \times 5,9 = 0,65 \text{ atm}$$

Se puede apreciar que este último método es significativamente más sencillo.

- **Método 3:**

Se puede deducir una expresión general que relacione K_p con las fracciones molares de los componentes gaseosos.

Así, para una reacción del tipo: $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$

Reemplazando las presiones parciales de cada componente, $p_i = X_i \times P_T$ en la expresión de constante de equilibrio se tiene:

$$K_p = \frac{(X_C P_T)^c \cdot (X_D P_T)^d}{(X_A P_T)^a \cdot (X_B P_T)^b}$$

$$K_p = P_T^{(c+d)-(a+b)} \frac{(X_C)^c \cdot (X_D)^d}{(X_A)^a \cdot (X_B)^b}$$

$$K_p = P_T^{\Delta n_g} \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

Con los datos proporcionados en el problema tenemos que:

$$K_p = 50 \quad P_T = 5,9 \text{ atm} \quad \Delta n_g = 2 - 2 = 0$$

y la expresión de K_p en función de las fracciones molares es:

$$K_p = P_T^{\Delta n_g} \cdot \frac{X_{HI}^2}{X_{H_2} \cdot X_{I_2}}$$

reemplazando las fracciones molares en función del número de moles se tiene:

$$X_{HI} = \frac{n_{HI}}{n_T}$$

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T}$$

$$X_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{n_T}$$

$$\text{por lo tanto} \quad K_p = P_T^{\Delta n_g} \times \frac{X_{HI}^2}{X_{H_2} \cdot X_{I_2}} = P_T^0 \times \frac{\left(\frac{n_{HI}}{n_T}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{n_T}\right) \left(\frac{n_{I_2}}{n_T}\right)}$$

$$\text{entonces} \quad K_p = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} \cdot n_{I_2}} = \frac{(2X)^2}{(0,5 - X)(0,5 - X)}$$

desarrollando la expresión anterior, se llega a los mismos resultados de los métodos anteriores.

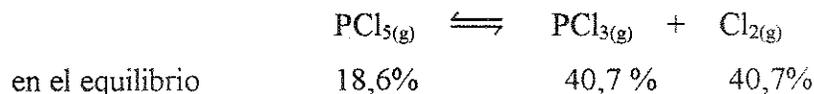
21. Se introduce PCl_5 en una cámara vacía estableciéndose el equilibrio a 250°C y $2,00$ atm. La mezcla de equilibrio contiene $40,7\%$ de cloro en volumen. Determine:
- las presiones parciales de PCl_5 y PCl_3 en el equilibrio.
 - el valor de K_p a esa temperatura.
 - si la mezcla gaseosa se expande hasta $0,200$ atm a 250°C , ¿cuál será el porcentaje de disociación, el % en volumen de cloro y la presión parcial de este gas?

Solución:

- (a) El problema sólo entrega el porcentaje en volumen de cloro en el equilibrio, pero aquí nuevamente se puede hacer uso de la ecuación para establecer los valores restantes

Al igual que en ejercicios anteriores, se debe hacer un análisis que permita llegar a establecer los porcentajes restantes.

- » La ecuación no es suministrada directamente, pero dice que se agrega inicialmente PCl_5 y no indica que se agregue algún otro, por lo tanto el PCl_5 es el único reactivo.
- » Se indica que en el equilibrio hay $40,7\%$ en volumen de cloro, por lo tanto este es uno de los productos de la reacción.
- » Como se trata de una reacción de descomposición, se puede deducir que el otro producto es PCl_3 , que es lo que queda cuando se le quita Cl_2 al PCl_5 . De todas maneras, esto queda confirmado en la pregunta, cuando se piden las presiones parciales de PCl_3 y PCl_5 .
- » De la ecuación se evidencia que se produce igual cantidad de PCl_3 que de Cl_2 , por lo tanto si el cloro ocupa un $40,7\%$ en volumen de la mezcla en equilibrio, el PCl_3 debe representar un volumen igual. El PCl_5 entonces corresponde al porcentaje restante.



Las presiones parciales de PCl_5 y PCl_3 en el equilibrio se pueden determinar a partir de los porcentajes en volumen de cada especie:

$$p = \frac{\% V}{100} \times P_T$$

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{40,7}{100} \times 2,00 = 0,814 \text{ atm}$$

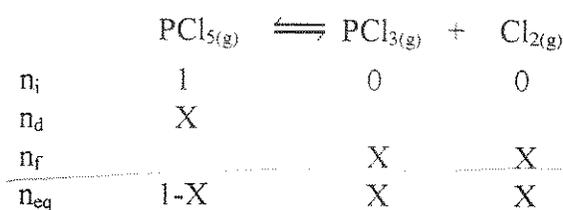
$$P_{\text{PCl}_5} = \frac{18,6}{100} \times 2,00 = 0,372 \text{ atm}$$

(b) El cálculo de K_p se realiza a partir de las presiones parciales:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,814 \times 0,814}{0,372} = 1,78$$

(c) Resulta un buen ejercicio hacer un análisis del comportamiento esperado para este sistema cuando modificamos la presión total:

- » Cuando la presión total disminuye, el sistema deberá evolucionar hacia donde hayan más moles gaseosas, en este caso hacia la formación de productos, por lo tanto se espera que aumente la disociación de PCl_5 , Esto se traducirá en un porcentaje de cloro mayor que 40,7 en volumen.
- » Este tipo de análisis permitirá verificar los resultados numéricos obtenidos posteriormente, además de constituir un refuerzo de los conceptos teóricos que sustentan este tipo de cálculos.
- » Como la constante de equilibrio depende de la temperatura y no se ha variado ésta, por lo tanto se conoce el valor de K_p , que es 1,78. Al modificar la presión total, sin embargo, el porcentaje de disociación del PCl_5 será diferente.
- » Para calcular el porcentaje de disociación se asume una cantidad inicial de reactante. Para expresar la cantidad disociada en términos de porcentaje es más sencillo asumir una cantidad inicial de 1 mol.



$$n_T = \sum n_{\text{eq}} = 1 - X + X + X = 1 + X$$

Hasta ahora se tiene el número de moles de cada especie y el número de moles totales en el equilibrio, expresados en función de X, que representa el porcentaje de disociación a la nueva presión (0,200 atm).

Para cada especie la presión parcial se puede expresar en función de la fracción molar:

$$p_A = X_A \times P_t$$

$$p_A = \frac{n_A}{n_T} \times P_t$$

Reemplazando los datos de la tabla:

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{1-X}{1+X} \times 0,200 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{X}{1+X} \times 0,200 \text{ atm}$$

Sustituyendo las presiones parciales en la expresión de equilibrio:

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{X}{1+X} \times 0,200 \text{ atm}\right) \left(\frac{X}{1+X} \times 0,200 \text{ atm}\right)}{\frac{1-X}{1+X} \times 0,200 \text{ atm}}$$

$$K_p = \frac{0,200 X^2}{(1+X)(1-X)}$$

$$1,78 = \frac{0,200 X^2}{1-X^2}$$

$$1,78 - 1,78 X^2 = 0,200 X^2$$

$$1,78 = 1,98 X^2$$

$$X = 0,948$$

Como se asumió 1 mol inicial, de los cuales se disociaron 0,948, entonces el porcentaje de disociación es 94,8 %.

Para el cálculo del porcentaje en volumen de cloro se debe resolver el valor de la fracción molar de este gas:

$$X_{\text{Cl}_2} = \frac{X}{1+X} = \frac{0,948}{1+0,948} = 0,487$$

Si se tiene presente que la fracción molar representa el número de moles por cada mol de mezcla total, para expresar esta cantidad en porcentaje basta multiplicar por 100:

$$\% \text{Cl}_2 = 0,487 \times 100 = 48,7$$

Este resultado concuerda con la predicción hecha más arriba.

La última pregunta, respecto a la presión parcial de cloro se puede resolver de las siguientes dos maneras:

- **Método 1:**

A partir de la fracción molar calculada:

$$p_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} \times P_t$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 0,487 \times 0,200 \text{ atm} = 0,0974 \text{ atm}$$

- **Método 2:**

A partir del porcentaje en volumen de la especie:

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{\% \text{Cl}_2}{100} \times P_t$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{48,7}{100} \times 0,200 \text{ atm} = 0,0974 \text{ atm}$$

22. En un matraz de 1 L de capacidad se colocan 6 g de PCl_5 sólido. Se hace el vacío, se cierra el matraz y se calienta a 250°C . El PCl_5 pasa al estado de vapor y se disocia parcialmente. La presión de equilibrio resulta ser de 2,08 atm. Calcular: (a) el grado de disociación, α , del PCl_5 y (b) K_p .

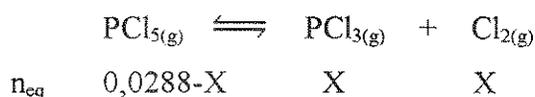
Solución:

(a) El grado de disociación (α) representa el número de moles disociados con respecto a 1 mol de sustancia inicial. Se puede calcular por los siguientes métodos:

• **Método 1:**

Se calcula primero cuanto PCl_5 se disocia a partir de la cantidad dada:

$$n_i = \frac{6 \text{ g}}{208,25 \text{ g/mol}} = 0,0288 \text{ mol}$$



por lo tanto el número de moles totales presentes en el equilibrio será:

$$n_T = 0,0288 - X + X + X = 0,0288 + X$$

Como no se tiene el valor de K_p , que es la otra respuesta que se pide en este problema, no se puede calcular el valor de X a partir de la expresión de equilibrio. Sin embargo, se conoce la presión total en el equilibrio, el volumen del recipiente, el número de moles totales en el equilibrio y la temperatura, entonces se puede usar la ecuación de estado de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

sustituyendo

$$2,08 \text{ atm} \times 1 \text{ L} = (0,0288 + X) \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \times 523 \text{ K}$$

$$X = 0,0197$$

En este caso $X = 0,0197$ representa los moles que se disocian considerando que inicialmente se agregan 0,0288 moles de PCl_5 al sistema. Como el valor buscado, α , representa el número de moles disociados por cada mol inicial, entonces α se obtiene mediante una relación directa:

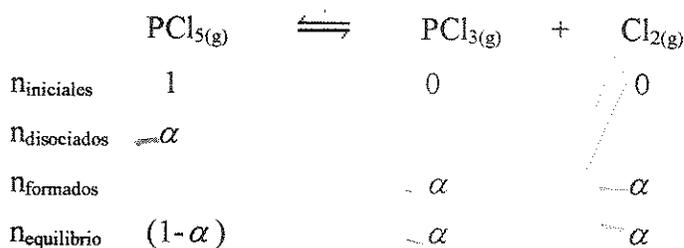
$$\frac{0,0288 \text{ moles de } \text{PCl}_5}{0,0197 \text{ moles disociados}} = \frac{1 \text{ mol de } \text{PCl}_5}{\alpha \text{ moles disociados}}$$

$$\alpha = 0,684$$

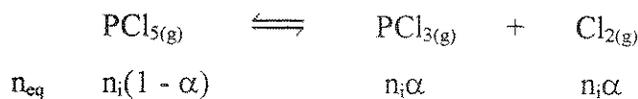
• **Método 2**

En este método se plantea el problema desde el inicio en términos de α , para lo cual se realiza el siguiente análisis.

- » Si se supone 1 mol inicial de PCl_5 , la cantidad disociada representa el grado de disociación, α y en el equilibrio se tendrá $(1 - \alpha)$ moles de PCl_5 , al mismo tiempo que habrá α moles de PCl_3 y Cl_2 , de acuerdo a la estequiometría de la reacción.



- » Si n_i es la cantidad de moles iniciales (distinta de 1), entonces las cantidades de cada especie en el equilibrio estará amplificada por este valor:



entonces los moles totales en el equilibrio son:

$$n_T = n_i(1 - \alpha) + n_i\alpha + n_i\alpha$$

$$n_T = n_i - n_i\alpha + 2n_i\alpha$$

$$n_T = n_i + n_i\alpha$$

$$n_T = n_i(1 + \alpha)$$

Como $n_i = 0,0288$

$$n_T = 0,0288(1 + \alpha)$$

reemplazando este valor de n_i en la ecuación de estado, se obtiene:

$$PV = nRT$$

$$2,08 \text{ atm} \times 1 \text{ L} = (1 + \alpha)0,0288 \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \times 523 \text{ K}$$

$$2,08 = (0,0288 + 0,0288\alpha) \times 42,886$$

$$2,08 = 1,235 + 1,235\alpha$$

$$\alpha = 0,684$$

(b) **Método 1:** Para el cálculo de K_p se puede aplicar, entre otros, el método 3 indicado en problema anterior, es decir, la expresión de K_p en función de las fracciones molares:

$$K_p = P_T^{\Delta n_g} \cdot \frac{X_{\text{PCl}_3} \cdot X_{\text{Cl}_2}}{X_{\text{PCl}_5}}$$

en donde $P_T = 2,08 \text{ atm}$ y $\Delta n_g = 2 - 1 = 1$

además se sabe que inicialmente se tienen 0,0288 moles de PCl_5 , de los cuales se disocian 0,0197 moles, quedando en equilibrio 0,0091 moles de PCl_5 , formándose por tanto 0,0197 moles de PCl_3 y 0,0197 moles de Cl_2 .

de esta manera, el número total de moles en el equilibrio es:

$$n_T = 0,0288 + X = 0,0288 + 0,0197 = 0,0485 \text{ moles}$$

y por lo tanto la expresión de equilibrio para K_p será:

$$K_p = 2,08 \times \frac{\left(\frac{0,0197}{0,0485}\right) \left(\frac{0,0197}{0,0485}\right)}{\left(\frac{0,0091}{0,0485}\right)} = 2,08 \times \frac{(0,0197)^2}{0,0485 \times 0,0091} = 1,82$$

• **Método 2:**

Otra forma de efectuar este cálculo, sería en base a los datos obtenidos en el método 2 utilizado en este mismo problema para resolver la pregunta anterior.

El número de moles de cada especie en equilibrio es:

$$n_{\text{PCl}_5} = n_i(1 - \alpha) = 0,0288(1 - 0,684) = 0,0091$$

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = n_i \alpha = 0,0288 \cdot 0,684 = 0,0197$$

$$n_{\text{total}} = n_{\text{PCl}_5} + n_{\text{PCl}_3} + n_{\text{Cl}_2} = 0,0091 + 0,0197 + 0,0197 = 0,0485$$

entonces las fracciones molares serán:

$$X_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_{\text{total}}} = \frac{0,0091}{0,0485} = 0,188$$

$$X_{\text{PCl}_3} = X_{\text{Cl}_2} = \frac{0,0197}{0,0485} = 0,406$$

y las presiones parciales serán:

$$P_{\text{PCl}_5} = P_T \cdot X_{\text{PCl}_5} = 2,08 \cdot 0,188 = 0,391 \text{ atm}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = P_T \cdot X = 2,08 \cdot 0,406 = 0,844 \text{ atm}$$

por lo tanto:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{(0,844)^2}{0,391} = 1,82$$

23. El pentacloruro de fósforo se disocia según la ecuación: $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ a 250°C y 1 atm de presión. La densidad del PCl_5 sin disociar es igual a 2,695 g/L. Calcular:
- el grado de disociación del PCl_5 .
 - K_p a dicha temperatura.

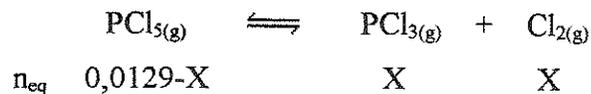
Solución:

- (a) La densidad del PCl_5 inicialmente es 2,695 g/L, esto significa que en un volumen de 1L habrá 2,695 g de PCl_5 , por lo tanto se puede determinar la concentración molar inicial de PCl_5

El peso molecular del PCl_5 es 208,5 g/mol

$$n = \frac{\text{masa (g)}}{\text{PM (g/mol)}} = \frac{2,695 \text{ g}}{208,5 \text{ g/mol}} = 0,0129 \text{ moles de } \text{PCl}_5$$

Ahora se puede expresar los moles en el equilibrio de cada especie presente, en función de la cantidad que reacciona, X:



por lo tanto

$$n_{\text{total en equilibrio}} = 0,0129 - X + X + X = 0,0129 + X$$

No se conoce K_c , por lo tanto se recurre a la ecuación de estado de los gases ideales para determinar el valor de X

$$PV = nRT$$

donde $P = 1 \text{ atm}$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$n = 0,0129 + X$$

$$R = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 523 \text{ K}$$

$$1 \text{ atm} \times 1 \text{ L} = (0,0129 + X) \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \times 523 \text{ K}$$

$$\frac{1}{42,886} = 0,0129 + X$$

$$X = 0,0104$$

Este valor representa los moles de PCl_5 que reaccionan a partir de una cantidad inicial de 0,0129 moles, por lo tanto el grado de disociación (α) será:

$$\frac{0,0129 \text{ moles iniciales}}{0,0104 \text{ moles disociados}} = \frac{1 \text{ mol inicial}}{\alpha \text{ moles disociados}}$$

$$\alpha = 0,808$$

- (b) Para el cálculo de K_P tenemos como datos conocidos la presión total y el número de moles de cada especie en el equilibrio, por lo tanto se puede obtener rápidamente el resultado, utilizando la expresión que relaciona K_P con presión total y fracciones molares de las especies gaseosas en el equilibrio:

$$K_P = P_T^{\Delta n_g} \cdot \frac{X_{\text{PCl}_3} X_{\text{PCl}_3}}{X_{\text{PCl}_5}}$$

$$\text{en donde } n_{\text{PCl}_5} = 0,0129 - X = 0,0129 - 0,0104 = 0,0025$$

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = X = 0,0104$$

$$n_T = 0,0129 + X = 0,0129 + 0,0104 = 0,0233$$

Observe que a este último resultado también se puede obtener sumando los moles de cada especie en el equilibrio, es decir $n_T = 0,0025 + 0,0104 + 0,0104$.

Reemplazando en la ecuación se tiene:

$$K_p = 1 \times \frac{\left(\frac{0,0104}{0,0233}\right) \times \left(\frac{0,0104}{0,0233}\right)}{\left(\frac{0,0025}{0,0233}\right)} = \frac{(0,0104)^2}{0,0233 \times 0,0025} = 1,86$$

24. A 817°C, la constante K_p para la reacción entre CO_2 puro y grafito caliente en exceso es 10 atm. Determine:

- (a) K_c para la reacción: $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$
 (b) el análisis de los gases en equilibrio a 817°C y una presión total de 4 atm
 (c) ¿para qué presión parcial dará el análisis de los gases 6 % en volumen de CO_2 ?

Solución:

- (a) Si se conoce K_p para la presión en atm, entonces K_c se determina aplicando la relación:

$$K_c = K_p (RT)^{\Delta n_g}$$

$$K_p = 10 \text{ atm}$$

$$R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

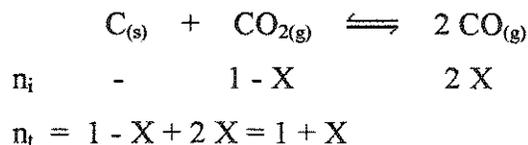
$$T = 817 + 273 = 1.090 \text{ K}$$

$$\Delta n_g = 2 - 1 = 1$$

Reemplazando, se tiene

$$K_c = 10 (0,082 \times 1.090)^1 = 0,112$$

- (b) Para determinar la cantidad de cada uno de los gases en el equilibrio a 817°C y 4 atm de presión, se supone una cantidad inicial de CO_2 de 1 mol y de acuerdo a la ecuación, en el equilibrio habrá:



En este caso se debe trabajar con el número de moles en el equilibrio y K_p . Aunque se conoce K_c , no se puede usar la expresión de equilibrio en función de las concentraciones, puesto que no se conoce el volumen del recipiente.

Reemplazando las presiones parciales de cada gas por el producto entre la fracción molar y la presión total, se tiene que:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$10 = \frac{\left(\frac{2X}{1+X}\right)^2 \times 4^2}{\left(\frac{1-X}{1+X}\right) \times 4}$$

simplificando y despejando

$$10 = \frac{16X^2}{1-X^2}$$

$$X = 0,62$$

Conocido el valor de X , se reemplaza en las expresiones para la fracción molar de cada uno de los gases:

$$X_{\text{CO}} = \frac{2X}{1+X} = \frac{1,24}{1,62} = 0,765$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{1-X}{1+X} = \frac{0,38}{1,62} = 0,235,$$

o bien $X_{\text{CO}_2} = 1 - 0,765 = 0,235$

Esto nos indica que la mezcla de gases en el equilibrio se compone de un 76,5% en moles de CO y 23,5% en moles de CO₂.

- (c) Para calcular la presión total a la cual el CO₂ ocupará un 6 % en volumen, se debe tomar en cuenta lo siguiente.
- » La temperatura del sistema no ha variado, por lo tanto el valor de K_p no se ha modificado.
 - » Como hay dos componentes gaseosos en el sistema y el porcentaje en volumen del CO₂ es 6 %, entonces el porcentaje de CO es 94 % en volumen.
 - » Las presiones parciales se pueden expresar en función del porcentaje en volumen, de acuerdo a:

$$P_i = \frac{(\% \text{ volumen})_i}{100} \times P_t$$

Reemplazando en la expresión de equilibrio para K_p :

$$10 = \frac{(0,94 \times P_t)^2}{(0,06 \times P_t)}$$

$$P_t = 0,68 \text{ atm}$$

25. A cierta temperatura, la constante de equilibrio K_p para la reacción:



Inicialmente se puso igual número de moles de H₂ y CO₂ en el recipiente. En el equilibrio la presión de H₂ es 1,20 atm. Calcule las presiones de equilibrio de los restantes gases.

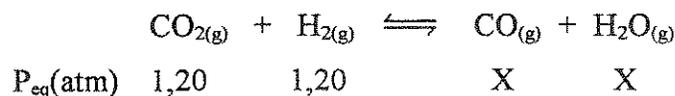
Solución:

Para resolver este problema es necesario realizar un análisis a la información entregada, a partir de la cual se debe encontrar la solución:

- » Se conoce la constante de equilibrio del sistema y la presión parcial del H₂ en el equilibrio.
- » Se sabe que se introdujo inicialmente un número igual de moles de ambos reactivos en el recipiente de reacción y se sabe por la estequiometría de la reacción que el H₂ y el CO₂ reaccionan en cantidades equimolares. Entonces, en el equilibrio habrá también cantidades iguales de ambos compuestos.
- » La presión parcial depende de la cantidad de moles, por lo tanto la presión parcial del CO₂ será igual a la del H₂, es decir, 1,20 atm.

- » Respecto de los productos de la reacción, la presión parcial de ambos es desconocida, pero se sabe por la ecuación que se producen cantidades iguales de ambos, por lo tanto las presiones de equilibrio de CO y H₂O son iguales.

Entonces, tenemos:



$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}}$$

$$16 = \frac{X^2}{(1,20)^2}$$

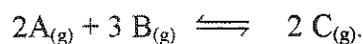
extrayendo raíz cuadrada y resolviendo:

$$4 = \frac{X}{1,20}$$

$$X = 4,8 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 4,8 \text{ atm}$$

26. En un recipiente de 10 L de volumen se introducen 2 moles del compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a 300°C y se establece el equilibrio siguiente:

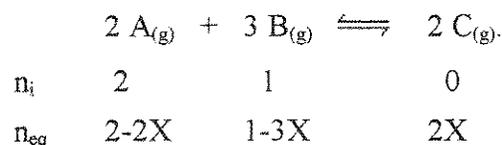


Cuando se alcanza el equilibrio el número de moles de B es igual al de C. Calcule:

- (a) los moles de cada componente en el equilibrio,
 (b) K_c y K_p,
 (c) la presión parcial de B.

Solución:

- (a) Para calcular los moles de cada componente del sistema en el equilibrio se plantea:



Nótese que tanto en el número de moles que reaccionan como los que se forman, hemos ocupado los valores $2X$, $3X$ y $2X$ respectivamente, por ser la relación de moles en la ecuación estequiométrica.

No se puede calcular X directamente, ya que no se conoce la constante de equilibrio, pero se sabe que en el equilibrio los moles de B son iguales a los moles de C, entonces

$$n_B = n_C$$

$$1 - 3X = 2X$$

$$1 = 5X$$

$$X = 0,2$$

entonces, los moles de cada componente son:

$$n_A = 2 - 2X = 2 - 0,40 = 1,60 \text{ moles}$$

$$n_B = 1 - 3X = 1 - 0,60 = 0,40 \text{ moles}$$

$$n_C = 2X = 0,40 \text{ moles}$$

- (b) Conocidos los moles de cada especie en el equilibrio y el volumen del sistema, se pueden calcular las concentraciones molares y K_c :

$$[A] = 1,60 \text{ mol}/10\text{L} = 0,16 \text{ mol/L}$$

$$[B] = [C] = 0,40 \text{ mol}/10\text{L} = 0,04 \text{ mol/L}$$

Reemplazando en la expresión para K_c :

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A]^2 [B]^3}$$

$$K_c = \frac{(0,04)^2}{(0,16)^2 \times (0,04)^3} = 976,6$$

Para el cálculo de K_p se puede utilizar cualquiera de los siguientes métodos:

- **Método 1**

Conocido el valor de K_c , se puede aplicar:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} \quad \text{en que } \Delta n_g = 2 - 5 = -3$$

$$K_p = 976,6 (0,082 \times 573)^{-3} = 9,4 \times 10^{-3}$$

- **Método 2:**

Conocidos los moles de cada componente del sistema en el equilibrio y el volumen del recipiente se puede calcular las fracciones molares de cada especie y la presión total:

$$n_t = 1,60 + 0,40 + 0,40 = 2,40 \text{ moles}$$

$$P_t V = n_t R T$$

$$P_t = \frac{2,40 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573}{10 \text{ L}} = 11,28 \text{ atm}$$

Las fracciones molares son:

$$X_A = \frac{1,60}{2,40} = 0,6\bar{6}$$

$$X_B = X_C = \frac{0,40}{2,40} = 0,16\bar{6}$$

y las presiones parciales se obtienen multiplicando las fracciones molares por la P_t :

$$P_A = 0,6\bar{6} \times 11,28 = 7,52 \text{ atm}$$

$$P_B = P_C = 0,16\bar{6} \times 11,28 = 1,88 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(1,88)^2}{(7,52)^2 (1,88)^3} = 9,4 \times 10^{-3}$$

(c) La presión parcial de B se calculó en el procedimiento recién descrito para K_p . Sin embargo, suponiendo que se calculara K_p a través del método 1, se puede calcular la presión parcial de B de la siguiente manera:

La presión total es 11,28 atm

$$11,28 \text{ atm} = p_A + p_B + p_C$$

pero se sabe que los moles de B y C en el equilibrio son iguales, por lo tanto las presiones parciales de B y C son iguales, entonces si se hace $p_B = p_C = X$:

$$11,28 \text{ atm} = p_A + 2 X$$

$$p_A = 11,28 - 2 X$$

reemplazando en la expresión de equilibrio para K_p :

$$K_p = \frac{X^2}{(11,28 - 2X)^2 X^3}$$

$$9,4 \times 10^{-3} = \frac{1}{(127,2 - 45,12X + 4X^2)(X)} = \frac{1}{127,2X - 45,12X^2 + 4X^3}$$

Resolviendo por el método del tanteo:

$$1,196X - 0,424 X^2 + 0,0376X^3 = 1$$

Para $X = 2$ = 0,9968

$X = 1,9$ = 0,9996

$X = 1,88$... = 0,9997

Para acercarse aún más al valor de X, habría que buscar una tercera cifra decimal y por lo tanto se dejará como resultado final 1,88 atm para la presión de B.

27. La constante de equilibrio correspondiente a la reacción entre el I_2 y el H_2 para formar HI de acuerdo a la reacción: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ es 50 a $450^\circ C$. Calcular en que proporción molar se han de mezclar los reactantes para que reaccione el 80 % de la cantidad de I_2 utilizada.

Solución:

- » Como se pide la relación molar inicial para que reaccione el 80% de I_2 , lo más sencillo es fijar la concentración molar inicial de $I_2 = 1 M$, y la concentración de H_2 inicial será X.
- » Como se quiere que reaccione el 80% de I_2 , entonces reaccionará 0,80 mol/L, debiendo reaccionar al mismo tiempo 0,80 mol/L de H_2 , para formar 1,60 mol/L de HI, de acuerdo a la estequiometría de la reacción:

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2HI_{(g)}$	
concentración. inicial	X M		1 M			
cantidad que reacciona	-0,8 M		-0,8 M			
cantidad que se forma					1,6 M	
concentración equilibrio	(X-0,8)M		0,2 M		1,6 M	

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$50 = \frac{(1,6)^2}{(X-0,8)(0,2)}$$

de donde $X = 1,06$.

Esto significa que la relación molar que se requiere para que reaccione el 80 % de I_2 es:

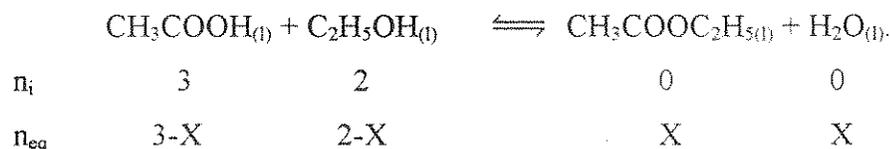
$$[H_2] : [I_2] = 1,06 : 1$$

28. El ácido acético reacciona con el etanol para dar acetato de etilo y agua según la reacción: $CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5_{(l)} + H_2O_{(l)}$. La constante de equilibrio K_c vale 4 a $35^\circ C$. Calcule a esa temperatura:

- los moles de acetato de etilo formados si inicialmente se mezclan 3 moles de ácido acético con 2 moles de etanol;
- el peso de acetato de etilo obtenido cuando se alcance el equilibrio si mezclamos 100 g de etanol con 150 g de ácido acético;
- el peso de ácido acético que se debe mezclar con 140 g de etanol para obtener 75 g de acetato de etilo;
- la proporción molecular en la que se debe mezclar el ácido con el alcohol para obtener un rendimiento del 85 % en éster a partir de la cantidad de ácido utilizado inicialmente (3 moles).

Solución:

- Para determinar los moles de acetato de etilo que se forman al mezclar 3 moles de ácido acético con 2 moles de etanol, se procede a plantear la tabla habitual:



$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

como $\Delta n_g = 0$, entonces K_c es independiente del volumen (en caso de duda, revisar el problema 9) y por tanto podemos reemplazar en esta expresión los moles de sustancia en vez de concentración:

$$4 = \frac{X^2}{(3-X)(2-X)}$$

$$3X^2 - 20X + 24 = 0$$

$$X_1 = 5,1 \quad X_2 = 1,57$$

Se descarta el valor de X_1 , porque resulta mayor que los moles iniciales, por lo tanto se forman 1,57 moles de acetato de etilo.

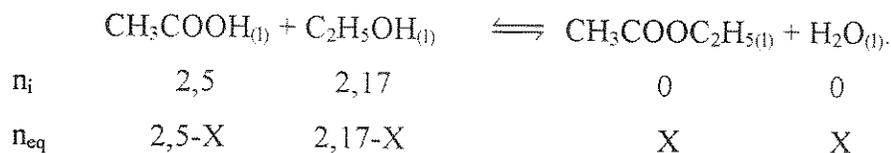
(b) Primero se convierten los gramos de los reactantes en moles, para lo cual se necesitan los pesos moleculares:

$$\text{PM ácido acético} = 60 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM etanol} = 46 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{150 \text{ g}}{60 \text{ g mol}^{-1}} = 2,5 \text{ mol}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{100 \text{ g}}{46 \text{ g mol}^{-1}} = 2,17 \text{ mol}$$



reemplazando estos valores en la expresión de equilibrio:

$$4 = \frac{X^2}{(2,5-X)(2,17-X)}$$

$$4(5,42 - 4,67X + X^2) = X^2$$

$$21,68 - 18,68X + 4X^2 = X^2$$

$$3X^2 - 18,68X + 21,68 = 0, \text{ resolviendo la ecuación cuadrática se tiene:}$$

$$X_1 = 4,68 \text{ y } X_2 = 1,54$$

El valor 4,68 se descarta por ser mayor que las concentraciones iniciales, por lo tanto $X = 1,54$ y representa los moles de acetato de etilo en el equilibrio. Como se pregunta por la masa de acetato de etilo formado, entonces

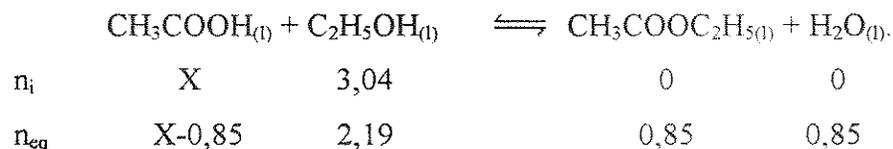
$$\text{masa} = 1,54 \text{ moles} \times 88 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 135,52 \text{ g}$$

(c) Nuevamente se debe convertir todas las cantidades a moles para utilizar la expresión para K_c

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{140 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 3,04 \text{ moles}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = \frac{75 \text{ g}}{88 \text{ g/mol}} = 0,85 \text{ mol}$$

- » Como se forman 0,85 moles de acetato de etilo, entonces igual cantidad se debe formar de H_2O .
- » Los moles de etanol en equilibrio serán igual a la diferencia entre los iniciales (3,04) y los que reaccionan (0,85), es decir 2,19 moles. Este último valor se deduce por la razón de que la relación estequiométrica entre lo que reacciona y lo que se forma es 1:1.



Este es un nuevo ejemplo donde $\Delta n_g = 0$ y por lo tanto no es necesario conocer el volumen del recipiente, ya que se cancelarán. Se reemplaza directamente el número de moles de cada especie en el equilibrio:

$$4 = \frac{(0,85)^2}{(X - 0,85)(2,19)}$$

$$4(2,19X - 1,86) = 0,72$$

$$8,76 X - 7,44 = 0,72$$

$$X = 0,932 \text{ moles}$$

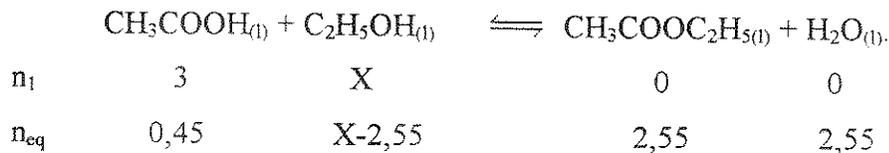
Este valor corresponde a los moles iniciales de ácido acético necesarios. Para conocer la masa del compuesto se debe multiplicar por el peso molecular del ácido acético (60 g/mol)

$$\text{masa} = 0,932 \text{ mol} \times 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 56 \text{ g}$$

- (d) La cantidad de ácido inicial es 3 moles, de los cuales el 85% se debe transformar en productos, por lo tanto reacciona $3 \times 0,85 = 2,55$ moles de ácido acético y quedan sin reaccionar $3 - 2,55 = 0,45$ moles.

Mediante un razonamiento igual, se determina que se formarán 2,55 moles de acetato de etilo y 2,55 moles de agua.

Respecto al alcohol etílico, se desconoce la cantidad de moles iniciales, pero sí se conoce la cantidad de moles que reaccionan, que deben ser iguales a los moles de ácido acético que desaparecen, o sea, 2,55 moles. Por lo tanto la concentración de alcohol etílico en el equilibrio puede expresarse como $X - 2,55$.



reemplazando en la expresión de equilibrio:

$$4 = \frac{(2,55)^2}{(0,45)(X-2,55)}$$

$$1,8X - 4,6 = 6,5$$

$$X = 6,2 \text{ moles de alcohol etílico}$$

La proporción de moles en que deben mezclarse el ácido acético con el alcohol etílico corresponde a 3 : 6,2, o sea aproximadamente 1 : 2.

29. La ecuación: $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ representa la reacción entre CO_2 e H_2 a temperaturas elevadas. Calcule:

- (a) la constante de equilibrio K_c , si a 1.800°C hay 0,30 mol de CO_2 , 0,30 mol de H_2 , 0,60 mol de CO y 0,60 mol de agua en un recipiente de 2,0 L
- (b) la cantidad de moles de CO_2 que deben agregarse para aumentar la concentración de CO a 0,35 M.

Solución:

- (a) Para calcular la constante de equilibrio K_c , basta con reemplazar los valores de las concentraciones de equilibrio en la expresión para K_c

$$[\text{CO}_2] = 0,30 \text{ mol}/2 \text{ L} = 0,15 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 0,30 \text{ mol}/2 \text{ L} = 0,15 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = 0,60 \text{ mol}/2\text{L} = 0,30 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,60 \text{ mol}/2 \text{ L} = 0,30 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{(0,30)^2}{(0,15)^2} = 4$$

Teniendo en cuenta que K_c no depende del volumen, pues $\Delta n_g = 0$, entonces se obtiene igual resultado ocupando solo los moles en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{(0,60)^2}{(0,30)^2} = 4$$

- (b) Esta segunda parte implica calcular cuanto CO_2 debe agregarse, es decir, la nueva concentración inicial de CO_2 será $0,15 + X$.

La concentración de CO en el nuevo estado de equilibrio será 0,35 M. Eso significa que además de los 0,30 moles/litro que ya había, se debe formar 0,05 mol/L más.

Esto permite deducir que la nueva concentración de equilibrio de agua deberá ser también 0,35 M, y la concentración de equilibrio de H_2 debe disminuir en esa cantidad, o sea quedará $0,15 - 0,05 = 0,10 \text{ M}$.

Por el mismo razonamiento, la concentración de equilibrio de CO_2 será $0,15 + X - 0,05 = 0,10 + X$.

29. La ecuación: $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ representa la reacción entre CO_2 e H_2 a temperaturas elevadas. Calcule:

- (a) la constante de equilibrio K_c , si a 1.800°C hay 0,30 mol de CO_2 , 0,30 mol de H_2 , 0,60 mol de CO y 0,60 mol de agua en un recipiente de 2,0 L
- (b) la cantidad de moles de CO_2 que deben agregarse para aumentar la concentración de CO a 0,35 M.

Solución:

- (a) Para calcular la constante de equilibrio K_c , basta con reemplazar los valores de las concentraciones de equilibrio en la expresión para K_c

$$[\text{CO}_2] = 0,30 \text{ mol}/2 \text{ L} = 0,15 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 0,30 \text{ mol}/2 \text{ L} = 0,15 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = 0,60 \text{ mol}/2\text{L} = 0,30 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,60 \text{ mol}/2 \text{ L} = 0,30 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{(0,30)^2}{(0,15)^2} = 4$$

Teniendo en cuenta que K_c no depende del volumen, pues $\Delta n_g = 0$, entonces se obtiene igual resultado ocupando solo los moles en la expresión de K_c :

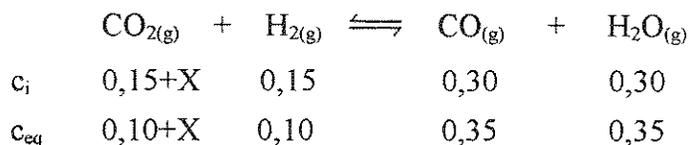
$$K_c = \frac{(0,60)^2}{(0,30)^2} = 4$$

- (b) Esta segunda parte implica calcular cuanto CO_2 debe agregarse, es decir, la nueva concentración inicial de CO_2 será $0,15 + X$.

La concentración de CO en el nuevo estado de equilibrio será 0,35 M. Eso significa que además de los 0,30 moles/litro que ya había, se debe formar 0,05 mol/L más.

Esto permite deducir que la nueva concentración de equilibrio de agua deberá ser también 0,35 M, y la concentración de equilibrio de H_2 debe disminuir en esa cantidad, o sea quedará $0,15 - 0,05 = 0,10 \text{ M}$.

Por el mismo razonamiento, la concentración de equilibrio de CO_2 será $0,15+X-0,05 = 0,10+X$.



reemplazando en la expresión de equilibrio:

$$4 = \frac{(0,35)^2}{(0,10+X)0,10}$$

$$0,04 + 0,4X = 0,12$$

$$X = 0,2$$

La concentración de CO_2 debe aumentar en 0,2 moles/L. Como el recipiente de reacción es de 2 L, la cantidad de moles de CO_2 que se debe agregar es de $0,2 \times 2 = 0,4$ moles.

30. Se coloca una muestra de 0,750 moles de COBr_2 en un recipiente de 1 L y se deja que alcance el equilibrio a una temperatura de 454 K. Después que se estableció el equilibrio: $\text{COBr}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$ se encontró que el 57,1 % del material inicial se había disociado. Determine:
- la constante de equilibrio K_c para la reacción.
 - las nuevas concentraciones de equilibrio si se agregan 0,500 moles de Br_2 a la mezcla de equilibrio.

Solución:

- Para calcular la constante K_c se requiere conocer las concentraciones de equilibrio de todas las especies, que aunque no están dadas explícitamente en el problema, se pueden calcular fácilmente:
 - » La concentración inicial de reactante 0,750 mol en un volumen de 1 L = 0,750 mol/L
 - » Se sabe que el 57,1 % de esta cantidad se disocia, osea $0,750 \times 0,571 = 0,428$ mol/L
 - » Por lo tanto, en el equilibrio se tendrá una concentración de $\text{COBr}_2 = 0,750 - 0,428 = 0,322$ M, mientras que las concentraciones de los productos serán 0,428 M cada uno. Todo esto queda mucho más claro si se completa el cuadro habitual:

	$\text{COBr}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$	
c_i	0,750 M	0 0
cant. disociada.	0,428 M	
cant. formada		0,428 M 0,428 M
c_{eq}	0,322 M	0,428 M 0,428 M

Reemplazando en la expresión para K_c :

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]} = \frac{(0,428)^2}{0,322} = 0,569$$

- (b) Cuando se agrega alguna sustancia sobre un sistema en equilibrio, éste se rompe y el sistema debe evolucionar en el sentido de minimizar el efecto de dicha adición. En este caso, se agrega 0,500 moles de Br_2 que es uno de los productos de la reacción, por lo tanto debemos esperar que el sistema reaccione hacia la formación de más reactante, de modo de reestablecer el equilibrio.

Las nuevas concentraciones en el sistema incluyen las cantidades de equilibrio anteriormente calculadas, más las sustancias agregadas:

	$\text{COBr}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$	
c_{eq}	0,322 M	0,428 M 0,428 M
$c_{agreg.}$	0	0 0,500 M
nueva c_i	0,322	0,428 0,928 M

Basado en el Principio de Le Chatelier, se sabe que algo de Br_2 debe reaccionar con igual cantidad de CO para dar COBr_2 . Como se desconoce cuanto es lo que reacciona, esta cantidad se designa como X , entonces se pueden expresar las nuevas concentraciones de equilibrio en función de esta incógnita, para calcularlas según los métodos siguientes:

• **Método 1:**

Como los reactantes son el CO y el Br_2 , se invierte la ecuación, quedando:

	$\text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{COBr}_{2(g)}$	
c_i	0,428	0,928 0,322
c_{eq}	0,428-X	0,928-X 0,322+X

las concentraciones de equilibrio quedan todas expresadas en función de X. La K_c de esta reacción será el valor recíproco de K_c de la reacción inversa (ver problema .5(b)).

$$K_c = \frac{1}{0,569} = 1,76$$

Sustituyendo los valores de las concentraciones de equilibrio en la expresión para K_c , se tiene:

$$K_c = \frac{[\text{COBr}_2]}{[\text{CO}][\text{Br}_2]}$$

$$1,76 = \frac{(0,322 + X)}{(0,428 - X)(0,928 - X)}$$

desarrollando esta expresión obtenemos finalmente $X = 0,118$, por lo tanto las nuevas concentraciones de equilibrio son:

$$[\text{COBr}_2] = 0,322 + X = 0,322 + 0,118 = 0,440 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = 0,428 - X = 0,428 - 0,118 = 0,310 \text{ M}$$

$$[\text{Br}_2] = 0,928 - 0,118 = 0,810 \text{ M}$$

• **Método 2:**

Otra manera de resolver este problema consiste en dejar la ecuación en el sentido en que está inicialmente escrita y para la cual calculamos K_c en la parte (a):



y plantear la reacción ocurriendo de derecha a izquierda:

	$\text{COBr}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Br}_{2(g)}$
c_{eq}	0,322 M		0,428 M		0,428 M
$c_{\text{agreg.}}$	0		0		0,500 M
nueva c_i	0,322 M		0,428 M		0,928 M
cant. reac.			X		X
cant. formada	X				
nueva c_{eq}	0,322+X		0,428-X		0,928-X

reemplazando en la expresión de equilibrio

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]}$$

$$0,569 = \frac{(0,428 - X)(0,928 - X)}{(0,322 + X)}$$

de donde se obtiene $X = 0,118$ y por supuesto los mismos valores para las concentraciones de equilibrio de todas las especies:

$$[\text{COBr}_2] = 0,322 + X = 0,322 + 0,118 = 0,440 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = 0,428 - X = 0,428 - 0,118 = 0,310 \text{ M}$$

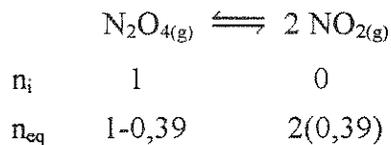
$$[\text{Br}_2] = 0,928 - 0,118 = 0,810 \text{ M}$$

31. A 308 K y una presión total de 1 atm, la fracción molar de dióxido de nitrógeno en equilibrio con N_2O_4 es 0,39. Calcular: (a) el valor de K_p , (b) la variación de la energía libre estándar para la reacción $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$

Solución:

- (a) El cálculo de K_p se puede hacer conociendo el valor de las presiones parciales de equilibrio. Estas se pueden expresar en función de la fracción molar de cada componente por la presión total.

Para determinar las fracciones molares, se debe conocer el número de moles de ambas especies y el número de moles totales en el equilibrio:



$$n_{total} = 1 - 0,39 + 2(0,39) = 1,39$$

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,61}{1,39} = 0,439$$

$$X_{\text{NO}_2} = \frac{0,78}{1,39} = 0,561$$

Reemplazando en la expresión de equilibrio para las presiones:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(X_{\text{NO}_2} \times P_t)^2}{(X_{\text{N}_2\text{O}_4} \times P_t)}$$

$$K_p = \frac{(0,561 \times 1)^2}{(0,439 \times 1)} = 0,717$$

(b) Para calcular la variación de la energía libre estándar (ΔG°) para la reacción, se aplica la ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = -1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 308 \text{ K} \times \ln 0,717$$

$$\Delta G^\circ = 203,6 \text{ cal mol}^{-1}$$

32. A 400°C y 450°C, las constantes de equilibrio K_p para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ son, respectivamente, 59,4 y 50,9. Calcular el valor medio del calor de reacción para este proceso realizado entre dichas temperaturas.

Solución:

Para calcular el valor medio del calor de reacción se utiliza la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

en la cual se sustituyen los dos valores de K_p a las temperaturas dadas. No importa cual de los dos valores se asuma como K_{p1} , ya que se obtendrá el mismo resultado:

$$\text{Sea } K_{p2} = 50,9 \quad T_2 = 723 \text{ K}$$

$$K_{p1} = 59,4 \quad T_1 = 673 \text{ K}$$

Reemplazando en la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{50,9}{59,4} = -\frac{\Delta H}{1,987} \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{673} \right)$$

$$-0,154 = -\frac{\Delta H}{1,987} (1,38 \times 10^{-3} - 1,49 \times 10^{-3})$$

$$\Delta H = \frac{-0,154(-1,987)}{-1,03 \times 10^{-4}} = -2.971 \text{ cal/mol}$$

Si se hubiera definido los estados 1 y 2 al revés, se tendría:

$$K_{p2} = 59,4 \quad T_2 = 673 \text{ K}$$

$$K_{p1} = 50,9 \quad T_1 = 723 \text{ K}$$

$$\ln \frac{59,4}{50,9} = -\frac{\Delta H}{1,987} \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{723} \right)$$

$$\ln 1,167 = -\frac{\Delta H}{1,987} (1,485 \times 10^{-3} - 1,383 \times 10^{-3})$$

$$0,154 = -\frac{\Delta H}{1,987} (1,03 \times 10^{-4})$$

despejando el valor de ΔH :

$$\Delta H = -2.971 \text{ cal/mol}$$

Se obtiene exactamente el mismo valor que antes, por lo tanto no interesa cuales son los valores que se definen para los estados 1 y 2.

33. Para la reacción de formación de amoníaco, $\Delta H = -94,0$ kJ. Si la constante de equilibrio K_p vale $1,66 \times 10^{-4}$ a 400°C . Determine la constante K_p a 450°C , suponiendo que el calor de reacción no depende de la temperatura en el intervalo considerado.

Solución:

Aplicando la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

sea $K_{p1} = 1,66 \times 10^{-4}$ $T_1 = 400^\circ\text{C} + 273 = 673$ K

$K_{p2} = X$ $T_2 = 450^\circ\text{C} + 273 = 723$ K

Reemplazando:

$$\ln \frac{X}{1,66 \times 10^{-4}} = -\frac{94.000 \text{ J}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{673} \right)$$

$$\ln X - (-8,704) = 11.306 (-1,03 \times 10^{-4})$$

$$\ln X + 8,704 = -1,162$$

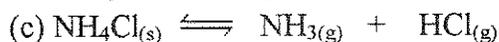
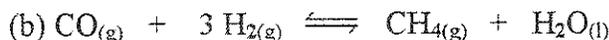
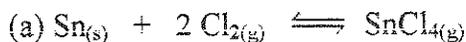
$$\ln X = -9,866$$

$$X = \text{antiln } -9,866$$

$$X = K_{p2} = 5,19 \times 10^{-5}$$

Problemas para Resolver

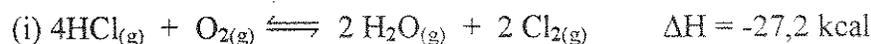
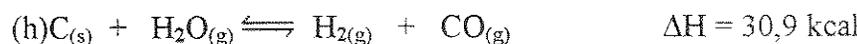
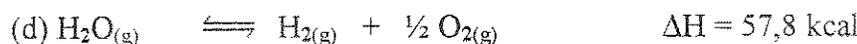
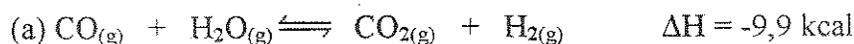
2.1. Escribir las expresiones de equilibrio en función de las concentraciones y presiones para las siguientes reacciones:



2.2. Escribir la ecuación de un sistema en equilibrio cuya constante de equilibrio K_c se expresa de la siguiente forma:

$$(a) K_c = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2} \quad (b) K_c = \frac{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{BrCl}]^2} \quad (c) K_c = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{CS}_2][\text{H}_2]^4}$$

2.3. Predecir el efecto sobre las siguientes reacciones de equilibrio de: (a) aumento de la temperatura, (b) aumento de la presión:



2.4. Para el equilibrio: $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$ $\Delta H < 0$. Supuesto un comportamiento de gas ideal, escriba las expresiones para K_p y K_c . Además interprete que efecto ejercerá en el desplazamiento del equilibrio: (a) un aumento de las concentraciones de SO_2 ó SO_3 ; (b) un aumento de la temperatura; (c) adición de un catalizador.

- 2.5. Conocido el valor de K_c para el equilibrio siguiente: $3 \text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$, calcule a la misma temperatura:
- (a) K_c para el equilibrio: $\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(g)}$;
- (b) K_c para el equilibrio: $2 \text{NH}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$
- 2.6. En un recipiente de 0,759 L a 500 K existen en equilibrio 0,190 moles de NO_2 , 0,0265 moles de NO y 0,606 moles de O_2 . Calcular la constante de equilibrio K_c para la reacción: (a) $2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$;
- (b) $\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$
- 2.7. Considere la reacción: $2 \text{A}_{(g)} + 2 \text{B}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(g)} + 2 \text{D}_{(g)}$. A una cierta temperatura las concentraciones de equilibrio son: $[\text{A}] = 0,50 \text{ M}$, $[\text{B}] = 0,40 \text{ M}$, $[\text{C}] = 2,0 \text{ M}$ y $[\text{D}] = 0,60 \text{ M}$. Calcular K_c .
- 2.8. Se estudió la reacción de equilibrio: $2 \text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ a una temperatura de 462°C y a un volumen constante de 1,00 L. Se introdujo inicialmente 2,00 moles de NOCl en el recipiente y cuando se estableció el equilibrio, se encontró 0,66 moles de NO . Calcule la constante K_c a partir de estos datos.
- 2.9. En un recipiente de reacción con capacidad de 1 L en el que se alcanza el siguiente equilibrio: $\text{SO}_{2(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(g)} + \text{NO}_{(g)}$, se encontró 0,40 moles de SO_3 , 0,30 moles de NO ; 0,15 moles de NO_2 y 0,20 moles de SO_2 . Calcule la constante de equilibrio para la reacción.
- 2.10. Una disolución saturada de yodo en agua contiene 0,33 g de I_2 por litro. Puede disolverse más yodo en una solución de KI debido al equilibrio siguiente:
- $$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$$
- Una disolución 0,10 F de KI (0,10 M en I^-) disuelve realmente 12,5 g de yodo por litro, cuya mayor parte está como I_3^- . Suponiendo que la concentración de I_2 es la misma en todas las soluciones saturadas, calcular la constante de equilibrio para la ecuación anterior. ¿Cuál es el efecto de la adición de agua a una disolución saturada de I_2 en solución de KI ?
- 2.11. La constante de equilibrio K_c a 800°C para la reacción $2 \text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$, vale 0,016, ¿cuál será la concentración de HI a dicha temperatura si las concentraciones de H_2 e I_2 son 0,10 mol/L en el equilibrio?
- 2.12. Una mezcla de gases en equilibrio a 300 K y a una presión total de 1 atm contiene 56,2 % en moles de NOBr , 12,4 % en moles de NO y 31,4 % en moles de Br_2 . Calcular las constantes de equilibrio K_p y K_c sabiendo que el equilibrio que tiene

lugar es: $2\text{NOBr}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$.

- 2.13.** Considere el equilibrio: $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$. Escriba la expresión de equilibrio y calcule K_c si a 300 K las concentraciones son: $[\text{H}_2] = 0,40 \text{ M}$; $[\text{I}_2] = 0,45 \text{ M}$; $[\text{HI}] = 0,30 \text{ M}$.
- 2.14.** Dado el equilibrio: $2\text{A}_{(g)} + \text{B}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(g)} + 3\text{D}_{(g)}$ y las concentraciones $[\text{A}] = 2,0 \text{ M}$, $[\text{B}] = 0,50 \text{ M}$, $[\text{C}] = 0,25 \text{ M}$, $[\text{D}] = 1,5 \text{ M}$, calcule el valor de la constante de equilibrio.
- 2.15.** Se analizó el sistema en equilibrio: $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$ y se encontró que contenía las siguientes concentraciones: $[\text{SO}_2] = 0,40 \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 0,13 \text{ M}$, $[\text{SO}_3] = 0,70 \text{ M}$. Calcular la constante de equilibrio para este sistema.
- 2.16.** En un recipiente de 5 L se introduce 1 mol de SO_2 y otro de O_2 . Posteriormente se calienta a 1.000 K con lo que se produce la reacción siguiente:

$$2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$$
 Una vez alcanzado el equilibrio se encuentra que hay 0,15 moles de SO_2 , calcule la cantidad de SO_3 que se ha formado y la constante de equilibrio K_c .
- 2.17.** En una vasija de 10 L mantenida a 270°C y previamente evacuada, se introducen 2,5 moles de PCl_5 y se cierra herméticamente. La presión en el interior comienza a elevarse debido a la disociación del PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 , hasta que se estabiliza a 15,68 atm. Sabiendo que la reacción es exotérmica, calcule:
 (a) el valor de la constante K_c de dicha reacción a la temperatura señalada;
 (b) el número de moles de todas las especies en el equilibrio;
 (c) señala, aplicando el principio de Le Chatelier, la influencia de la temperatura y la presión sobre el equilibrio.
- 2.18.** La constante de equilibrio para la formación de NH_3 por la reacción:

$$\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$$
 es 2,0 a una cierta temperatura. Si la concentración de equilibrio de N_2 en la mezcla es 0,50 M y la de H_2 es 2,0 M, determine la concentración de amoníaco.
- 2.19.** A 2.000 K una mezcla de H_2 , S_2 y H_2S alcanza rápidamente un estado de equilibrio, representado por la ecuación: $2\text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(g)} + \text{S}_{2(g)}$. Un análisis de la mezcla de equilibrio establece que hay 2,00 moles de H_2S , 1,00 moles de H_2 y 0,130 moles de S_2 en una vasija de 2,00 L. Calcular la constante K_c .
- 2.20.** Se introduce 1,00 moles de Br_2 gaseoso en un recipiente de 1 litro a 1.483°C . Se encuentra que en estas condiciones se disocia en 1 %. Determine la constante de equilibrio.

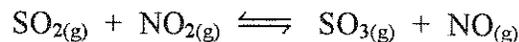
- 2.21. La constante de equilibrio para la disociación del I_2 a elevadas temperaturas es 4×10^{-3} . La reacción es $I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 I_{(g)}$. Si la concentración de equilibrio de yodo atómico es 4×10^{-2} M, determine la concentración de yodo molecular.
- 2.22. La constante de equilibrio para la formación de CO_2 mediante la reacción :
- $$CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 CO_{2(g)}$$
- es 1×10^4 . Si en el equilibrio la concentración de CO_2 es 3,0 M y la concentración de O_2 es 9,0 M, calcule la concentración de CO.
- 2.23. La constante de equilibrio para la reacción: $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$ es 0,50 a una cierta temperatura. Si 2,0 moles de N_2 y 4,0 moles de H_2 se encuentran en equilibrio con amoníaco en un recipiente de 2,0 L a esta temperatura, calcular:
- la concentración de NH_3 en el equilibrio;
 - la fracción del nitrógeno total que permanece sin reaccionar en el sistema.
- 2.24. Una muestra de 0,800 moles de $POCl_3$ se introduce en un recipiente de 0,500 L a una cierta temperatura. Cuando se alcanza el equilibrio para la reacción de disociación: $POCl_{3(g)} \rightleftharpoons POCl_{(g)} + Cl_{2(g)}$ se encuentra que el recipiente contiene 0,259 moles de Cl_2 . Calcule la constante de equilibrio.
- 2.25. Para el sistema en equilibrio : $2 NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$ a 1.000 K, se encuentra que la concentración de equilibrio de NO es 2,50 M y la concentración de O_2 es 1,25 M. Si la constante de equilibrio a esta temperatura es 1,20, determine:
- la concentración de NO_2 ,
 - que fracción del NO inicial ha sido convertido en NO_2 .
- 2.26. Al enfriar el gas NO_2 , de color pardo, se convierte en tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4 , incoloro, como lo describe la ecuación: $2 NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_{2}O_{4(g)}$. Si la concentración inicial de NO_2 es 0,90 M y en el equilibrio su concentración es sólo 0,26 M, calcule la constante de equilibrio para la reacción.
- 2.27. A partir de 150 g de ácido acético se quieren obtener 166 g de acetato de etilo. Calcule los gramos de alcohol etílico que se tiene que utilizar, sabiendo que la constante de equilibrio de la reacción de esterificación es igual a 4,0. La reacción de equilibrio es: $CH_3COOH_{(l)} + CH_3CH_2OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3_{(l)} + H_2O_{(l)}$.
- 2.28. A $627^\circ C$ la constante de equilibrio K_p para la descomposición del etano en eteno e hidrógeno según la ecuación: $C_2H_{6(g)} \rightleftharpoons C_2H_{4(g)} + H_{2(g)}$, es 0,0501. Calcular la fracción de etano descompuesto a dicha temperatura y presión de 5 atm sobre un catalizador apropiado de deshidrogenación.

- 2.29. Se ha estudiado la reacción del equilibrio siguiente: $2 \text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$, a 735 K y en un volumen de 1 L. Inicialmente en el recipiente se introdujo 2 moles de NOCl. Una vez establecido el equilibrio se comprobó que se había disociado un 33 % del compuesto. Calcule el valor de K_c .
- 2.30. El valor de K_p para el equilibrio: $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$ es 14,1 a la temperatura de 850°C. Calcular la fracción molar de CO_2 cuando la presión vale 10 atm.
- 2.31. Una muestra de 2,00 moles de HI se introduce en una vasija de 1,00 L y se calienta a 628°C. Se establece el siguiente equilibrio: $2 \text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$, cuya constante de equilibrio es $3,80 \times 10^{-2}$. Determine:
 (a) el porcentaje de disociación bajo estas condiciones,
 (b) la concentración de todas las especies en la mezcla de equilibrio.
- 2.32. Para el equilibrio: $\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$, $K_c = 4,40$ a 2.000 K. Calcular la concentración de todas las especies en el equilibrio después de introducir simultáneamente en un recipiente de 5 L a 2.000 K:
 (a) 1 mol de H_2 y 1 mol de CO_2
 (b) 1 mol de H_2O y 1 mol de CO
 (c) 1 mol de H_2 , 1 mol de CO_2 y 1 mol de H_2O
 (d) 1 mol de H_2 , 1 mol de CO_2 y 1 mol de CO.
- 2.33. Se introduce una mezcla de 2,00 moles de Cl_2 gaseoso y 2,00 moles de Br_2 gaseoso en un recipiente de 4,0 L. A una temperatura dada ocurre la siguiente reacción:
 $\text{Br}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{BrCl}_{2(g)}$
 Cuando se establece el equilibrio, se encuentra que se ha consumido el 9,8 % del bromo. Determine la constante de equilibrio para la reacción.
- 2.34. Calcular el grado de disociación a 30°C y 5 atm de presión para la disociación del tetróxido de dinitrógeno, si sabemos que en estas condiciones el valor de K_p es 0,15.
- 2.35. A 27°C y 1 atm de presión el N_2O_4 está disociado en un 20% en NO_2 . Calcular:
 (a) el valor de K_p ;
 (b) el % de disociación a 27°C y una presión total de 0,1 atm.
- 2.36. La constante de equilibrio para la reacción $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$ vale $5,8 \times 10^{-3}$ a 25°C. Calcula el grado de disociación cuando la concentración inicial es:
 (a) 0,01 mol/L,
 (b) 0,5 mol/L.
- 2.37. En un matraz de 1 L de capacidad se colocan 6 g de PCl_5 sólido. Se cierra el matraz, se hace el vacío y se calienta a 250°C. El PCl_5 pasa al estado vapor y se disocia

parcialmente. La presión de equilibrio resulta de 2,08 atm. Calcula el grado de disociación (α) del PCl_5 y la K_p .

- 2.38.** Al mezclar volúmenes iguales de nitrógeno y oxígeno a una cierta temperatura, se forma un 10% en volumen de monóxido de nitrógeno, en equilibrio con los gases iniciales, de acuerdo a la siguiente reacción: $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)}$. Calcular:
- la fracción molar de cada componente,
 - los valores de las constantes K_c y K_p .
- 2.39.** Se introducen exactamente 2,00 moles de HBr en un recipiente de 1,00 L y se calienta a 1,297 K donde rápidamente se establece el equilibrio: $2 \text{HBr}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)}$. La constante de equilibrio es $7,32 \times 10^{-6}$. Determine:
- el porcentaje de disociación bajo estas condiciones,
 - la concentración de todas las especies.
- 2.40.** A 200°C , la constante de equilibrio para la disociación: $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ es $K_c = 0,00793$. Calcule el grado de disociación α del PCl_5 a dicha temperatura, si:
- se colocan inicialmente 3,125 g de PCl_5 en un matraz de 1 L.
 - el matraz se encontraba previamente lleno de Cl_2 a una presión de 1 atm.
- 2.41.** A 250°C un recipiente de 12 L de capacidad contiene 0,428 moles de PCl_5 , 0,125 moles de PCl_3 y 1,710 moles de Cl_2 en equilibrio. Calcular:
- K_c para la reacción de disociación de PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 .
 - el grado de disociación si la temperatura se mantiene constante y se reduce el volumen exactamente a la mitad.
- 2.42.** La constante de equilibrio K_p para la reacción: $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ vale 0,11. Calcular K_c a dicha temperatura.
- 2.43.** La constante de equilibrio para la reacción: $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$ es 0,63 a 986°C : Se deja llegar una mezcla de 1 mol de vapor de agua y 3 moles de CO al equilibrio, a una presión total de 2 atm. Calcular:
- los moles de H_2 que hay en el equilibrio.
 - la presión parcial de cada gas en el equilibrio.
- 2.44.** A 200°C y presión de 1 atm, el PCl_5 se disocia en un 48,5 %. Calcula el grado de disociación a la misma temperatura, pero a una presión de 10 atm.
- 2.45.** A 800 K, la constante K_c para la siguiente reacción: $2 \text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$, vale 0,016. En una mezcla en equilibrio a 800 K, calcula:

2.53. Se analiza la mezcla en equilibrio a una cierta temperatura :



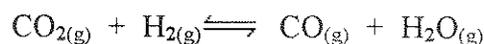
en un recipiente de 1,00 L y se encuentra que contiene 0,50 moles de SO_3 , 0,45 moles de NO , 0,15 mol de SO_2 y 0,30 moles de NO_2 . Si se agrega 0,25 mol de SO_3 a temperatura constante, calcule las nuevas concentraciones de todas las especies luego de restablecerse el equilibrio.

2.54. Se introducen 5,00 moles de PCl_5 en un recipiente de 25,0 L y se calienta a 250°C . La reacción es : $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$, cuya $K_c = 4,15 \times 10^{-2}$ a 250°C . Calcule:

(a) las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

(b) si se añaden 2,50 moles de PCl_5 al sistema en equilibrio, a la misma temperatura, cual es la concentración de cada especie cuando se restablezca el equilibrio.

2.55. En un recipiente de 8 L se introducen 0,50 moles de CO_2 y 0,30 moles de H_2 , se calientan a 1.000 K y se establece el siguiente equilibrio:



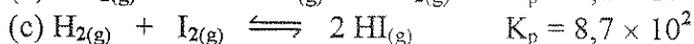
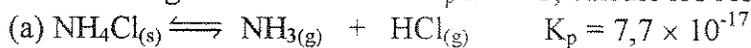
Cuando se analiza la mezcla se encuentra que hay 0,30 moles de CO_2 . Calcular:

(a) las cantidades de las distintas especies en el equilibrio.

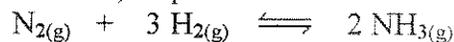
(b) el valor de K_c .

(c) si una vez alcanzado el equilibrio a la misma temperatura añadimos 0,1 mol de H_2 , cual será la nueva composición de la mezcla al restablecerse el equilibrio.

2.56. Dados los siguientes valores de K_p a 25°C , calcule los respectivos valores de K_c :



2.57. Un recipiente cerrado a 1.000°C , contiene amoníaco, hidrógeno y nitrógeno en equilibrio. El análisis muestra que las concentraciones en equilibrio son 0,102, 1,62 y 0,03 mol/L, respectivamente. Hallar las constantes K_c y K_p del equilibrio:



2.58. En un recipiente de 200 cm^3 de capacidad se colocan a baja temperatura 0,40 g de tetróxido de dinitrógeno líquido (N_2O_4). Se cierra el recipiente y se calienta a 45°C . El N_2O_4 se vaporiza y se disocia en un 41,6 % en NO_2 . Calcule K_c y K_p para la disociación del N_2O_4 a esa temperatura.

2.59. Para la disociación de $2 \text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$, la constante de equilibrio es 155 a 500 K. Si se inyecta 7,50 moles de HI en un recipiente vacío de 3,00 L a esta temperatura, calcule:

(a) las concentraciones de equilibrio de todas las especies,

(b) el porcentaje de disociación del HI .

- 2.60. Una sustancia gaseosa A se introduce en un recipiente cerrado. A una determinada temperatura se establece el equilibrio siguiente: $A_{(g)} \rightleftharpoons 2 B_{(g)}$. Calcule:
 (a) el grado de disociación de A en función de K_p y de la presión total del sistema,
 (b) el valor de α cuando la presión total tiende a 0 y cuando tiende a ∞ .
- 2.61. En presencia de un adecuado catalizador y a la temperatura de 400°C es posible obtener gas amoníaco a partir de N_2 y H_2 . En un recipiente de 1 L de capacidad y partiendo de 3,00 moles de H_2 y 1,00 moles de N_2 se obtienen 0,0385 moles de amoníaco una vez alcanzado el equilibrio. Calcule a partir de estos datos los valores correspondientes de K_c y K_p .
- 2.62. A 690 K el $TiCl_3$ sólido se encuentra en equilibrio con HCl , $TiCl_4$ e H_2 , como lo muestra la ecuación: $2 TiCl_{3(s)} + 2 HCl_{(g)} \rightleftharpoons 2 TiCl_{4(g)} + H_{2(g)}$. En el equilibrio, la presión de HCl es 1,153 atm, la presión de $TiCl_4$ es 1,400 atm y la presión total del sistema es 3,053 atm. Calcule:
 (a) la constante de equilibrio K_p ,
 (b) la presión de equilibrio de H_2 si la presión de equilibrio de HCl iguala a la de $TiCl_4$. Asuma que la presión de vapor de $TiCl_3$ es despreciable.
- 2.63. A una cierta temperatura por sobre 300°C, El $NOCl$ se disocia en NO y Cl_2 , de acuerdo a la ecuación: $2 NOCl_{(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$. La presión total del sistema es 708,1 torr, la presión de $NOCl$ es 241,0 torr y la presión de NO es 311,4 torr. Calcule:
 (a) la constante de equilibrio K_p usando las presiones en atm,
 (b) la fracción de $NOCl$ inicial que se disocia.
- 2.64. Un gas combustible industrial se produce por reducción de CO_2 con C, de acuerdo a la ecuación: $CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2 CO_{(g)}$. A una presión total de 10,00 atm y 1.000°C, la mezcla de gases en equilibrio resulta contener 7,0 mol % CO_2 y 93,0 mol % CO . Determine:
 (a) la constante de equilibrio K_p para la reacción,
 (b) la composición de la mezcla gaseosa a una presión total de 40,00 atm a 1.000°C.
- 2.65. A 400°C la constante de equilibrio K_c de la reacción : $2 HgO_{(s)} \rightleftharpoons 2 Hg_{(g)} + O_{2(g)}$, vale $1,0 \times 10^{-7}$. En un recipiente de 10 L se introduce HgO sólido en exceso y se calienta hasta 400°C. Calcula las concentraciones de las especies gaseosas cuando se alcanza el equilibrio.
- 2.66. A temperaturas elevadas, la piedra caliza se descompone de acuerdo a la ecuación: $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$. A 1.000°C, la presión de equilibrio de CO_2 es de 3,87 atm. Si se pone $CaCO_3$ puro en un recipiente de 2,50 L en el que se ha hecho vacío, y calentado hasta exactamente 1.000°C, determine cuanto $CaCO_3$ se descompondrá para producir la presión de equilibrio. Asuma que las presiones de vapor de los sólidos son despreciables.

- 2.67. A 2.000 K la constante K_p para la formación de NO a partir de sus elementos, de acuerdo a la ecuación: $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{(g)}$ es 4×10^{-4} . Si la presión parcial de NO en el equilibrio es 0,04 atm y la de N_2 es igual a la de O_2 , determine las presiones parciales de N_2 y O_2 .
- 2.68. Un litro de una mezcla de equilibrio de NH_3 , N_2 e H_2 a 750 K se compone de 1,20 moles de H_2 , 1,00 moles de N_2 y 0,239 moles de NH_3 . Considere la reacción como: $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$. Calcule:
- K_c ,
 - la presión total de la mezcla,
 - la presión parcial de cada gas,
 - K_p .
- 2.69. En un recipiente de 186 L en el que se ha hecho vacío se introducen 26 g de dióxido de carbono. Posteriormente se calienta hasta 3.000 K. En estas condiciones el dióxido de carbono se encuentra disociado de acuerdo a: $2 CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + O_{2(g)}$ en un 40%. Determine:
- la presión total de la mezcla en equilibrio.
 - la presión parcial de cada uno de los gases presentes en el equilibrio.
 - valor de K_p para la disociación del CO_2 a 3.000 K.
- 2.70. A temperatura próxima a los 400°C se mezclan 0,062 moles de H_2 y 0,042 moles de I_2 . Al establecerse el equilibrio se forman 0,076 moles de HI. Calcule:
- las constantes de equilibrio K_c y K_p para $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$
 - el número de moles de HI que se formarían al mezclar, a la misma temperatura, 0,08 moles de H_2 y 0,08 moles de I_2 .
- 2.71. Una mezcla de dióxido de azufre y oxígeno en la relación molar 2:1 alcanza el siguiente equilibrio en presencia de un catalizador: $2 SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 SO_{3(g)}$. Calcule:
- el valor de la constante de equilibrio K_p , si a la presión total de 5 atm se ha transformado el 33% del SO_2 en SO_3 ;
 - en las mismas condiciones de presión y temperatura y con una relación molar inicial de SO_2 y O_2 1:1, justifique si el porcentaje de SO_2 transformado es igual, mayor o menor que en el apartado anterior.
- 2.72. A la temperatura de 400°C el amoníaco se encuentra disociado en un 40% en nitrógeno e hidrógeno, cuando la presión total del sistema es 710 mm Hg. Calcule:
- la presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio,
 - el número de moles de cada uno de ellos, para 100 g de mezcla,
 - el volumen que ocupará la mezcla,
 - el valor de K_p a dicha temperatura.
- 2.73. En un matraz de 1,0 L en el que previamente se ha hecho vacío, se introducen 0,0724 moles de N_2O_4 y se calienta a 35°C. Parte del N_2O_4 se disocia en NO_2 según la

- reacción : $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es 2,178 atm. Calcule :
- el grado de disociación,
 - la presión parcial de N_2O_4 en el equilibrio,
 - K_p y K_c .
- 2.74. A cierta temperatura el PCl_5 se disocia en PCl_3 y Cl_2 . Cuando se alcanza el equilibrio de esta reacción, llevada a cabo en un recipiente de 1 L, se comprueba que las concentraciones son: 0,8 mol/L de PCl_5 , 0,2 mol/L de PCl_3 y 0,2 mol/L de Cl_2 . Calcule la constante de equilibrio K_c en estas condiciones e interprete como se desplazará y cuales serán las nuevas concentraciones si una vez alcanzado éste:
- se agregan 2 moles de PCl_5 ,
 - se reduce el volumen a 5 L,
 - se añaden 2 moles de Cl_2 .
- 2.75. La constante de equilibrio de la reacción: $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons 3 \text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$, vale 1,4 a 1.000 K. Si una mezcla constituida inicialmente por 4 moles de Fe_3O_4 , 2 moles de CO, 4 moles de FeO y 0,5 moles de CO_2 se calienta a 1.000 K y una presión total de 5 atm, determine la composición final cuando se alcanza el equilibrio.
- 2.76. El óxido de mercurio(II) se descompone a 500°C según la reacción:
- $$\text{HgO}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$$
- Una vez alcanzado el equilibrio, la presión dentro del matraz, debida a los gases formados es de 0,61 atm. Calcule:
- la constante de equilibrio K_p ,
 - la cantidad de HgO descompuesto si el matraz tiene una capacidad de 5 L.
- 2.77. La constante de equilibrio para la reacción: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$ vale 0,143 a 25°C y 0,671 a 45°C . Calcular el calor de reacción.
- 2.78. Para la reacción de formación de amoníaco, las constantes de equilibrio K_p valen $1,66 \times 10^{-4}$ a 400°C y $5,2 \times 10^{-5}$ a 450°C . Hallar el calor de reacción para esta reacción suponiendo que ΔH no depende de la temperatura en el intervalo considerado.
- 2.79. En la reacción de disociación de bromo molecular (Br_2) en bromo atómico (Br), se sabe que K_p a 1.400 K vale 0,05 y a 1.600 K, K_p vale 0,25. Calcular:
- la fracción de bromo que se ha disociado a 1.600 K y a una presión total de 1 atm;
 - el calor de reacción a 1.600 K.
- 2.80. Calcular la K_p de la disociación del PCl_5 a 25°C , sabiendo que a esa temperatura $\Delta G^\circ = 38,33 \text{ kJ}$ y $\Delta H^\circ = 92,50 \text{ kJ}$. Calcular además la K_p a 500 K.
- 2.81. Para la descomposición del CuO sólido según la reacción:
- $$\text{CuO}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$$
- la constante K_p a 1.100°C vale aproximadamente 150 con la presión medida en mm de Hg. Sabiendo que ΔH del proceso vale 252,5 kJ, calcule la temperatura a la que

comienza a descomponerse el óxido de cobre(II). (la composición volumétrica del aire es 79% N₂ y 21 % O₂).

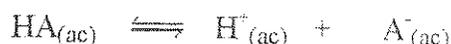
- 2.82.** A 298 K, la presión de descomposición del bisulfuro amónico NH₄HS es de 500 mmHg y a 293 K la presión de descomposición es de 350 mm Hg. Calcular el calor de reacción para el proceso: $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$.
- 2.83.** A 35°C, la constante K_p para la disociación del N₂O₄ en NO₂ es igual a 0,320 atm. El calor de reacción para este proceso endotérmico es -14,69 kcal. Hallar la constante de equilibrio a 50°C.
- 2.84.** La constante K_p para la disociación del PCl₅ en PCl₃ y Cl₂ a 200°C es igual a 0,3075 atm. El calor de reacción es de -17,38 kcal. Calcular la temperatura a la cual la disociación del PCl₅ a una presión de 3 atm es el 50%.
- 2.85.** A 420°C, la constante K_p para la descomposición del óxido mercuríco sólido en vapor de mercurio y oxígeno es 0,01956 atm³, y el calor correspondiente a esta descomposición, proceso endotérmico, es -68,11 kcal. Hallar la temperatura a la cual empieza a descomponerse el óxido mercuríco. (El óxido mercuríco empieza a descomponerse cuando la presión parcial de equilibrio del oxígeno es igual a la de este gas en el aire, esto es, 0,21 atm).
- 2.86.** La presión de disociación del bromuro cúprico sólido al descomponerse en bromuro cuproso sólido y vapor de bromo es igual a 0,046 atm, a 214°C y 0,107 atm a 230°C. Determinar:
- (a) el calor de disociación del bromuro cúprico entre estas temperaturas,
 - (b) suponiendo este calor constante, la presión de vapor del bromo a 280°C en equilibrio con los bromuros cuproso y cúprico en estado sólido,
 - (c) la cantidad de bromuro cúprico descompuesto al calentarlo en un recipiente de 250 cm³ de capacidad a 280°C.
- 2.87.** La constante de equilibrio K_p a 298 K es 2×10^5 para la reacción:
- $$\text{I}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ICl}_{(g)} + 26,9 \text{ kJ}$$
- Determine el valor de K_p a 673 K.
- 2.88.** A 1.900 K y la presión de 1 atm, el vapor de agua está disociado en un 0,302% y a 2.000 K es de 0,504%. Determinar el calor de disociación de 1 mol de agua entre estas temperaturas.

Reacciones Ácido-Base

Capítulo 3

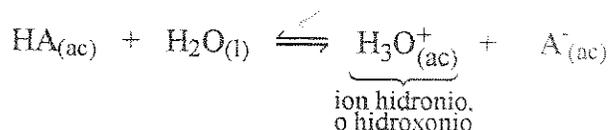
3.1. ÁCIDOS Y BASES

Según la teoría de Arrhenius, **ácido** es toda *sustancia capaz de dar iones hidrógeno (H^+) como uno de sus productos iónicos de disociación en agua*:



El ion H^+ , denominado protón o hidrogenión, se encuentra hidratado en solución acuosa, pero al no conocer exactamente cuantas moléculas de agua le rodean, se utiliza la expresión $H^+_{(ac)}$

La teoría de Brønsted-Lowry postula que un **ácido**, HA, es una *sustancia que al disociarse, es capaz de ceder un protón a otra*. En el caso de una disolución acuosa:



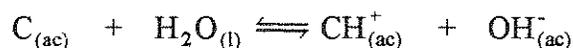
Ambas expresiones del equilibrio de disociación indican esencialmente lo mismo, es decir, que como productos de disociación se tendrá iones A^- hidratados e iones H^+ hidratados, en equilibrio con las moléculas de HA hidratadas sin disociar y el agua líquida.

Según Arrhenius, las **bases** son *sustancias que producen iones hidróxido, OH^- , al disociarse cuando se disuelven en agua*:



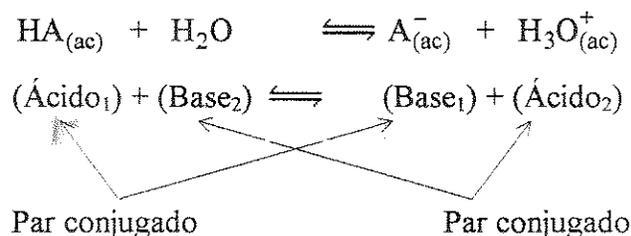
obsérvese que tanto los iones B^+ como OH^- están hidratados.

La teoría de Brønsted-Lowry postula que una **base**, C, es una *sustancia capaz de recibir un protón de otra*. En el caso de una disolución acuosa:



Cada reacción ácido-base, según la teoría de Brønsted-Lowry, produce otro ácido y otra base, que son **conjugadas**, respectivamente, de la base y del ácido que constituyen los reactivos del proceso.

Ejemplo:



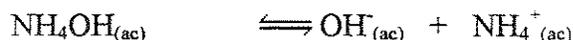
Desde el punto de vista de esta teoría, para considerar una sustancia como ácido o como base, no es necesaria su disolución previa en agua, como ocurre con la teoría de Arrhenius; sin embargo, por ser las de mayor interés, se tratará exclusivamente las soluciones acuosas.

Para algunas bases débiles, como el amoníaco, la concepción de Brønsted-Lowry es más útil que la de Arrhenius, aunque como veremos a continuación, son equivalentes en disolución acuosa.

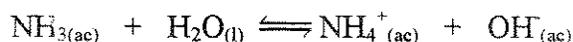
Para Arrhenius, el amoníaco reacciona con el agua, formando hidróxido amónico, NH_4OH :



cuyo equilibrio de disociación es :



Si se considera el amoníaco como una base de Brønsted-Lowry:



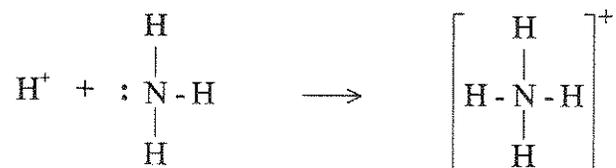
Es evidente que si consideramos la base como NH_4OH o como NH_3 , el resultado es básicamente el mismo: los productos de disociación coinciden y la expresión de la especie sin disociar, NH_3 ó NH_4OH no tiene demasiada importancia, ya que su naturaleza, en realidad, no se ajusta a ninguna de las dos formas.

Para sintetizar lo anterior, se puede escribir:



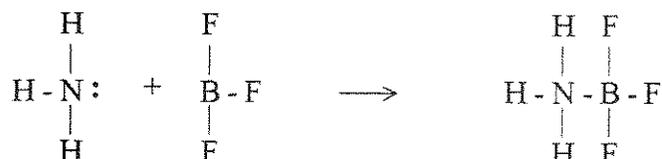
Las sustancias que, como el H_2O , pueden actuar como ácidos o como bases se llaman **anfipróticas** o **anfóteras**.

Para que una sustancia sea aceptora de un protón (es decir, una base de Bronsted-Lowry), esta sustancia debe tener un par de electrones no compartidos para unirse al protón. Por ejemplo, hemos visto que el amoníaco, NH_3 , actúa como aceptor de un protón. Utilizando estructuras de Lewis, se puede expresar la reacción entre el H^+ y el NH_3 de la siguiente manera:



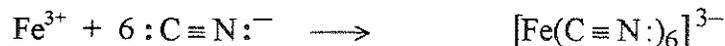
Lewis fue el primero en observar este aspecto de las reacciones ácido-base. Propuso una definición de ácido y de base que enfatiza el par de electrones no compartidos. Un **ácido de Lewis** se define como el aceptor de un par de electrones. Una **base de Lewis** se define como el donante de un par de electrones.

Toda base explicada hasta ahora, ya sea OH^- , H_2O , una amina o un anión, es un donador de un par de electrones. Toda sustancia que sea una base de Bronsted-Lowry (un aceptor de protón) es una base de Lewis (un donador de un par de electrones). No obstante, de acuerdo a la teoría de Lewis, una base puede donar un par electrónico a alguna sustancia diferente de un protón. La definición de Lewis, por consiguiente, aumenta el número de especies que se pueden considerar como ácidos. Por ejemplo, considere la reacción entre NH_3 y BF_3 . Esta reacción se efectúa porque el BF_3 tiene un orbital vacante en su capa de valencia y por lo tanto actúa como aceptor del par electrónico que posee el NH_3 :



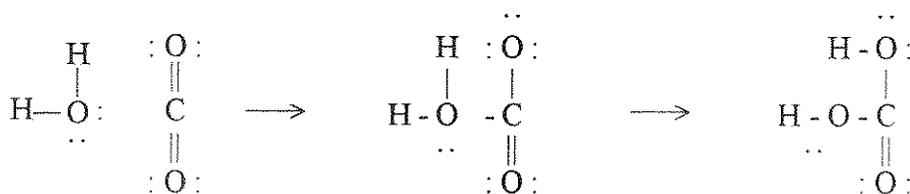
En este capítulo se enfatiza el agua como disolvente y el protón como la especie responsable de las propiedades ácidas de las disoluciones. En tales casos, es la teoría ácido-base de Bronsted-Lowry la de mayor utilidad. En efecto cuando se habla de una sustancia que es un ácido o una base, se suele pensar en las soluciones acuosas y se utiliza estos términos en el sentido de Arrhenius o Bronsted-Lowry. La ventaja de la teoría de Lewis es que permite tratar una variedad más amplia de reacciones, incluso las que no comprenden la transferencia de un protón, como reacciones ácido-base. Para evitar confusiones, una sustancia como el BF_3 rara vez se denomina ácido, a menos que se aclare que esta sustancia está actuando en el sentido de la definición de Lewis. Así, las sustancias que funcionan comoceptoras de un par de electrones se denominan explícitamente como "ácidos de Lewis".

Los ácidos de Lewis incluyen moléculas, como el BF_3 , que tienen incompleto su octeto de electrones. Además muchos cationes sencillos pueden funcionar como ácidos de Lewis. Por ejemplo, el ion Fe^{3+} interactúa fuertemente con los iones CN^- para formar el ion ferricianuro:



El ion Fe^{3+} tiene orbitales vacantes, los que aceptan los pares electrónicos donados por los iones CN^- . También contribuye a esta interacción el hecho que el ion metálico tenga carga positiva mientras los iones cianuro tienen carga negativa.

Algunos compuestos con enlaces múltiples pueden actuar como ácidos de Lewis. Por ejemplo, la reacción del dióxido de carbono con agua para formar ácido carbónico se puede representar como el ataque de la molécula de agua sobre el CO_2 , en el cual el agua actúa como el donador y el CO_2 como el aceptor de un par electrónico, como se muestra a continuación:



Una reacción ácido-base semejante se efectúa cuando cualquier óxido de un no metal se disuelve en agua para formar una solución ácida.

Hidrólisis de iones metálicos

El concepto de Lewis también permite explicar por qué las soluciones de muchos iones metálicos presentan propiedades ácidas. Por ejemplo, una solución de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ es muy ácida, mientras que una solución de ZnCl_2 lo es en menor grado. Para comprender esto, se puede analizar las interacciones entre un ion metálico y las moléculas de agua.

Debido a que los iones metálicos tienen carga positiva, atraen los pares electrónicos no compartidos de las moléculas de agua. A esta interacción, denominada *hidratación*, se debe que las sales se disuelvan en agua. La fuerza de atracción se incrementa con la carga del ion y es más fuerte para los iones más pequeños. Cuando la nube electrónica del O del agua es polarizada hacia el ion metálico, se debilita la unión O—H y por lo tanto las moléculas de agua de hidratación son más ácidas que el resto de las moléculas del solvente, llegando en algunos casos a producirse la precipitación del hidróxido metálico y dejando en solución una alta concentración de iones H^+ :

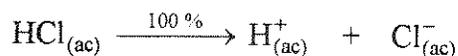


Es así como, para impedir la formación del precipitado color rojo-marrón del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y mantener el $\text{Fe}(\text{III})$ en solución se requiere añadir una alta concentración de ácido para desplazar el equilibrio hacia la izquierda, de acuerdo al Principio de Le Chatelier.

3.2. FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES. CONSTANTES DE ACIDEZ Y DE BASICIDAD.

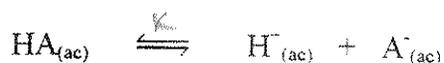
Las sustancias que se disocian completamente para dar iones en solución se llaman electrolitos fuertes. Las que lo hacen parcialmente se denominan electrolitos débiles.

A efectos prácticos, los *ácidos fuertes* se consideran totalmente disociados. La disociación del ácido clorhídrico, ácido fuerte, en disolución acuosa se expresa como:



Son ácidos fuertes los hidrácidos de los elementos halógenos: HF, HCl, HBr; también son ácidos fuertes los oxácidos cuya diferencia entre el número de átomos de O e H en la fórmula sea ≥ 2 , como por ejemplo: H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HClO_3 , etc.

Los ácidos que se disuelven disociándose sólo parcialmente se denominan *ácidos débiles*. Su equilibrio de disociación se expresa mediante la ecuación:



La constante de este equilibrio se denomina *constante de disociación* del ácido o constante de acidez y se expresa como K_a :

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

Por comodidad, se indicarán las concentraciones de $\text{H}^+_{(\text{ac})}$ y $\text{OH}^-_{(\text{ac})}$ mediante los símbolos $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$. El hecho de que los iones estén hidratados queda implícito.

El **grado de disociación**, α , de un ácido es el *tanto por uno de moles disociados*

$$\alpha = \frac{\text{moles de ácido disociados}}{\text{moles totales de ácido}}$$

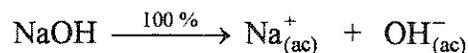
La magnitud de la disociación también se puede expresar en porcentaje:

$$\% \text{ disociación} = \alpha \times 100$$

El valor de la constante de disociación del ácido indica su fortaleza. Cuanto mayor es K_a , mayor es su fuerza, es decir, su acidez.

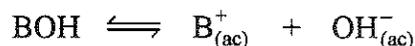
Se puede considerar que la constante de acidez de un ácido fuerte es infinita.

Al igual que los ácidos fuertes, las bases fuertes están completamente disociadas en disolución acuosa. Por ejemplo, el hidróxido de sodio se disocia según la ecuación:



Son bases fuertes los hidróxidos de los elementos alcalinos (Grupo IA) y alcalinotérreos (Grupo IIA).

Las bases débiles están sólo parcialmente disociadas:



La constante de equilibrio se denomina constante de disociación de la base o constante de basicidad y se expresa como K_b :

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

El grado de disociación, α , de una base es el tanto por uno de moles disociados:

$$\alpha = \frac{\text{moles de base disociados}}{\text{moles de base totales}}$$

La magnitud de la disociación también es frecuente expresarla en porcentaje:

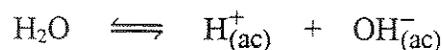
$$\% \text{ disociación} = \alpha \times 100$$

Cuanto mayor es el valor de la constante de disociación de la base, mayor es su fortaleza, es decir, su basicidad.

Se puede considerar que la constante K_b de una base fuerte es infinita, ya que se considera totalmente disociada.

3.3. PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA

El agua forma iones mediante el proceso de autoionización:



La constante de equilibrio es:

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

Las concentraciones de los iones son muy bajas y, por lo tanto en la mayoría de las disoluciones acuosas, la concentración de agua es prácticamente constante. Se define K_w , denominado también *producto iónico del agua*:

$$K_w = K' [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

La constante de disociación del agua K_w , vale $1,0 \times 10^{-14}$ a 25°C . Sólo varía con la temperatura, aumentando cuando aumenta ésta.

En el agua pura, donde los iones sólo provienen de su autodisociación, las concentraciones de H^+ y OH^- deben ser iguales.

Como en cualquier disolución acuosa debe cumplirse la condición de equilibrio :

- Una disolución será neutra cuando $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$.
- Una disolución será ácida cuando $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ y $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$.
- Una disolución será básica cuando $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ y $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$.

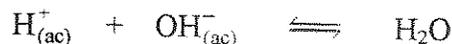
Neutralización

Al mezclar una disolución ácida con una básica se produce neutralización. La neutralización en medio acuoso es una reacción de transferencia de protones entre un ácido y una base:



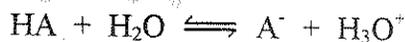
obteniéndose como productos sal (generalmente ionizada) más agua.

La expresión anterior es reducible a:



Relación entre K_a y K_b para un par ácido/base conjugados

Sea un ácido HA y su base conjugada A^- . Sus equilibrios de disociación vienen dados por:



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



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_a \times K_b = K_w$$

lo que demuestra que a mayor valor de K_a de un ácido, menor será el valor de K_b de su base conjugada. Mientras más fuerte sea un ácido, más débil será su base conjugada, y viceversa.

3.4. pH Y pOH

Para indicar la concentración de iones hidrógeno en una disolución se emplea la notación denominada pH, cuya definición es:

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log [\text{H}^+]$$

también se utiliza el operador $p = -\log$ para manejar, en general, cantidades muy pequeñas. El pOH se define así:

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = -\log [\text{OH}^-]$$

Dada la relación de estas concentraciones con el producto iónico del agua, se puede escribir que, a 25°C

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

aplicando logaritmos decimales y cambiando signo

$$(-\log [\text{H}^+]) + (-\log [\text{OH}^-]) = 14$$

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

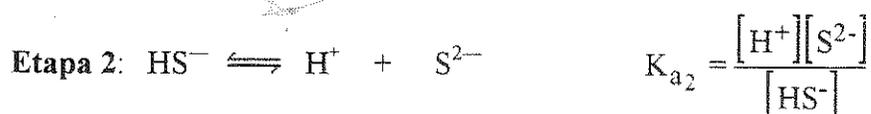
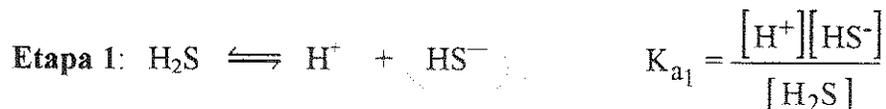
relación que permite calcular el pOH si se conoce el pH y viceversa.

Utilizando el concepto de pH se puede establecer:

- Si una disolución tiene $\text{pH} = 7$ es neutra.
- Si una disolución tiene $\text{pH} < 7$ es ácida.
- Si una disolución tiene $\text{pH} > 7$ es básica.

3.5. ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Los ácidos polipróticos, tal como el ácido sulfuroso, H_2SO_3 , el ácido sulfhídrico, H_2S y el ácido fosfórico H_3PO_4 , se ionizan en etapas. Cada etapa tiene asociada una constante de equilibrio, las cuales se distinguen convenientemente agregando un sub-índice numérico que relaciona la constante con la etapa de disociación. Por ejemplo para el ácido sulfhídrico:



La segunda constante de ionización de un ácido poliprótico es siempre más pequeña que la primera. La tercera, si la hay, es más pequeña que la segunda y así sucesivamente:

$$K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3} > \dots > K_{a_n}$$

Debe quedar claro que la concentración de iones H^+ en la solución es un valor único. En una mezcla que contiene varios ácidos, todos los ácidos diferentes contribuyen a la concentración de iones H^+ , pero este término es común a los diferentes equilibrios involucrados.

Aunque podría parecer muy complejo resolver un problema en el que intervienen diferentes equilibrios, pueden hacerse algunas simplificaciones atendiendo a la diferencia de magnitud de las constantes sucesivas de ionización. Para los ácidos polipróticos, la primera constante de ionización, K_{a_1} , es con frecuencia, mucho mayor que K_{a_2} , de manera tal que basta considerar la primera ionización para el cálculo de la concentración de iones H^+ .

3.6. DISOLUCIONES REGULADORAS DEL pH

Son disoluciones capaces de mantener el pH constante (dentro de un pequeño margen) aunque se les añadan pequeñas cantidades de un ácido o de una base. También se llaman disoluciones tampón. Las disoluciones reguladoras están formadas por:

- un ácido débil y una sal formada por el anión del ácido y un catión procedente de una base fuerte, o
- por una base débil y una sal formada por el catión de la base y el anión proveniente de un ácido fuerte.

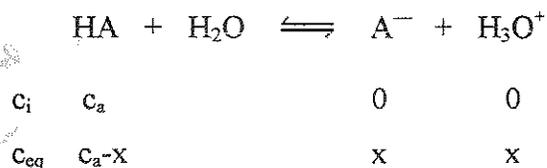
En los dos casos su comportamiento se interpreta por el efecto del ión común.

Ácido débil + sal de ácido débil y base fuerte.

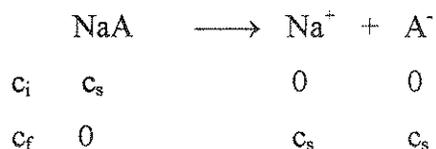
La ecuación de equilibrio que describe al ácido débil es:



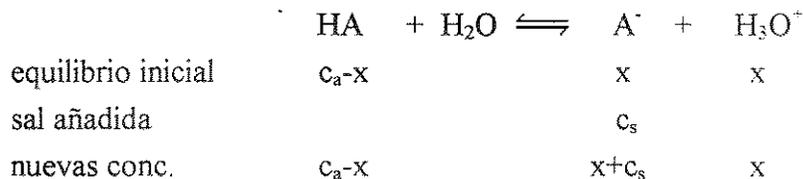
Si se tiene una solución de HA de concentración c_a moles/L, una parte (x) de este ácido se disocia entregando iones A^- y iones hidronio a la solución:



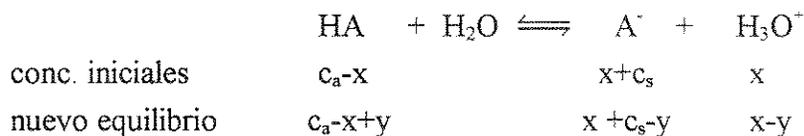
Si a esta disolución añadimos una sal NaA (A^- es el anión del ácido débil HA y Na^+ es el catión proveniente de la base fuerte NaOH). Esta sal es un electrolito fuerte que se disocia completamente según el proceso siguiente:



Al añadir la sal sobre el ácido la concentración de A^- aumenta en c_s moles/L y el equilibrio del ácido HA se rompe:



Como aumenta la concentración de una especie (A^-) que aparece entre los productos, el sistema debe reaccionar de modo de minimizar este efecto. Para recuperar el equilibrio, los iones hidronio reaccionan con una cierta cantidad (y) de iones A^- para regenerar el ácido débil HA sin disociar. Cuando se vuelve a alcanzar el equilibrio, el balance de masas resulta de la siguiente manera:



x debe tener un valor muy pequeño puesto que HA es un ácido débil; el valor de y debe ser siempre menor que x y por lo tanto $x-y$ será de una magnitud aún más pequeña. En estas condiciones se pueden aproximar las concentraciones de equilibrio del ácido y sal como c_a y c_s , respectivamente, con lo cual el pH depende exclusivamente de la concentración del ácido y la sal en la disolución.

Poder Regulador

Si a la solución anterior se le agrega un ácido, los iones H_3O^+ reaccionarán con A^- para dar mayor cantidad de HA sin disociar, entonces disminuye la concentración de la sal, c_s , y aumenta la concentración del ácido HA, c_a . De este modo se eliminan los iones H_3O^+ y el pH permanece casi constante. Si a la disolución se añade una base, ésta captará iones H_3O^+ de la disolución, con lo que se disocia más HA, hasta que se vuelva a alcanzar el equilibrio. Mientras en la disolución queden cantidades significativas de sal y ácido, el pH se mantiene estable dentro de un cierto margen.

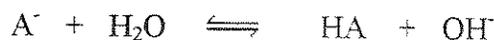
Base débil + sal de base débil y ácido fuerte

Para una base débil BOH y una sal BCl, (donde el Cl^- es un anión proveniente del ácido fuerte HCl) podemos hacer un raciocinio similar, sólo que en este caso lo que se determina es la concentración de iones OH^- en la disolución. La concentración de iones H^+ se obtiene a partir del producto iónico del agua.

3.7. HIDRÓLISIS

Algunas sales producen disoluciones ácidas o básicas. Este fenómeno se denomina hidrólisis.

Los aniones que son bases conjugadas de un ácido débil son capaces de capturar un protón del agua, dando soluciones básicas:



Esta reacción se denomina reacción de hidrólisis, cuya constante de equilibrio se expresa como K_h . Dado que el ion A^- es la base conjugada del ácido HA, la ecuación anterior corresponde al equilibrio de una base, por lo tanto $K_h = K_b$. Para un par ácido-base conjugada, se tiene que:

$$K_a \times K_b = K_w$$

reemplazando K_b por K_h y despejando se tiene:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Los cationes que sean ácidos conjugados (B^+) de bases débiles (BOH), reaccionan con el agua, liberando un protón y produciendo disoluciones ácidas: La reacción de hidrólisis se puede representar, en forma general, por la siguiente ecuación:



De manera similar al caso anterior, la constante de hidrólisis, K_h es igual a K_a del ácido conjugado y por lo tanto

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

El grado de hidrólisis se define como el tanto por uno de iones hidrolizados.

$$\alpha = \frac{\text{moles de iones hidrolizados}}{\text{moles totales de sal}}$$

3.8. VALORACIONES ÁCIDO-BASE

Permiten determinar la concentración de una disolución haciéndola reaccionar con otra de concentración conocida. Para realizar una **valoración** o **titulación** se toma un volumen medido de la disolución que se desea valorar y se va añadiendo lentamente una disolución de concentración conocida hasta que el número de equivalentes de una y otra sean iguales, momento en el que se alcanza el *punto de equivalencia*. En el punto de equivalencia de una titulación ácido-base se cumple que:



De acuerdo a la ecuación anterior, la neutralización se produce cuando se ha agregado igual número de equivalentes de ácido y de base.

Por definición, la normalidad de una solución corresponde al número de equivalentes-gramo por litro de solución, por lo tanto la normalidad del ácido (N_a) estará dada por la siguiente expresión:

$$N_a = \frac{\text{equiv - gramo de ácido}}{V_a \text{ (L)}}$$

y por lo tanto

$$\text{equiv - gramo de ácido} = N_a \times V_a$$

Para la solución básica, podemos derivar una expresión similar:

$$N_b = \frac{\text{equiv - gramo de base}}{V_b \text{ (L)}}$$

$$\text{equiv - gramo de base} = N_b \times V_b$$

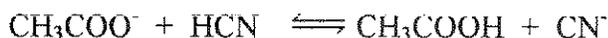
Cuando se alcanza el punto de equivalencia se igualan los equivalentes-gramo de ácido y base presentes y por lo tanto se cumple que:

$$N_a \times V_a = N_b \times V_b$$

El punto de equivalencia se detecta mediante la utilización de un indicador adecuado, ya que cerca de este punto se produce un salto brusco del pH de la disolución y el indicador cambia de color. Este punto se denomina punto final de la reacción. El indicador debe escogerse tratando que el punto final se acerque lo más posible al punto de equivalencia.

Problemas Resueltos

1. Identifique los pares ácido-base conjugados en la siguiente reacción:



Solución:

De acuerdo a la teoría de Brønsted-Lowry, un ácido es una especie química que puede donar un ion H^+ a una base; por lo tanto, al reaccionar un ácido con una base se producirá siempre un nuevo ácido y una nueva base.

Si se observa la reacción ácido-base de este problema:

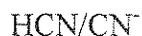


se puede ver que la especie CH_3COO^- (ion acetato) es un aceptor de protones porque posee pares electrones no compartidos sobre el átomo de O que lleva la carga negativa y es por lo tanto una base, mientras que el HCN es un ácido (ácido cianhídrico) porque cede un ion H^+ al ion acetato:



Al producirse la transferencia de un protón, la base CH_3COO^- se transforma en un ácido, CH_3COOH que es por lo tanto su ácido conjugado. Por otra parte el ácido HCN se transforma en el ion cianuro, CN^- que es su base conjugada.

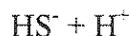
En resumen, los pares ácido-base conjugados que se encuentran en esta reacción son:



2. Escriba la fórmula de los ácidos conjugados de las siguientes bases: (a) HS^- ; (b) H_2PO_4^- .

Solución:

- (a) Una base corresponde a una especie química que acepta un protón, por lo tanto cuando el HS^- acepta un protón:



se transforma en H_2S .

(b) Procediendo de manera similar, el ion H_2PO_4^- acepta un protón y se convierte en H_3PO_4 .

3. Escriba la fórmula de las bases conjugadas de los siguientes ácidos: (a) HSO_3^- ; (b) H_2PO_4^- .

Solución:

(a) Por definición, cuando un ácido cede un protón se transforma en su base conjugada.

Para determinar la fórmula de la base conjugada del HSO_3^- se procede entonces a quitarle un protón, por lo cual se debe eliminar un átomo de H de la fórmula y la carga total de la especie se hace más negativa, puesto que el átomo de H deja su electrón.

La fórmula de la base conjugada del ion HSO_3^- es entonces SO_3^{2-} .

(b) Procediendo de manera similar, se quita un H de la fórmula del H_2PO_4^- y se aumenta la carga negativa en una unidad, resultando la base conjugada de esta especie como HPO_4^{2-} .

4. Calcular el pH de una disolución que tiene la siguiente concentración de iones hidronio: (a) $4,75 \times 10^{-4}$ M; (b) 0,0188 M; (c) $5,79 \times 10^{-10}$ M.

Solución:

(a) si se conoce la concentración de iones hidronio de la solución, para calcular el pH basta con aplicar la definición de pH:

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

$$\text{pH} = -(\log 4,75 \times 10^{-4})$$

$$\text{pH} = -(-3,323)$$

$$\text{pH} = 3,32$$

(b) $\text{pH} = -(\log 0,0188) = -(-1,726)$

$$\text{pH} = 1,73$$

(c) $\text{pH} = -(\log 5,79 \times 10^{-10}) = -(-9,237)$

$$\text{pH} = 9,24$$

Observe que en cada caso el resultado se ajustó al número de cifras significativas de la concentración de ion hidronio.

5. Calcular el pH de una disolución cuya concentración de iones hidroxilo es :
 (a) $4,5 \times 10^{-12}$ M; (b) 0,00316 M; (c) $2,3 \times 10^{-4}$ M.

Solución.

- (a) Para calcular el pH de una solución básica se puede usar cualquiera de los siguientes métodos:

• **Método 1:**

Calcular primero el pOH, aplicando:

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

$$\text{pOH} = -(\log 4,5 \times 10^{-12}) = -(-11,35)$$

$$\text{pOH} = 11,4$$

Para calcular el pH se aplica la relación:

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

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

$$\text{pH} = 14 - 11,4 = 2,6$$

• **Método 2:**

Aplicando el producto iónico del agua, se determina la $[\text{H}^+]$:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$1 \times 10^{-14} = [\text{H}^+] \times (4,5 \times 10^{-12})$$

$$[\text{H}^+] = 2,22 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Luego, según la definición de pH:

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

$$\text{pH} = -(\log 2,22 \times 10^{-3}) = -(-2,65)$$

$$\text{pH} = 2,6$$

El resultado se aproxima para mantener el número de cifras significativas. Observe que los resultados intermedios se dejaron con una cifra significativa más y que la aproximación se hizo sólo en el resultado final.

$$(b) [\text{OH}^-] = 0,00316 \text{ M}$$

• **Método 1:**

$$\text{pOH} = -(\log 0,00316) = -(-2,50) = 2,50$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,50 = 11,5$$

• **Método 2:**

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$1 \times 10^{-14} = [\text{H}^+] \times (0,00316)$$

$$[\text{H}^+] = 3,16 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -(\log 3,16 \times 10^{-12}) = 11,5$$

$$(c) [\text{OH}^-] = 2,3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

• **Método 1:**

$$\text{pOH} = -(\log 2,3 \times 10^{-4}) = -(-3,6) = 3,6$$

$$\text{pH} = 14 - 3,6 = 10,4$$

• **Método 2:**

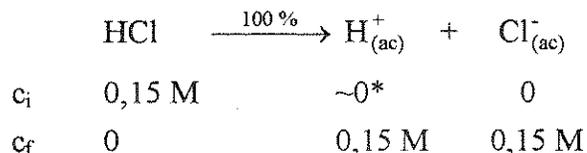
$$[\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{2,3 \times 10^{-4}} = 4,35 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(4,35 \times 10^{-11}) = 10,4$$

6. Calcular el pH y el pOH de: (a) una disolución 0,15 M de HCl, y (b) una disolución 0,2 M de NaOH.

Solución:

(a) El HCl es un ácido fuerte y por lo tanto se considera completamente disociado:



(*) En realidad, en una solución acuosa de HCl, la concentración total de iones H^+ corresponde a:

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = [\text{H}^+]_{\text{ácido}} + [\text{H}^+]_{\text{agua}}$$

Sin embargo, el agua se encuentra muy poco disociada, de acuerdo a:

$$K_w = 1 \times 10^{-14} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

por lo que la $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$, en el agua pura. Esta concentración de iones H^+ que se obtiene por disociación del agua se ve disminuida aún más por el efecto que produce la presencia de iones H^+ provenientes del ácido fuerte. Por lo tanto, la concentración de iones H^+ que aporta el agua es insignificante y no se considera en este ejemplo y en general se omitirá cuando exista una gran diferencia de magnitud entre estas cantidades.

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

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -(\log 0,15) = -(-0,824)$$

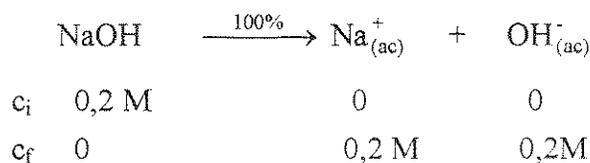
$$\text{pH} = 0,82$$

A partir de la relación $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, despejamos pOH y tenemos:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 0,82$$

$$\text{pOH} = 13,18$$

(b) El NaOH por ser una base fuerte, también se considera completamente disociada:



La concentración de iones OH^- provenientes del agua también se desprecia, por ser menor a 10^{-7} M, tal como se explicó anteriormente para los iones H^+ . La concentración de OH^- es 0,2 M, luego el pOH:

$$\text{pOH} = -(\log 0,2) = -(-0,70)$$

$$\text{pOH} = 0,70$$

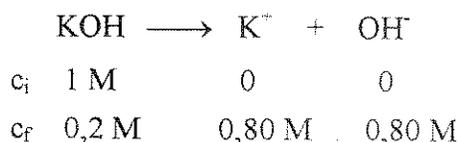
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,70 = 13,30$$

En este caso también se puede usar el método alternativo descrito en el problema anterior.

7. Calcular el pH y pOH de una disolución de KOH 1 M que está disociada en un 80 %.

Solución:

El 80 % del KOH se disocia, es decir de 1 mol/L se disocia 0,80 mol/L y queda sin disociar 0,20 mol/L:



por lo tanto en esta disolución existe una concentración de OH^- igual a 0,80 M, luego el pOH:

$$\text{pOH} = -(\log 0,80) = -(-0,097) = 0,1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,1 = 13,9$$

8. Calcular la concentración de iones hidronio e iones hidroxilo de una disolución cuyo pH es 11,5.

Solución:

Para calcular la concentración de iones H^+ a partir del pH se debe realizar la operatoria completamente al revés:

$$-\log [\text{H}^+] = \text{pH} \ /(-1)$$

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

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

$$[\text{H}^+] = \text{antilog}(-11,5)$$

$$[\text{H}^+] = 3,16 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Para calcular la concentración de iones OH^- en la solución se puede escoger cualquiera de los siguientes métodos:

- **Método 1**

A partir del pH se calcula el pOH:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 11,5 = 2,5$$

aplicando antilog:

$$[\text{OH}^-] = \text{antilog}(-2,5) = 0,00316 \text{ M}$$

- **Método 2.**

Utilizando el valor para la concentración de iones H^+ calculada en la primera parte y reemplazando en la expresión del producto iónico del agua:

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3,16 \times 10^{-12}} = 0,00316 \text{ M}$$

9. Determine el pH de una disolución que se prepara diluyendo 150 mL de solución 2,5 M de ácido nítrico (HNO_3), a un volumen total de 1 L (PM = 63 g/mol)

Solución:

El ácido nítrico es un ácido fuerte, por lo tanto se disocia en un 100 %.

Se requiere calcular la concentración de la solución de HNO_3 después de la dilución, para saber la concentración de ácido en la solución diluida y, a partir de ésta, la concentración de H^+ :

- **Método 1:**

Usando el factor de dilución

$$\frac{V_f}{V_i} = F_d = \frac{1.000 \text{ mL}}{150 \text{ mL}} = 6,67$$

Como el volumen de solución se aumentó en un factor de 6,67, su concentración disminuyó de acuerdo al mismo factor:

$$C_f = \frac{C_i}{F_d} = \frac{2,5 \text{ M}}{6,67} = 0,375 \text{ M}$$

• **Método 2:**

La concentración de la solución diluída se puede determinar usando la expresión:

$$V_i \times N_i = V_f \times N_f$$

$$150 \text{ mL} \times 2,5 \text{ M} = 1.000 \text{ mL} \times X$$

$$X = 0,375 \text{ M}$$

Una vez conocida la concentración de la solución final, se determina la concentración de iones hidrógeno. Si ésta es 0,375 M y se disocia en un 100 %, entonces la concentración de iones H^+ en la solución es también 0,375 M, por tratarse de un ácido monoprótico.

$$\text{pH} = -(\log 0,375) = -(-0,43) = 0,43$$

10. Calcular el pH de una disolución que se prepara disolviendo 0,4 g de hidróxido de calcio en agua hasta completar 1,5 L. (PM = 74 uma)

Solución:

El calcio es un elemento alcalino-térreo y por lo tanto el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es un electrolito fuerte (100% disociación):



Primero se debe calcular la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la solución, para calcular a partir de ella la concentración de iones hidroxilo en la disolución:

La molaridad de esta solución es:

$$M = \frac{\text{moles Ca}(\text{OH})_2}{\text{volumen solución (L)}} = \frac{\frac{\text{masa Ca}(\text{OH})_2}{\text{PM}}}{\text{volumen en L}} = \frac{\frac{0,4 \text{ g}}{74 \text{ g/mol}}}{1,5 \text{ L}}$$

$$M = 0,0036$$

De acuerdo a la ecuación, 1 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produce 2 moles de OH^- y como se trata de un electrolito fuerte, una concentración 0,0036 M de la base produce una concentración dos veces mayor de iones OH^- , es decir, 0,0072 M.

$$\text{pOH} = -\log(0,0072) = -(-2,14) = 2,1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,1 = 11,9$$

11. Calcular el pH de una disolución de HCl cuya concentración es $2,0 \times 10^{-9}$ M.

Solución:

Aquí tenemos el ejemplo de una solución de un ácido fuerte tan diluido, que si no se tiene cuidado, se corre el riesgo de cometer un error gravísimo.

Como se trata de un ácido fuerte, una solución $2,0 \times 10^{-9}$ M de HCl se disocia totalmente y libera una concentración de iones H^+ de $2,0 \times 10^{-9}$ M.

Si consideramos sólo los iones H^+ aportados por el ácido clorhídrico, como aparentemente se ha estado haciendo hasta ahora, aparecería esta solución con un pH:

$$\text{pH} = -\log(2,0 \times 10^{-9}) = 8,7$$

Si se analiza un poco este valor, se puede observar que resultó un pH básico para una solución de un ácido, que por muy diluido o muy débil, **nunca** puede dar un $\text{pH} > 7$.

El error cometido en este caso es omitir la concentración de iones H^+ aportada por el agua. Normalmente, para soluciones ácidas o básicas más concentradas, las concentraciones de iones aportados por el agua se desestiman por ser de magnitudes muy pequeñas, pero en un caso como éste, el aporte del agua es aún mayor que el del HCl. Por consiguiente, la resolución correcta es:

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = [\text{H}^+]_{\text{agua}} + [\text{H}^+]_{\text{HCl}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = (1 \times 10^{-7}) + (2,0 \times 10^{-9}) = 1,02 \times 10^{-7} \text{ M}$$

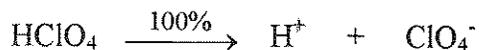
$$\text{pH} = -\log(1,02 \times 10^{-7}) = 6,99$$

Como se puede apreciar, la solución es tan diluida que el pH de la solución está dado prácticamente por la $[\text{H}^+]$ del agua pura.

12. Calcular la concentración de una solución de HClO_4 que tiene $\text{pH} = 2,4$

Solución:

En primer lugar, se debe considerar que el HClO_4 es un ácido fuerte, por lo tanto 100% disociado:



por lo tanto la concentración de H^+ es igual a la concentración inicial de HClO_4 :

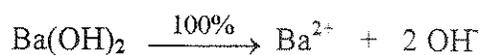
$$[\text{H}^+] = \text{antilog}(-2,4) = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

La solución de HClO_4 es entonces $4 \times 10^{-3} \text{ M}$

13. Calcular la concentración de una solución de Ba(OH)_2 que tiene $\text{pH} = 12,9$

Solución:

El Ba(OH)_2 es una base fuerte y se disocia en un 100%, por lo tanto produce una concentración de iones OH^- igual al doble de la concentración de la base:



$$K_b = [\text{B}][\text{OH}]^2$$

A partir del pH de la solución se calcula el pOH :

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

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12,9 = 1,1$$

Conocido el pOH , se determina la $[\text{OH}^-]$:

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

$$[\text{OH}^-] = \text{antilog}(-1,1)$$

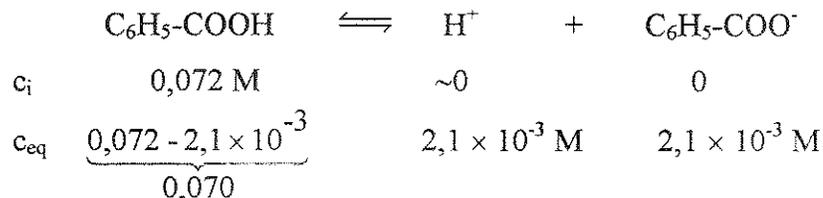
$$[\text{OH}^-] = 0,079 \text{ M}$$

Finalmente se determina la concentración de la base que corresponde a la mitad de la $[\text{OH}^-]$, o sea, $0,079\text{M}/2 \sim 0,04 \text{ M}$

14. La concentración de iones H^+ en una solución 0,072 M de ácido benzoico es $2,1 \times 10^{-3}$ M. Calcular K_a .

Solución:

De acuerdo a la ecuación, la concentración de iones H^+ y de iones benzoato deben ser iguales y provienen de la disociación del ácido, por lo tanto en el equilibrio se tendrá:



Reemplazando estos valores en la expresión de equilibrio:

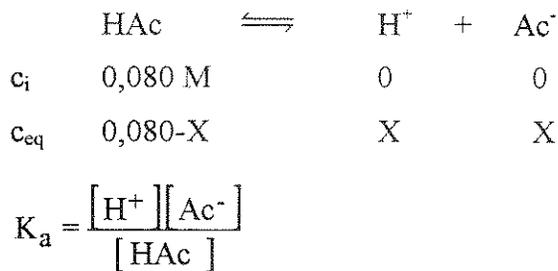
$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5-COO^-]}{[C_6H_5-COOH]}$$

$$K_a = \frac{(2,1 \times 10^{-3})(2,1 \times 10^{-3})}{(0,070)} = 6,3 \times 10^{-5}$$

15. Calcule el porcentaje de disociación y el pH de una disolución 0,080 M de ácido acético. La constante de disociación K_a es $1,8 \times 10^{-5}$ a $25^\circ C$.

Solución:

Para mayor comodidad, de aquí en adelante se usará una abreviatura para la fórmula del ácido acético: HAc, donde Ac^- representa el ion acetato (CH_3COO^-). Como el HAc es un ácido débil, no se disocia en un 100% y por tanto la cantidad disociada se representará por X. Entonces la ecuación para la disociación del ácido acético es:



$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,080 - X}$$

La magnitud de la constante de disociación indica la fuerza del ácido, mientras más pequeña sea K_a , más débil es el ácido y por lo tanto menos disociado y menor es el valor de X , con lo cual se puede suponer que X tiende a cero y que la concentración final del ácido no disociado es igual a la concentración inicial. De este modo, la ecuación cuadrática se reduce a una expresión mucho más simple:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,080}$$

de donde $X = 0,0012$

Si no se hubiera hecho la aproximación anterior, X no habría resultado exactamente igual, pero de magnitud semejante, por lo tanto comparando el valor obtenido para X con la concentración inicial, se puede establecer que no se comete un error significativo al despreciar el término X en el denominador de la expresión de equilibrio.

Para comparar, se procederá a hacer el cálculo sin despreciar X en el denominador:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,080 - X}$$

$$1,44 \times 10^{-6} - 1,8 \times 10^{-5} X = X^2$$

$$X^2 + 1,8 \times 10^{-5} X - 1,44 \times 10^{-6} = 0$$

al desarrollar la ecuación para resolver esta expresión de segundo grado se puede observar que algunos términos se van eliminando solos, por ser de magnitudes muy diferentes :

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$X = \frac{-1,8 \times 10^{-5} \pm \sqrt{3,24 \times 10^{-10} + 5,76 \times 10^{-6}}}{2}$$

el término $3,24 \times 10^{-10}$ no contribuye significativamente a la suma de la cantidad subradical:

$$X = \frac{-1,8 \times 10^{-5} \pm \sqrt{5,76 \times 10^{-6}}}{2} = \frac{-1,8 \times 10^{-5} \pm 0,0024}{2}$$

El valor $1,8 \times 10^{-5}$ influye muy poco con respecto a 0,0024. Desechando el resultado negativo de X, se obtiene $X = 0,00119$ que comparado con el valor obtenido despreciando X del denominador, se puede ver que son casi iguales.

Una vez conocido el valor de $X = 0,0012$, se calcula el porcentaje de disociación y el pH. Como el valor X calculado representa la $[H^+]$ final obtenida a partir de la disociación de una solución de HAc de concentración 0,08 M, se puede expresar esta relación en forma porcentual:

$$\frac{0,0012 \text{ M}}{0,08 \text{ M}} = \frac{X\%}{100\%}$$

$$\% \text{ disoc} = \frac{0,0012}{0,080} \times 100 = 1,5 \%$$

Cálculo del pH:

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

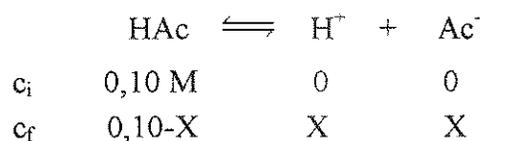
$$\text{pH} = -\log (0,0012) = 2,92$$

16. Calcule el grado de disociación de soluciones 0,10 M y 1,0 M de ácido acético. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

Solución:

Se plantean separadamente los dos equilibrios:

Para $[HAc] = 0,10 \text{ M}$



$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{X^2}{0,10 - X} = \frac{X^2}{0,10}$$

despejando

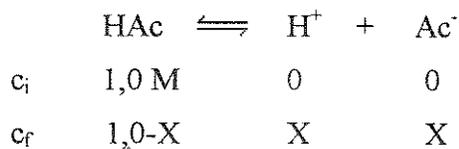
$$X = 1,34 \times 10^{-3}$$

Considerando que

$$c_i = 0,10 \text{ M}$$

$$\% \text{ disoc} = \frac{1,34 \times 10^{-3}}{0,10} \times 100 = 1,34 \%$$

Para $[\text{HAc}] = 1,0 \text{ M}$



reemplazando en la expresión de equilibrio igual que en el caso anterior:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{1,0}$$

$$X = 0,00424$$

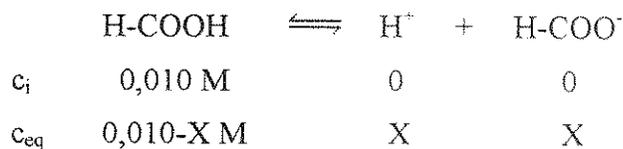
$$\% \text{ disoc.} = \frac{0,00424}{1,0} \times 100 = 0,42 \%$$

Este ejemplo nos permite verificar que para un electrolito débil, el porcentaje de disociación depende de la concentración: *A mayor concentración, menor porcentaje de disociación.*

17. Calcular la concentración de ion H^+ y el pH de una solución 0,010 M de ácido fórmico, H-COOH . $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$.

Solución:

Planteando la ecuación de disociación :



Reemplazando en la expresión de equilibrio :

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

$$1,8 \times 10^{-4} = \frac{X^2}{0,010 - X}$$

despreciando X del denominador:

$$1,8 \times 10^{-6} = X^2$$

$$X = 0,00134$$

Este valor de X obtenido es aproximadamente el 10% de la concentración inicial, lo que significa que fue un error eliminar el término X de la expresión de equilibrio, ya que la cantidad de ácido disociado no es tan pequeña.

Es fácil entender que se debe resolver la ecuación cuadrática original, pero se plantea una cuestión importante: ¿cómo saber cuando se debe eliminar el término X del denominador?. Cada vez que eliminamos el término en forma equivocada, aunque se rectifique y se vuelva a hacer el cálculo en forma correcta, se pierde el objetivo de la aproximación, que era hacer más rápida y menos engorrosa la operatoria matemática.

La magnitud de la disociación depende del valor de la constante de disociación K_a ó K_b , pero también depende de la concentración inicial del ácido o la base débil. En términos muy generales se puede hacer la aproximación $c_{eq} = c_i$, es decir, despreciar el valor de X para el ácido o la base cuando

$$\frac{c_i}{K_{dis}} \geq 10^3$$

donde K_{dis} representa K_a ó K_b , según sea el caso.

En este ejemplo,

$$\frac{c_i}{K_a} = \frac{0,01}{1,8 \times 10^{-4}} = 55,6$$

Volviendo atrás para resolver la ecuación de segundo grado:

$$1,8 \times 10^{-4} = \frac{X^2}{0,010 - X}$$

$$X^2 + 1,8 \times 10^{-4} X - 1,8 \times 10^{-6} = 0$$

$$X = \frac{-1,8 \times 10^{-4} \pm \sqrt{3,24 \times 10^{-8} + 7,2 \times 10^{-6}}}{2}$$

$$X = \frac{-1,8 \times 10^{-4} + 0,00269}{2}$$

desechando el valor negativo, se obtiene $X = 0,00125$

Si se compara con los resultados del problema anterior, se puede apreciar que en este caso hay una diferencia apreciable entre los valores obtenidos para X con o sin aproximación.

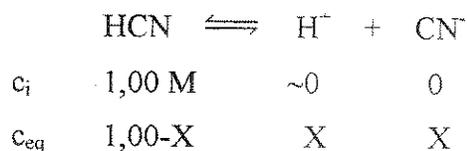
$$[H^+] = X = 0,00125 \text{ M}$$

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

$$\text{pH} = -\log (0,00125) = -(-2,90) = 2,90.$$

18. Calcular el porcentaje de disociación y el pH de una disolución 1,00 M de ácido cianhídrico, HCN. La constante de disociación, K_a , del HCN es $4,8 \times 10^{-10}$.

Solución:



$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$4,8 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{1,00 - X}$$

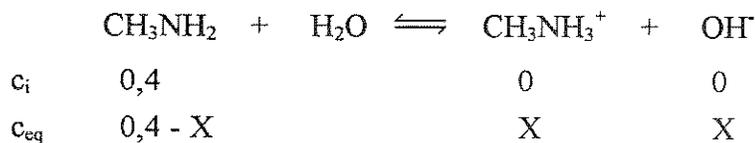
$$X = 2,19 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = X = 2,19 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (2,19 \times 10^{-5}) = 4,66$$

19. La metilamina (CH_3NH_2) es una base débil cuya constante de disociación en agua, $K_b = 1,9 \times 10^{-5}$. Calcular el pH de una solución 0,4 M de esta amina.

Solución:



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{X^2}{0,4 - X}$$

$$\frac{c_i}{K_b} = \frac{0,4}{1,9 \times 10^{-5}} = 2,1 \times 10^4 > 10^3$$

por lo tanto se puede despreciar X del denominador, que se aproxima a 0,4 y queda:

$$1,9 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,4}$$

$$X = 2,76 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}] = X = 2,76 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(2,76 \times 10^{-3}) = 2,56$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,56 = 11,44$$

20. A 25°C una disolución de amoníaco 0,010 M está disociada en un 4,3 %. Calcular:

- (a) la concentración de los iones OH^- y NH_4^+ y amoníaco molecular.
 (b) la constante de disociación K_b
 (c) el pH de la disolución.

Solución:

Sabiendo el porcentaje de disociación del amoníaco, se puede calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio:

$$100 \% \longrightarrow 0,010 \text{ M}$$

$$4,3 \% \longrightarrow X$$

$$X = 0,00043 \text{ M}$$

por lo tanto, si conocemos la concentración inicial del amoníaco y la cantidad que se disocia, podremos determinar las concentraciones de equilibrio de todas las especies en solución:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,00043 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,010 - 0,00043 = 0,00957 \text{ M}$$

(a)	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
c_i	0,010 M 0 0
c_{dis}	$4,3 \times 10^{-4}$ 0 0
$c_{formada}$	$4,3 \times 10^{-4}$ $4,3 \times 10^{-4}$
c_{eq}	$9,57 \times 10^{-3}$ $4,3 \times 10^{-4}$ $4,3 \times 10^{-4}$

(b) Una vez conocidas las concentraciones de equilibrio de todas las especies, se reemplazan en la expresión de equilibrio para K_b .

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(4,3 \times 10^{-4})^2}{0,0096} = 1,9 \times 10^{-5}$$

(c) Para calcular el pH de la solución calculamos primero el pOH:

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

$$\text{pOH} = -\log (0,00043) = -(-3,37) = 3,37$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,37 = 10,63$$

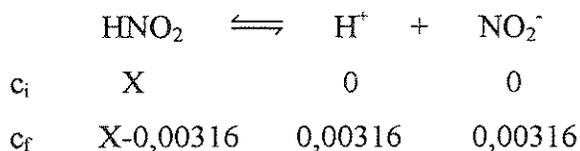
21. Sabiendo que la K_a del ácido nitroso, HNO_2 , es $4,5 \times 10^{-4}$, calcular la cantidad de gramos de este ácido que se necesita para preparar 100 mL de disolución cuyo pH sea 2,5. (PM = 47 g/mol).

Solución:

Si se conoce el pH de la solución se puede calcular la concentración de ion H^+ en el equilibrio, que es igual a la del ion nitrito. Si se tiene el valor de K_a , entonces se puede calcular el valor de la concentración inicial del ácido:

$$\text{pH} = 2,5$$

$$[\text{H}^+] = \text{antilog} (-2,5) = 0,00316 \text{ M}$$



reemplazando en la expresión de equilibrio:

$$4,5 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{(0,00316)^2}{X - 0,00316}$$

de donde $X = 0,025 \text{ M}$

$$M = \frac{m}{\text{PM} \times V(\text{L})}$$

$$0,025 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{m}{47 \text{ g/mol} \times 0,100 \text{ L}}$$

$$m = 0,118 \text{ g}$$

22. En un laboratorio se tienen dos matraces con soluciones, uno contiene 150 mL de ácido clorhídrico 0,25 M y el otro 150 mL de ácido acético 0,25 M: (a) ¿cuál de las dos disoluciones será más ácida?; (b) calcular el pH de cada una de ellas; (c) ¿a cuál de ellas y qué cantidad de agua se debe añadir para que el pH de las dos soluciones sea el mismo?

Solución:

- (a) Las dos soluciones que se pide comparar tienen la misma concentración, por lo cual se puede decidir rápidamente que la solución de HCl es más ácida que la de ácido acético, ya que el ácido clorhídrico es un ácido fuerte, mientras que el ácido acético es un ácido débil.

- (b) cálculo de pH

HCl 0,25 M:

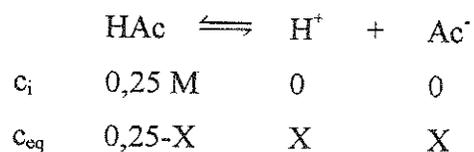
Por ser un ácido fuerte, el HCl se disocia en un 100%, dejando una concentración de iones H^+ igual a 0,25 M, por lo tanto:

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

$$\text{pH} = -\log (0,25) = 0,60$$

HAc 0,25 M :

Ácido débil de constante de ionización $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,25 - X} = \frac{X^2}{0,25}$$

$$X = 0,0212 \text{ M}$$

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

$$\text{pH} = -(\log 0,0212)$$

$$\text{pH} = 2,67$$

- (c) Si el pH de la solución de HCl debe ser igualar al de la solución de HAc, entonces su concentración de iones hidrógeno deberá ser la misma 0,00212 M, por lo tanto, se debe agregar agua a la solución de HCl para disminuir la concentración de H^+ hasta 0,00212 M

El producto $V \times C = \text{moles de soluto}$, y en una dilución solamente se modifica la cantidad de solvente, por lo tanto se cumple que:

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

donde $V_1 = \text{volumen inicial de la solución (150 mL)}$

$C_1 = \text{concentración inicial de la solución (0,25 M)}$

$V_2 = \text{volumen final de solución (X)}$

$C_2 = \text{concentración final de la solución de HCl (0,00212 M)}$

reemplazando:

$$0,150 \text{ mL} \times 0,25 \text{ M} = X \times 0,00212 \text{ M}$$

$$X = 17,69 \text{ L}$$

Este valor representa el volumen final de solución, que corresponde al volumen inicial de solución más el agua añadida para disminuir la concentración, por lo tanto el volumen de agua añadida es :

$$V_2 - V_1 = 17,69 - 0,150 = 17,54 \text{ L}$$

23. Se mezclan 150 mL de solución de HCl 0,10 M con 250 mL de solución de HCl 0,075 M. Determine la concentración final y el pH de la solución.

Solución:

Ambas soluciones son de HCl por lo tanto cada una de ellas aporta una cantidad de soluto y un cierto volumen. El cálculo de la concentración final se puede hacer de varias maneras:

• **Método 1:**

Calculando primero los moles de soluto que aporta cada una de las soluciones, usando la definición de molaridad:

$$M = \frac{\text{moles}}{V \text{ (en L)}}$$

$$\text{moles} = V_{(L)} \times M$$

solución 1 : moles = 0,150 L \times 0,10 M = 0,015 moles de HCl

solución 2: moles = 0,250 L \times 0,075 M = 0,01875 moles de HCl
0,03375 moles de HCl

la cantidad total de moles de HCl en la solución resultante es 0,03375 moles, que se encuentran en un volumen igual a la suma de los volúmenes mezclados:

$$V_T = V_1 + V_2 = 0,150 + 0,250 = 0,400 \text{ L}$$

Utilizando la misma expresión anterior, se calcula la molaridad final de la solución:

$$M = \frac{\text{moles}}{V(L)} = \frac{0,03375 \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,084 \text{ M}$$

Obsérvese que el volumen debe expresarse en litros. Si se utiliza el volumen en mL, entonces la cantidad de soluto se expresa en milimoles.

Note que la concentración de la solución resultante es un valor intermedio entre los valores de las concentraciones de las soluciones mezcladas.

• **Método 2:**

Este procedimiento es una variación del método 1, que consiste en aplicar una sola ecuación global. Asumiendo que la cantidad total de soluto en una solución estará dada por la suma de los aportes de cada solución individual, se plantea:

$$M = \frac{\text{moles totales}}{V_{\text{total}}}$$

pero:

$$\text{moles totales} = \text{moles}_1 + \text{moles}_2 + \dots + \text{moles}_n$$

$$\text{moles totales} = (V_1 \times M_1) + (V_2 \times M_2) + \dots + (V_n \times M_n)$$

reemplazando se tiene y despejando M_{total} :

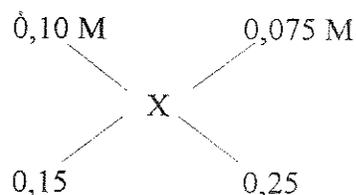
$$M_{\text{total}} = \frac{(V_1 \times M_1) + (V_2 \times M_2) + \dots + (V_n \times M_n)}{V_{\text{total}}}$$

Para este problema, se reemplaza :

$$M = \frac{(0,15 \text{ L} \times 0,10 \text{ mol/L}) + (0,25 \text{ L} \times 0,075 \text{ mol/L})}{(0,15 + 0,25) \text{ L}} = 0,084 \text{ M}$$

• **Método 3:**

Utilizando la regla de las mezclas, donde las concentraciones de las soluciones iniciales se ubican en los vértices superiores, la concentración resultante se ubica en el centro y las relaciones de volúmenes directamente debajo de las concentraciones iniciales:



Este método se usa generalmente para determinar la proporción en que hay que mezclar dos soluciones para obtener una de concentración intermedia. La regla de las mezclas dice que la relación de volúmenes se obtiene restando diagonalmente las concentraciones

iniciales con la concentración resultante. En este caso, la relación de volúmenes es conocida, por lo tanto se puede conocer la concentración final (X):

Como X debe ser algún valor entre 0,10 y 0,075 M, se debe tener cuidado al restar los valores de las diagonales, de modo que resulten valores positivos.

$$\begin{aligned} \text{como } X < 0,10, \text{ entonces} & \quad 0,10 - X = 0,25 \\ \text{como } X > 0,075, \text{ entonces} & \quad X - 0,075 = 0,15 \end{aligned}$$

La regla de las mezclas dice que la restas diagonales nos dan dos valores que guardan entre sí la relación de volúmenes de mezcla de las dos soluciones para obtener la solución de concentración intermedia. Eso significa que no se puede resolver el valor de X tomando una de las ecuaciones individualmente, por lo tanto estas dos ecuaciones en función de X, se deben resolver en conjunto, para lo cual se multiplica la primera por 0,15 y la segunda por 0,25 y se obtiene:

$$\begin{aligned} 0,15(0,10 - X) &= 0,0375 \\ 0,25(X - 0,075) &= 0,0375 \end{aligned}$$

desarrollando e igualando:

$$\begin{aligned} 0,015 - 0,15 X &= 0,25 X - 0,01875 \\ 0,03375 &= 0,40 X \end{aligned}$$

de donde $X = 0,084 \text{ M}$

Una vez conocida la concentración final de la solución, el cálculo del pH resulta sencillo, ya que siendo un ácido fuerte se disocia completamente dejando en solución una concentración de iones H^+ igual a la concentración de HCl (0,084 M).

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (0,084) = 1,08$$

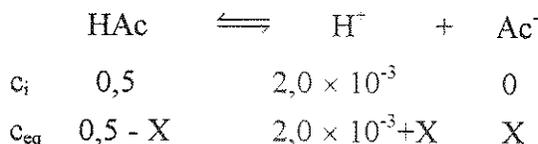
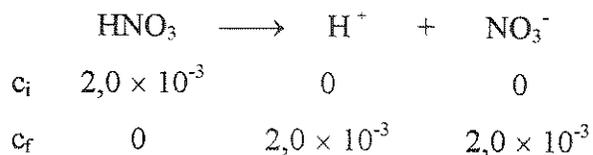
24. Una disolución $2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ de HNO_3 contiene 0,5 moles de ácido acético por litro. Calcular: (a) el pH de la disolución, (b) el grado de ionización del ácido acético ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$)

Solución:

(a) Para determinar el pH de la solución se debe tomar en cuenta lo siguiente:

- » En este caso tenemos una mezcla de dos sustancias ácidas diferentes y que además son de diferente fuerza: el HNO_3 es un ácido fuerte y el HAc es un ácido débil.

- » Ambos ácidos harán un aporte de iones H^+ a la solución. El ácido nítrico se disociará completamente, sin importar la presencia del ácido acético. Sin embargo, la presencia de los iones hidrógeno que entrega el ácido fuerte incidirá en la magnitud de la disociación del HAc. Este fenómeno se denomina *efecto de ion común*.
- » Al final, la concentración de iones H^+ estará dada por el aporte de los dos ácidos, a menos que las concentraciones relativas de iones hidrógeno aportadas por ambos ácidos sean muy diferentes y entonces la acidez de la solución podrá depender exclusivamente del ácido fuerte.



reemplazando en la expresión de equilibrio para el ácido débil:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(2,0 \times 10^{-3} + X)(X)}{(0,5 - X)}$$

Resolver esta expresión matemática es un procedimiento largo, por lo tanto se procede a hacer el siguiente análisis con el fin de simplificarla:

- » Este ácido tiene una constante pequeña, por lo cual c_i/K_a resulta suficientemente alto como para despreciar el valor de X que aparece en el denominador.
- » Sin embargo, aunque X es muy pequeño para ser despreciado en el denominador, no necesariamente debe ser despreciado en el numerador, donde aparece sumado a una cantidad muy inferior.
- » Cuando no se esté seguro si corresponde despreciar términos, es preferible realizar el cálculo incluyéndolos. De todas maneras, el uso de calculadoras científicas hacen sencillo este procedimiento.

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(2,0 \times 10^{-3} + X)X}{0,5} = \frac{2,0 \times 10^{-3} X + X^2}{0,5}$$

$$X^2 + 2,0 \times 10^{-3} X - 9 \times 10^{-6} = 0$$

$$X = \frac{-2,0 \times 10^{-3} \pm \sqrt{4 \times 10^{-6} + 3,6 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$X = \frac{-2,0 \times 10^{-3} \pm 0,0063}{2}$$

desechando el valor negativo de X, se obtiene

$$X = 0,00216.$$

La concentración total de iones hidrógeno en la solución es:

$$[H^+] = 2,0 \times 10^{-3} + X = 2,0 \times 10^{-3} + 2,16 \times 10^{-3} = 0,00416 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0,00416) = 2,38$$

(b) El grado de disociación del HAc representa el tanto por uno de disociación, es decir, el número de moles de ácido disociados con respecto a un mol de ácido inicial

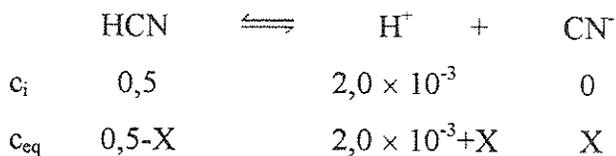
Para 0,5 mol/L inicial la cantidad disociada fue 0,00216 mol/L, entonces para 1 mol/L inicial se disociará el doble: $\alpha = 0,00216 \times 2 = 0,00432$.

25. Calcule el pH de una solución 0,5 M de HCN, a la cual se le ha agregado HNO₃ hasta que la concentración de HNO₃ resulta de $2,0 \times 10^{-3}$ M. K_a del HCN es $4,8 \times 10^{-10}$.

Solución:

Este problema es básicamente igual al problema 19, sin embargo se trata de un ácido mucho más débil que el ácido acético, por lo cual el análisis puede conducir a conclusiones distintas:

- » El HNO₃ aporta una concentración de iones H⁺ de $2,0 \times 10^{-3}$ M, puesto que se disocia completamente.
- » Para el HCN se debe plantear el sistema en equilibrio:



Reemplazando en la expresión de equilibrio :

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$4,8 \times 10^{-10} = \frac{(2,0 \times 10^{-3} + X)(X)}{(0,5 - X)}$$

En este caso, se desprecia X del denominador con mayor razón que en el caso anterior, ya que el ácido es mucho más débil y por lo tanto se disocia escasamente. Por la misma razón el valor de X debe ser muy inferior a 10^{-3} y realmente no contribuirá en forma significativa a aumentar la concentración de iones H⁺ aportada por el HNO₃, entonces la concentración de iones H⁺ será definitivamente $2,0 \times 10^{-3}$ M y no se requiere resolver la ecuación anterior.

A continuación, se resolverá sólo para comprobar que X realmente es insignificante:

$$4,8 \times 10^{-10} = \frac{(2,0 \times 10^{-3})(X)}{(0,5)}$$

$$X = 1,2 \times 10^{-6}$$

Este valor resulta despreciable respecto de $2,0 \times 10^{-3}$ M y queda entonces demostrado que la concentración final de iones H⁺ depende sólo del aporte del ácido fuerte y es $2,0 \times 10^{-3}$ M. El pH de esta solución es:

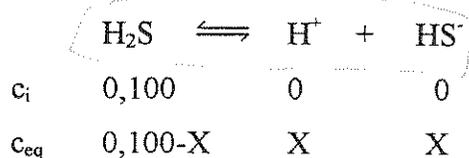
$$\text{pH} = -\log(2,0 \times 10^{-3}) = 2,7 \text{ A.E.}$$

26. Las constantes de ionización para el H₂S son: $K_{a1} = 1,10 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 1 \times 10^{-14}$. Para una solución 0,100 M de este ácido determine: (a) la concentración de todas las especies en el equilibrio y el pH de la solución; (b) las concentraciones de todas las especies y el pH después de añadir 0,1 mol/L de HCl. Suponga que no háy variación de volumen.

Solución:

- (a) Para ácidos polipróticos, habrán tantas ecuaciones de disociación como protones tenga el ácido. Los equilibrios sucesivos de disociación se alcanzan simultáneamente, ya que los iones H⁺ participan en cada uno de ellos .

Sin embargo, dado que generalmente $K_{a1} \gg K_{a2}$, se trabaja con la primera disociación para determinar la concentración de H^+ , ya que las restantes disociaciones no aportan una cantidad significativa de iones hidrógeno:



$$1,10 \times 10^{-7} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$1,10 \times 10^{-7} (0,100) = X^2$$

$$X = [H^+] = [HS^-] = 1,05 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[H_2S] = 0,100 \text{ M}$$

$$pH = -\log(1,05 \times 10^{-4}) = 4,0$$

Para calcular la concentración de ion S^{2-} se puede utilizar cualquiera de los siguientes métodos:

- **Método 1:**

Este método considera la segunda disociación del H_2S , para la cual se conoce la concentración de HS^- y H^+ :



Ya anteriormente se dieron las razones por la cual se desestima la segunda disociación del ácido sulfhídrico, por lo cual la concentración de ion sulfuro se determina reemplazando los valores ya calculados en la expresión de equilibrio para K_{a2}

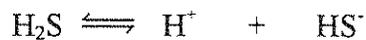
$$K_{a2} = 1 \times 10^{-14} = \frac{(1,05 \times 10^{-4}) X}{(1,05 \times 10^{-4})}$$

$$X = [S^{2-}] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}$$

Observe que, como $[H^+] = [HS^-]$, la concentración del ion S^{2-} resulta igual a K_{a2} .

- **Método 2:**

Conocidas las concentraciones de todas las especies menos una, se puede aplicar directamente la constante de acidez total:



Como la reacción total se obtiene sumando las ecuaciones parciales, entonces la constante de equilibrio total se calcula multiplicando las constantes K_{a1} y K_{a2} :

$$K_{a1} \times K_{a2} = 1,10 \times 10^{-21} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

reemplazando las concentraciones conocidas:

$$1,10 \times 10^{-21} = \frac{(1,05 \times 10^{-4})^2 X}{0,100}$$

$$X = [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-14}$$

- (b) Cuando sobre esta solución se añade HCl hasta que la concentración sea 0,1 M, la concentración de ion H^+ no dependerá de ninguna de las dos etapas de ionización, sino de la concentración de iones H^+ aportados por el HCl (ver problema anterior), que por ser un ácido fuerte entrega 0,1 mol/L de H^+ . En este caso específico, no tiene sentido tratar las etapas de disociación por separado, por lo cual se utiliza la expresión total de K_a , como en el Método 2 de la parte (a).



Para calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio se procede de acuerdo a:

• **Método 1:**

Como se agrega una cierta cantidad de producto, la reacción debe proceder hacia la izquierda. Se realiza el siguiente análisis:



- » La concentración de ion H^+ total corresponde a la cantidad agregada (0,100 M) más la concentración anterior existente ($1,05 \times 10^{-4}$ M). Esta última es tan pequeña comparada con la adicionada, que se desprecia y entonces la nueva concentración de ion H^+ es 0,100 M.
- » Los iones H^+ presentes reaccionarán con los iones S^{2-} para formar H_2S . Sin embargo, es tan pequeña la concentración de iones S^{2-} , que aunque reaccionen totalmente, no va a hacer disminuir la $[\text{H}^+]$ y por la misma razón la concentración

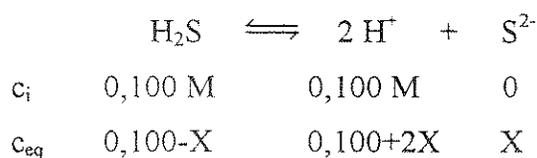
de H_2S no aumentará en forma significativa. Es así como la única incógnita es qué tan pequeña resulta la concentración de iones sulfuro en el equilibrio :

$$1,1 \times 10^{-21} = \frac{(0,100)^2 X}{0,100}$$

$$X = [\text{S}^{2-}] = 1,1 \times 10^{-20}$$

• **Método 2:**

Otra manera de plantear este problema es no tomar en cuenta que ya existía un sistema en equilibrio, para el cual ya se calcularon las concentraciones de equilibrio, sino tomar las concentraciones iniciales de H_2S e iones H^+ aportados por el HCl y establecer la disociación del ácido diprótico de la siguiente forma:



La constante de equilibrio total es muy pequeña, lo que permite asumir que la disociación del ácido sulfhídrico será muy pequeña. La presencia de un ion común hace disminuir aún más el grado de disociación. Por estas razones las concentración de equilibrio de H_2S y la de H^+ serán ambas 0,100 M. La única concentración que falta determinar es la de ion sulfuro:

$$1,1 \times 10^{-21} = \frac{(0,100)^2 X}{0,100}$$

$$X = 1,1 \times 10^{-20} \text{ M}$$

27. Se prepara una solución de cloruro de amonio disolviendo 2,00 g de la sal en agua suficiente para obtener 260 mL de solución. Sabiendo que K_b del NH_3 es $1,8 \times 10^{-5}$, determine: (a) la concentración de todas las especies en el equilibrio; (b) el pH de la solución.

Solución:

- (a) Primero se debe calcular la concentración de la solución en mol/L, para lo cual se requiere el PM de la sal NH_4Cl .

Se buscan los PA de los elementos en una tabla periódica: N = 14; H = 1; Cl = 35,5 uma. Por lo tanto el PM resulta

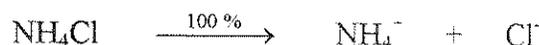
$$[14 + (1 \times 4) + 35,5] = 53,5 \text{ uma}$$

La molaridad, M, de la solución resulta:

$$M = \frac{\text{masa soluto (g)}}{\text{PM}_{\text{soluto}}(\text{g/mol}) \times V_{\text{solucion}}(\text{L})}$$

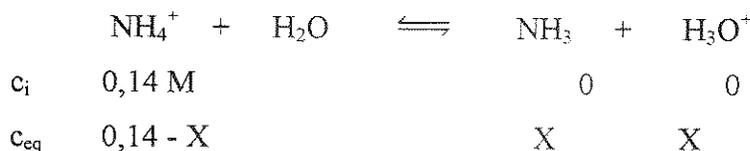
$$M = \frac{2,0 \text{ g}}{53,5 \text{ g/mol} \times 0,260 \text{ L}} = 0,14 \text{ M}$$

El cloruro de amonio se disocia completamente en solución acuosa, y así se considerará para cualquier sal en solución acuosa, a menos que se indique un porcentaje de disociación diferente a 100 %.



Una disociación de 100% implica que la solución 0,14 M de la sal produce una concentración 0,14 M de ion NH_4^+ y 0,14 M de ion Cl^- .

Se debe recordar que el ion Cl^- es la base conjugada del HCl, que es un ácido fuerte el ion amonio es el ácido conjugado del NH_3 , que es una base débil y, por lo tanto se debe considerar la hidrólisis que sufre el ion amonio:



la constante de equilibrio para la reacción de hidrólisis está determinada por la constante K_b del NH_3 y por el producto iónico del agua, K_w :

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

reemplazando las concentración de las distintas especies en el equilibrio, expresadas en función de X, la cantidad hidrolizada:

$$K_h = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0,14 - X}$$

por la magnitud de K_b , la magnitud de la hidrólisis debe ser muy pequeña y por lo tanto se desprecia X del denominador, facilitando así el cálculo del valor de X:

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0,14}$$

$$X = 8,85 \times 10^{-6}$$

Las concentraciones de todas las especies son:

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = X = 8,85 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,14 \text{ M}$$

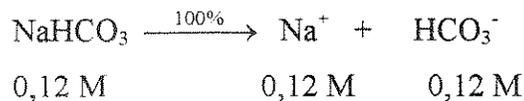
(b) El pH de la solución es

$$\text{pH} = -\log(8,85 \times 10^{-6}) = 5,1$$

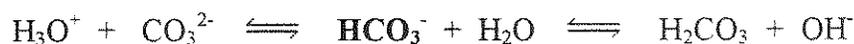
28. Calcular el pH de una disolución 0,12 M de bicarbonato de sodio, NaHCO_3 . Las constantes de la primera y segunda ionización del H_2CO_3 son: $K_1 = 4,3 \times 10^{-7}$ y $K_2 = 5,6 \times 10^{-11}$.

Solución:

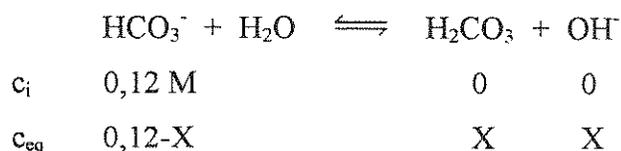
El bicarbonato de sodio es una sal cuyo anión proviene de un ácido débil, H_2CO_3 y que como toda sal se disocia completamente:



El HCO_3^- es una especie anfótera, puede actuar como ácido o como base. Actúa como ácido cediendo su protón al agua, reacción que aparece hacia la izquierda. Cuando actúa como base capta un protón del agua (hidrólisis). Los equilibrios involucrados se pueden representar como sigue:



Las constantes de equilibrio permiten determinar cual será el equilibrio más favorecido. La reacción hacia la izquierda está regulada por $K_2 = 5,6 \times 10^{-11}$, mientras que la reacción hacia la derecha tiene una constante de equilibrio, $K_h = K_w/K_1 = 1 \times 10^{-14}/4,3 \times 10^{-7} = 2,3 \times 10^{-8}$. La diferencia en las magnitudes de las constantes hace suponer que la reacción hacia la derecha prevalecerá por sobre la otra, por lo tanto este problema se resuelve tomando en cuenta sólo el proceso de hidrólisis:



$$K_h = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$2,3 \times 10^{-8} = \frac{X^2}{0,12 - X}$$

dado el valor de K_h , se puede despreciar la X del denominador, quedando la concentración de equilibrio del ion bicarbonato es igual a la concentración inicial.

$$2,3 \times 10^{-8} = \frac{X^2}{0,12}$$

$$X = [\text{OH}^-] = 5,25 \times 10^{-5} \text{ M}$$

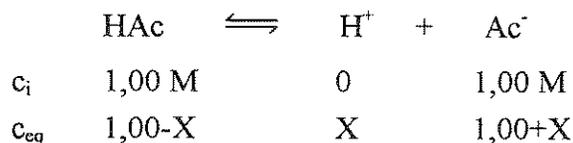
$$\text{pOH} = -\log(5,25 \times 10^{-5}) = 4,28$$

$$\text{pH} = 14 - 4,28 = 9,72$$

29. Se prepara una solución que contiene 1,00 mol de acetato de sodio y 1,00 mol de ácido acético en 1 L de solución. Sabiendo que la constante de ionización del HAc es $1,8 \times 10^{-5}$, determine:
- el pH de la solución;
 - el pH de la solución después de agregar 0,40 mol de HCl, suponiendo que no hay variación de volumen;
 - el pH de la solución después de agregar 0,20 mol de NaOH a la solución original. Suponga que no hay variación de volumen;
 - el pH de la solución después de agregar 1,00 mol a la solución original, suponiendo que no hay variación de volumen.

Solución:

- Una solución que contiene cantidades comparables de un ácido débil (HAc) y de una sal del anión de ese ácido débil (NaAc) corresponde a una solución tampón. Para calcular el pH de una solución tampón se plantea el equilibrio del ácido débil:



En una solución tampón, la presencia de una concentración inicial de sal (Ac⁻) comparable a la concentración inicial del ácido, representa un obstáculo para la ionización del HAc, por lo tanto el valor de X resulta más bajo que si no hubiera agregado inicialmente NaAc. Esto hace concluir que se puede despreciar X y las concentraciones de equilibrio de Ac⁻ y HAc son iguales a las concentraciones iniciales y la expresión de equilibrio queda:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{1,00 X}{1,00}$$

$$X = [\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

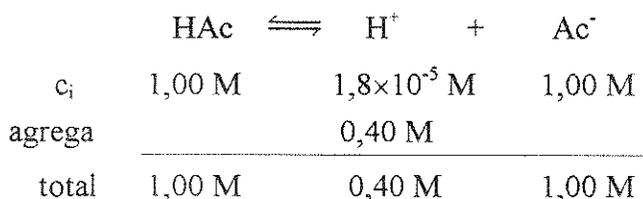
$$\text{pH} = -(\log 1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$$

- (b) Cuando se agrega 0,40 mol de HCl a la solución anterior, se rompe el equilibrio existente entre los iones en solución y las moléculas de ácido sin disociar, de modo que el sistema debe evolucionar en el sentido de minimizar el efecto producido (Principio de Le Chatelier).

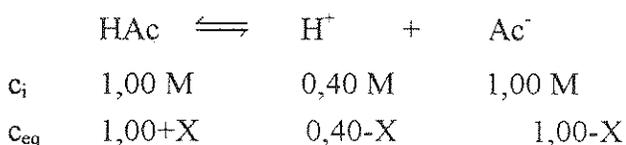
Para calcular el pH de la solución, se requiere entonces determinar las nuevas concentraciones de equilibrio, para lo cual se puede optar por uno de los métodos propuestos a continuación:

• **Método 1:**

Al agregar 0,40 mol HCl, que es un ácido fuerte, se están adicionando 0,40 mol/L de iones H⁺ sobre un sistema en equilibrio que ya contenía ciertas concentraciones de todas las especies, como se vio en la parte (a)



Para reestablecer el equilibrio el sistema debe evolucionar de derecha a izquierda, de modo de eliminar el efecto de perturbador del ion H⁺ adicionado. Entonces se plantea:



La constante de la reacción inversa tiene un valor muy grande, por lo tanto X ahora debe tener un valor grande :

$$K = \frac{(0,40 - X)(1,00 - X)}{(1,00 + X)}$$

Si esta ecuación se resuelve aproximando, se obtiene $X = 0,40$. Lo que quiere decir que la concentración de iones hidrógeno en la solución se hace tan pequeña que se aproxima a cero. Para conocer la concentración de iones H^+ , que aunque sea muy pequeña, no puede llegar a cero, se reemplaza el valor calculado para X y nos queda que la concentraciones de todas las especies son:

$$[Ac^-] = 1,00 - X = 1,00 - 0,40 = 0,60 \text{ M}$$

$$[HAc] = 1,00 + X = 1,00 + 0,40 = 1,40 \text{ M}$$

$$[H^+] = Y \text{ (un valor muy pequeño, pero no cero)}$$

Sabiendo las concentraciones de equilibrio de ion Ac^- y HAc , se puede despejar el valor para la concentración de ion H^+ en el equilibrio :

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{0,60 X}{1,40}$$

$$X = [H^+] = 4,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$pH = -\log(4,2 \times 10^{-5}) = 4,27$$

Si la expresión de equilibrio inicial se desarrolla sin hacer ninguna aproximación, se obtiene el mismo resultado :

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(0,4 - X)(1,00 - X)}{(1,00 + X)}$$

$$1,8 \times 10^{-5} + 1,8 \times 10^{-5} X = 0,40 - 1,40 X + X^2$$

ordenando

$$X^2 - 1,400018 X + 0,399982 = 0$$

$$X = \frac{1,400018 \pm \sqrt{1,9600504 - 1,599928}}{2}$$

$$X = \frac{1,400018 \pm 0,600102}{2}$$

$$X_1 = 1,00006 \text{ y}$$

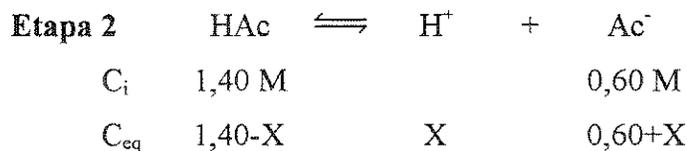
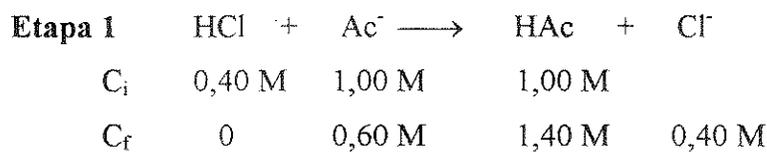
$$X_2 = 0,399958$$

Note que en este ejemplo, si no se trabaja con tantos decimales, X resulta igual a la concentración inicial y la $[H^+]$ resulta cero. Se descarta el valor X_1 porque no puede reaccionar más de lo que hay inicialmente, entonces la concentración final de ion H^+ es:

$$[H^+] = 0,4 - X = 0,4 - 0,399958 = 0,000042 = 4,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

• **Método 2:**

Como el HCl reacciona con el Ac^- para formar más HAc, se puede plantear el problema en dos etapas: la primera consiste en la reacción total de neutralización entre el ácido (HCl) y la base (Ac^-) y en la segunda etapa se produce una disociación parcial del HAc presente, para establecer un nuevo equilibrio :



reemplazando en la expresión de equilibrio :

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X(0,60 + X)}{(1,40 - X)}$$

como X debe ser pequeño comparado con los valores iniciales, se desprecian y X resulta:

$$X = 4,2 \times 10^{-5}$$

como se puede apreciar X resulta igual por todos los métodos utilizados. El pH entonces es:

$$pH = -\log(4,2 \times 10^{-5}) = 4,38$$

Es importante dejar en claro que plantear esta reacción en dos etapas es una forma de resolver el problema, pero no significa que en realidad eso ocurra. Al agregar un ácido sobre un tampón, los iones H^+ disminuyen en concentración hasta llegar al valor final calculado, en un sistema dinámico donde la reacción está ocurriendo en las dos

direcciones hasta que se alcanza el equilibrio cuando las velocidades de reacción directa e inversa se igualan y entonces, aparentemente, la reacción se detiene.

- (c) Cuando se agrega NaOH a la solución original, se producen cambios en la concentración de todas las especies presentes, porque el ion OH⁻ que se libera en la solución reacciona con los iones H⁺ presentes por ionización parcial del HAc.

El efecto de esta reacción hace disminuir la concentración de H⁺ en la solución, razón por la cual el HAc debe compensar dicha pérdida disociándose más. Si la concentración de iones OH⁻ agregada es mucho menor que la concentración de HAc presente, esta situación persistirá mientras exista algo de iones OH⁻ sin reaccionar.

Igual que en (b) la resolución se plantea en dos etapas, la primera de las cuales representa la reacción entre el HAc y el NaOH añadido:

	HAc	+	NaOH	→	H ₂ O	+	NaAc
C _i	1,00 M		0,20 M				1,00 M
reacc	0,20 M		0,20 M				
queda	0,80 M		0				1,20 M

El término de la primera etapa se caracteriza por la desaparición de los iones OH⁻. En este punto se encuentra que existe una concentración mayor de iones Ac⁻ y la concentración de HAc ha disminuído.

La segunda etapa se desarrolla exactamente igual a la primera parte del problema, que consiste en determinar cuanto de este ácido se disocia para generar iones H⁺:

	HAc	⇌	H ⁺	+	Ac ⁻
C _i	0,80 M		0		1,20 M
C _{eq}	0,80-X		X		1,20+X

Lógicamente, no es posible pretender que en realidad la reacción ocurra en etapas. Lo que realmente sucede es que la concentración de iones OH⁻, va disminuyendo a medida que reaccionan con los iones H⁺, hasta que finalmente desaparecen totalmente, dejando una pequeña concentración de iones H⁺ en equilibrio con el resto de los iones de la solución. Este método permite resolver un problema que involucra la adición de un ion no común que reacciona con uno de los productos de la reacción.

El valor de X es insignificante con respecto a 0,80 y también con respecto a 1,20, por lo tanto se desprecia, y queda:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{1,20 X}{0,80}$$

$$X = [\text{H}^+] = 1,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (1,2 \times 10^{-5}) = 4,92$$

Si la misma cantidad de ion OH^- se hubiera agregado sobre agua pura ($\text{pH} = 7$), el pH habría resultado:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + (\log [\text{OH}^-]) = 14 + (\log 0,2) = 14 - 0,7 = 13,3$$

Se puede comparar entonces la resistencia que ejerce una solución tampón al cambio en el pH.

- (d) En este caso se agrega NaOH como en el caso anterior, pero una concentración igual a la concentración de HAc originalmente presente en la solución

	HAc	+	NaOH	→	H ₂ O	+	NaAc
C_i	1,00 M		1,00 M				1,00 M
reacc.	1,00 M		1,00 M				
queda	0		0				2,00 M

La primera etapa indica que la concentración de NaOH adicionada a la solución tampón fue muy grande y sobrepasó la capacidad del tampón, por lo que finalmente quedó una solución de acetato de sodio 2,00 M, cuya hidrólisis determina el pH de la solución:

	Ac^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	HAc	+	OH^-
C_i	2,00 M				0		0
C_{eq}	2,00-X				X		X

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$5,56 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{2,00 - X}$$

dépreciando X del denominador y despejando el valor de X, se tiene que:

$$X = [\text{OH}^-] = 3,33 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -(\log 3,33 \times 10^{-5}) = 4,48$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,48 = 9,52$$

Este resultado obtenido para el pH ratifica la deducción realizada más arriba que la capacidad tampón había sido sobrepasada, de modo que el pH ya no se mantiene invariable.

30. Calcular cuantos moles de NH_4Cl se debe añadir a 1,0 L de NH_3 0,1 M para preparar un tampón de $\text{pH} = 9,00$. ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$)

Solución

A partir del pH de la solución se determina el pOH y la concentración de iones OH^- :

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

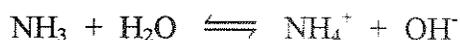
$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = 14 - 9,0 = 5,0$$

$$[\text{OH}^-] = \text{antilog} - 5,0$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

Utilizando la ecuación de disociación del NH_3 :



Como la concentración de iones OH^- es tan pequeña, comparada con la concentración de NH_3 inicial que es 0,1 M, que se puede plantear que la concentración de NH_3 en el equilibrio será igual a la inicial.

Si se conocen las concentraciones de equilibrio de NH_3 y de iones OH^- , se reemplazan en la expresión de equilibrio para calcular la concentración de NH_4^+ en el equilibrio:

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

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X(1 \times 10^{-5})}{0,1 \text{ M}}$$

$$X = 0,18 \text{ M}$$

Para determinar la concentración inicial de iones amonio, se debe restar 1×10^{-5} , ya que cuando se disocia el amoníaco produce cantidades iguales de ambos iones, pero como es

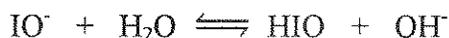
una cantidad tan pequeña, se puede asumir que la concentración inicial de ion amonio es 0,18 M.

Como la concentración molar expresa el número de moles de soluto para 1 litro de solución, y considerando que el NH_4Cl es una sal que se ioniza totalmente, entonces el número de moles que se debe adicionar es 0,18

31. Calcular el pH y el porcentaje de hidrólisis de una disolución 0,02 M de hipoyodito de sodio ($K_a = 2 \times 10^{-11}$).

Solución

El ion IO^- es la base conjugada del HIO. Por ser éste un ácido muy débil, su base conjugada es relativamente fuerte, lo que implica que reacciona con el solvente en un grado importante, de acuerdo a la ecuación:



La constante equilibrio de esta reacción se denomina constante de hidrólisis, y corresponde también a la constante de basicidad del ion IO^- .

Para un par ácido-base conjugado es igual a:

$$K_a \times K_b = K_w$$

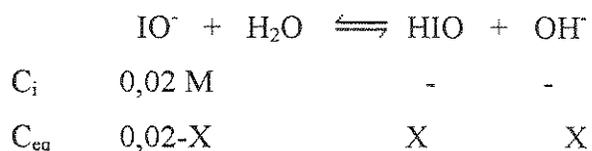
por lo tanto

$$K_b = K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

reemplazando

$$K_h = \frac{1 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-11}} = 5 \times 10^{-4}$$

Para determinar la extensión de la hidrólisis, se procede plantear el cuadro habitual debajo de la ecuación :



$$K_h = \frac{[\text{HIO}][\text{OH}^-]}{[\text{IO}^-]}$$

$$5 \times 10^{-4} = \frac{X^2}{0,02 - X}$$

No se puede despreciar X del denominador, porque $c_i/K_h = 40$.

$$5 \times 10^{-4} (0,02 - X) = X^2$$

$$1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4} X = X^2$$

$$X^2 + 5 \times 10^{-4} X - 1 \times 10^{-5} = 0$$

desarrollando la ecuación de segundo grado en X, resulta

$$X_1 = 0,0029$$

$$X_2 = -0,0034$$

Descartando el resultado negativo, el valor correcto para X es 0,0029, que corresponde a la fracción hidrolizada:

$$0,02 \text{ M} \longrightarrow 100 \%$$

$$0,0029 \text{ M} \longrightarrow X \% \quad X = 14,5 \%$$

32. Calcular el pH de la solución que resulta al mezclar 25 mL de HCl 0,2 M con 10 mL de NaOH 0,3 M.

Solución

• Método 1

Siempre que se mezclen soluciones se modifican las concentraciones de las especies disueltas. Por lo tanto, primero que nada se debe determinar las nuevas concentraciones de HCl y NaOH:

Para el HCl

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$25 \times 0,2 = 35 \times X$$

$$X = 0,143 \text{ M}$$

$$25 \times 0,2 = 35 \times X$$

Para el NaOH

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$10 \times 0,3 = 35 \times X$$

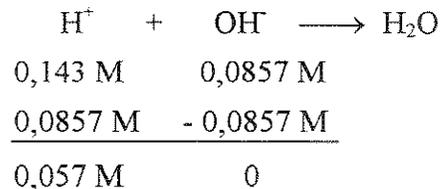
$$X = 0,0857 \text{ M}$$

El HCl y el NaOH son ácido fuerte y base fuerte respectivamente, por consiguiente se disocian completamente en solución acuosa, dejando iones H^+ y OH^- libres, respectivamente:

$$[\text{H}^+] = 0,143 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,0857 \text{ M}$$

Entre estos iones ocurre una reacción de neutralización. Como las concentraciones de estos iones no son iguales, la neutralización es parcial:



Queda un exceso de iones H^+ después de agotarse los iones OH^- presentes, por lo tanto la solución será ácida. Como los cálculos estequiométricos se realizaron utilizando directamente concentraciones molares, se obtuvo directamente la concentración final de ácido:

$$[\text{H}^+] = 0,057 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1,24$$

• **Método 2:**

Este método consiste en calcular los moles de iones H^+ y OH^- que son aportados a la solución:

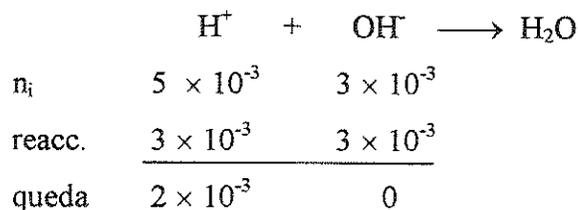
$$\text{moles } \text{H}^+ = V_{(L)} \times M$$

$$\text{moles } \text{H}^+ = 0,025 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol L}^{-1} = 5 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{moles } \text{OH}^- = V_{(L)} \times M$$

$$\text{moles } \text{OH}^- = 0,010 \text{ L} \times 0,3 \text{ mol L}^{-1} = 3 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

La reacción entre los iones H^+ y OH^- es 1: 1, por lo tanto si hay más moles de ion H^+ que de OH^- quedará un excedente de iones H^+ y la solución será ácida:



Estos moles están contenidos en un volumen total de $25 + 10 = 35$ mL, luego la concentración molar es:

$$M = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,035 \text{ L}} = 0,057 \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log 0,057 = 1,24$$

33. Calcular el pH de la solución obtenida al mezclar 100 mL de ácido nitroso, HNO_2 , 0,2 M con : (a) 60 mL de NaOH 0,2 M; (b) 100 mL de NaOH 0,2; (c) 140 mL de NaOH 0,2 M. $K_a HNO_2 = 4,6 \times 10^{-4}$.

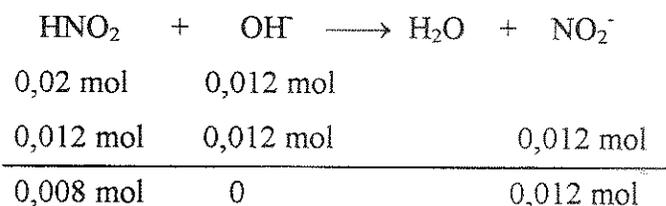
Solución

(a) 100 mL de HNO_2 0,2 M + 60 mL de NaOH 0,2 M

En primer lugar, se tiene que tener presente que se trata de una reacción de neutralización, en la cual se puede apreciar que hay un excedente de ácido nitroso:

$$\text{moles } HNO_2 = V \times M = 0,100 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ moles}$$

$$\text{moles NaOH} = V \times M = 0,060 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,012 \text{ moles}$$



Al mezclar ambas soluciones, se produce una neutralización parcial del ácido nitroso, con lo cual esta concentración disminuye, al mismo tiempo que se forman iones nitrito en la solución.

Las concentraciones de cada una de estas especies deberá calcularse tomando como base el volumen de mezcla obtenido: 100 mL + 60 mL = 160 mL.

$$[\text{HNO}_2] = \frac{0,008 \text{ mol}}{0,160 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{0,012 \text{ mol}}{0,160 \text{ L}} = 0,075 \text{ M}$$

Para determinar la concentración de iones H^+ en la solución se plantea la ecuación de disociación del ácido débil:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$4,6 \times 10^{-4} = \frac{X(0,075 + X)}{(0,05 - X)}$$

Como primera aproximación, se despreciarán ambas X, quedando entonces:

$$X = \frac{(4,6 \times 10^{-4}) \times 0,05}{0,075}$$

$$X = 3,0 \times 10^{-4}$$

El valor de X obtenido es tan pequeño (apenas un 0,6 % de la concentración del ácido) que confirma que esta aproximación es correcta.

La concentración de ion H^+ entonces es $3,0 \times 10^{-4}$ M y el pH será:

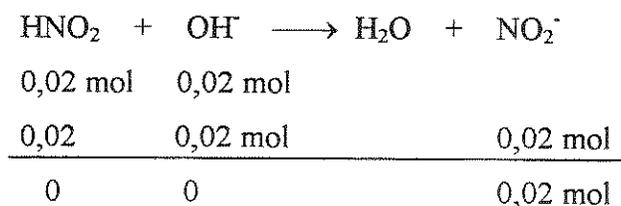
$$\text{pH} = -\log(3,0 \times 10^{-4}) = 3,5$$

(b) 100 mL de HNO_2 0,2 M + 100 mL de NaOH 0,2 M.

Ambas soluciones son de igual concentración y se mezclan volúmenes iguales, por lo tanto el número de moles de ácido y base serán iguales:

$$\text{moles HNO}_2 = V \times M = 0,100 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ moles}$$

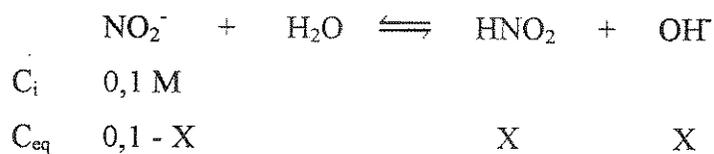
$$\text{moles NaOH} = V \times M = 0,100 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ moles}$$



La concentración de los iones nitrito en la solución se calcula dividiendo los moles por el volumen total (200 mL):

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,200 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

El ácido y la base se consumen totalmente y sólo quedan iones NO_2^- , que corresponde a la base conjugada del ácido nitroso y por lo tanto se hidroliza en solución acuosa liberando iones OH^- :



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

$$K_h = \frac{1 \times 10^{-14}}{4,6 \times 10^{-4}} = \frac{X^2}{0,1 - X}$$

$$X = 1,47 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,47 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5,83$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,83 = 8,17$$

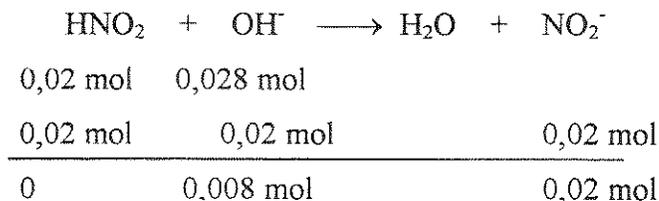
(c) 100 mL de HNO_2 0,2 M + 140 mL de NaOH 0,2 M

Se puede observar fácilmente que ahora la mezcla contiene un exceso de iones OH^- con respecto al ácido presente:

$$\text{moles HNO}_2 = V \times M = 0,100 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ moles}$$

$$\text{moles NaOH} = V \times M = 0,140 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,028 \text{ moles}$$

Al mezclar estas dos soluciones se neutralizará totalmente el ácido presente y aún quedará un excedente de iones hidroxilo:



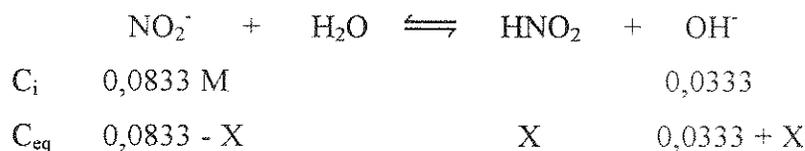
Nuevamente tenemos que utilizar la ecuación de hidrólisis del ion nitrito, pero ahora se debe tener presente que hay una concentración inicial de iones OH^- procedentes del NaOH original.

La cantidad de nitrito formada es la misma, pero referida a un volumen diferente (240 mL), por lo tanto la concentración queda:

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,240 \text{ L}} = 0,083\bar{3} \text{ M}$$

La concentración de iones hidroxilo será:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,008 \text{ mol}}{0,240 \text{ L}} = 0,033\bar{3} \text{ M}$$



$$K_h = 2,2 \times 10^{-11} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

$$2,2 \times 10^{-11} = \frac{X(0,0333 + X)}{(0,0833 - X)}$$

Despreciando las X del denominador y numerador se obtiene:

$$X = 5,43 \times 10^{-11}$$

La concentración de iones hidroxilo en el equilibrio corresponde a:

$$[\text{OH}^-] = 0,0333 + X$$

Como X es tan pequeño,

$$[\text{OH}^-] = 0,0333 \text{ M}$$

De hecho, una vez decidido que se despreciará X ya no era necesario proseguir con los cálculos, ya que la concentración de iones hidroxilo en el equilibrio será igual al excedente de iones OH^- proveniente del NaOH original.

$$\text{pOH} = -\log(0,0333) = 1,48$$

$$\text{pH} = 14 - 1,48 = 12,52$$

34. Para neutralizar hasta el punto de equivalencia 50 mL de ácido acético se han necesitado 75 mL de NaOH 0,250 M. Calcular: (a) la concentración del ácido acético; (b) la concentración de ion acetato en el punto de equivalencia; (c) el pH de la solución en el punto de equivalencia.

Solución

(a) En el punto de equivalencia se cumple que:

$$V_A \times N_A = V_B \times N_B$$

donde los subíndices A y B representan las sustancias ácida y básica.

Si se conoce el volumen y la concentración de la base y el volumen de ácido, se reemplaza en la ecuación anterior para determinar la Normalidad del ácido.

Previamente es necesario expresar la concentración del NaOH en Normalidad. Como esta sustancia tiene un sólo grupo OH^- , el peso equivalente (PE) resulta igual al peso molecular (PM) y por lo tanto:

$$\text{NaOH } 0,250 \text{ M} = \text{NaOH } 0,250 \text{ N}$$

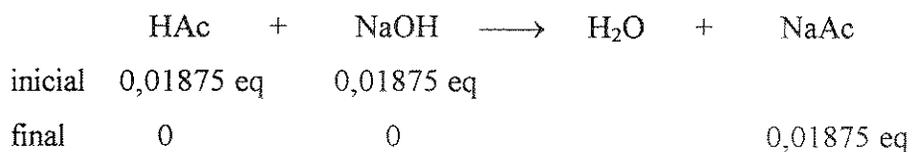
Reemplazando:

$$\begin{aligned} V_A \times N_A &= V_B \times N_B \\ 50 \text{ mL} \times N_A &= 75 \text{ mL} \times 0,250 \text{ N} \end{aligned}$$

$$N_A = 0,375$$

- (b) En el punto de equivalencia se tiene una mezcla de 50 mL de HAc 0,375 N y 75 mL de NaOH 0,250 N, por lo tanto el volumen total de solución es 125 mL y existen 0,01875 eq de ácido y base.

Planteando la reacción de neutralización:

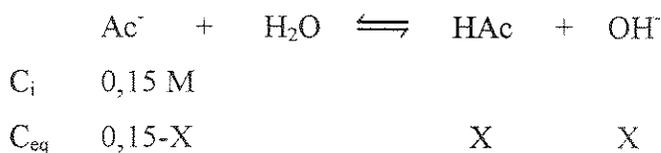


Para determinar la concentración de ion acetato:

$$N = \frac{\text{eq}}{V(L)} = \frac{0,01875 \text{ eq}}{0,125 \text{ L}} = 0,15$$

La concentración de ion acetato es 0,15 N = 0,15 M, ya que tiene carga -1.

- (c) Para determinar el pH se debe considerar la hidrólisis del ion acetato:



La constante de hidrólisis, K_h , se determina a partir de $K_w = 1 \times 10^{-14}$ y K_a del HAc que es $1,8 \times 10^{-5}$:

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

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0,15 - X}$$

Se desprecia X del denominador por ser K_h tan pequeño y se obtiene:

$$X = 9,1 \times 10^{-6}$$

valor que corresponde a la concentración de iones OH⁻:

$$[\text{OH}^-] = 9,1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(9,1 \times 10^{-6})$$

$$\text{pOH} = 5,0$$

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

$$\text{pH} = 14 - 5,0 = 9,0$$

Problemas para Resolver

- 3.1. Identifique los pares ácido-base conjugados en cada una de las siguientes reacciones:
- (a) $\text{HClO} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{ClO}^-$
 - (b) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
 - (c) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$
- 3.2. Escriba las fórmulas de los ácidos conjugados de las siguientes bases: (a) HCO_3^- ; (b) HPO_4^{2-} ; (c) HSO_4^- ; (d) SO_3^{2-}
- 3.3. Escriba las fórmulas de las bases conjugadas de los siguientes ácidos: (a) HIO_4 ; (b) CH_2ClCOOH ; (c) HSO_4^- ; (d) H_2O
- 3.4. Una disolución tiene $\text{pH} = 8,82$. Calcular: (a) la concentración de iones hidrógeno; (b) la concentración de iones hidroxilo; (c) el pOH .
- 3.5. Una disolución tiene $\text{pOH} = 4,87$. Calcular: (a) la concentración de iones hidrógeno, (b) la concentración de iones hidroxilo.
- 3.6. Calcular el pH de una solución cuya concentración de iones hidroxilo vale $3,0 \times 10^{-3}$ M.
- 3.7. Calcule los gramos de hidróxido de potasio necesarios para preparar 250 mL de una disolución acuosa cuyo pH sea 10.
- 3.8. Sabiendo que una disolución tiene una $[\text{H}^+] = 2,50 \times 10^{-10}$ M, calcular: (a) pH ; (b) pOH ; (c) $[\text{OH}^-]$.
- 3.9. Calcular la concentración de H^+ , OH^- , pH y pOH de las siguientes disoluciones:
- (a) 20 mL de HNO_3 0,2 M;
 - (b) disolución obtenida al mezclar 100 mL de HNO_3 0,2 M con 900 mL de agua pura;
 - (c) una solución obtenida al mezclar 50 mL de HCl 0,2 M con 70 mL de HNO_3 0,2 M;
 - (d) una disolución obtenida mezclando 50 mL de solución de HCl 0,2 M con 49 mL de NaOH 0,2 M.
- 3.10. Hallar el pOH y el pH de una disolución 0,24 M de KOH .

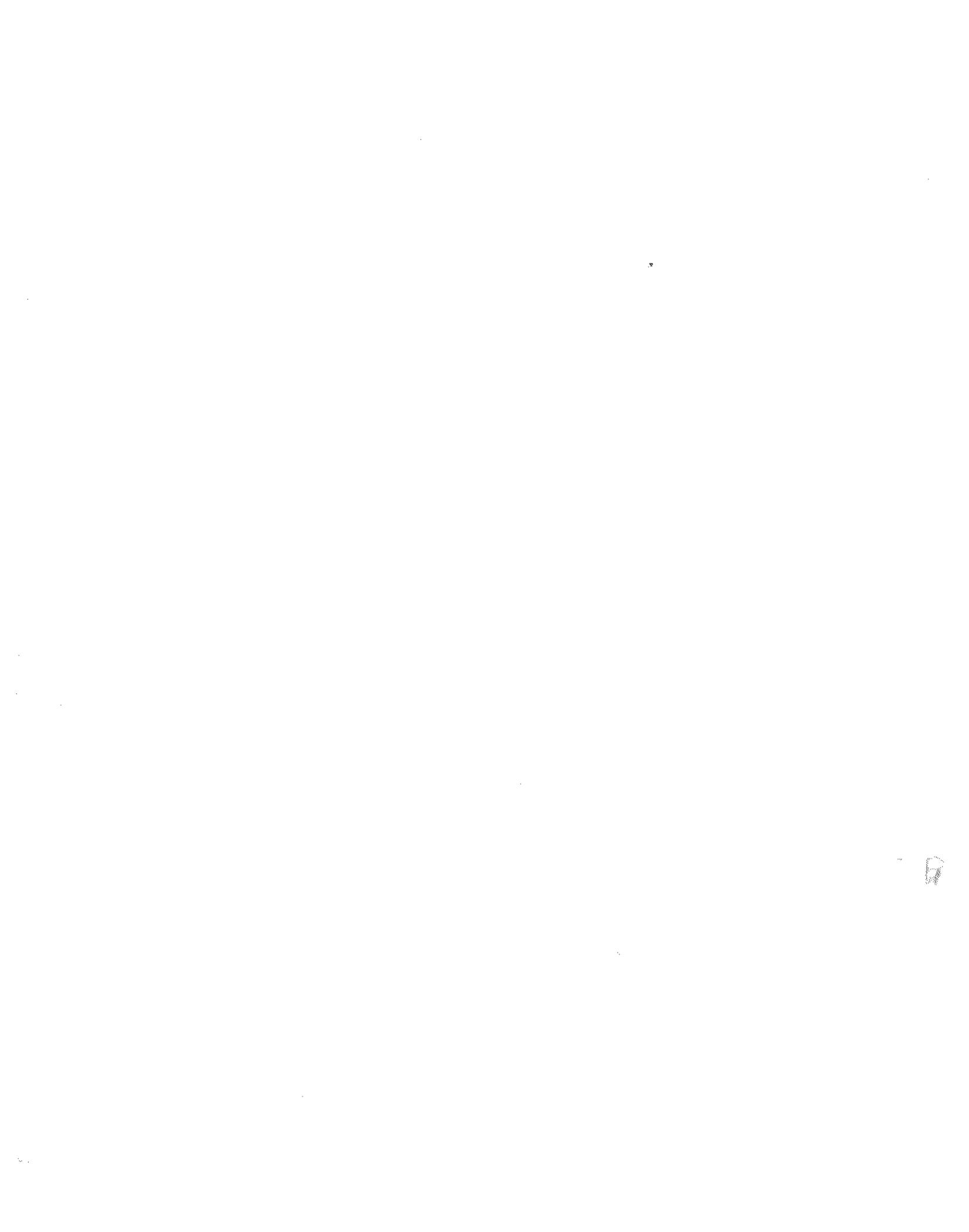
- 3.11. Calcular la concentración de ion hidroxilo en una solución 0,010 M de HCl.
- 3.12. Calcular el pH de las siguientes soluciones: (a) HCl $3,5 \times 10^{-4}$ M; (b) NaOH 0,4 M (ionizado en un 92 %); (c) Ba(OH)₂ 0,100 M (100% ionizado).
- 3.13. Calcule el pH de una solución 0,010 M de KOH a 30°C. Asuma ionización completa. $pK_w = 13,83$ a 30°C.
- 3.14. Se prepara una disolución disolviendo 0,3 g de Ca(OH)₂, que es un electrolito fuerte, en agua hasta completar 1 litro. Calcule el pH de la solución.
- 3.15. Para los siguientes ácidos indique: (a) cuales son las bases conjugadas; (b) escriba los equilibrios de disociación acuosa de dichas bases; (c) calcule el valor de K_b . Datos : HCN ($K_a = 4,93 \times 10^{-10}$); HClO₂ ($K_a = 1,1 \times 10^{-2}$); (c) HNO₂ ($K_a = 5,1 \times 10^{-4}$); HSO₃⁻ ($K_a = 6,2 \times 10^{-8}$).
- 3.16. Calcular el pH y el pOH de las siguientes disoluciones: (a) ácido acético 0,10 M ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$); (b) NH₃ 0,05 M ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$).
- 3.17. ¿Qué concentración debe tener una solución de amoníaco para que su pH sea 10,35? $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 3.18. Calcule el porcentaje de ácido disociado en una disolución 0,1 M de HAc. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 3.19. El ácido fórmico está disociado en un 3,2 % en una disolución 0,20 M. Determinar: (a) K_a a esa temperatura; (b) el porcentaje de disociación en una disolución 0,10 M.
- 3.20. ¿Cuál es la concentración inicial de ácido benzoico y el pH de una disolución en la que el ácido está ionizado en un 2 % . $K_a = 6,6 \times 10^{-5}$.
- 3.21. Calcular la concentración de HAc de un vinagre cuyo pH es 2,75 (se supone que este vinagre contiene sólo HAc) $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 3.22. Calcular el pH de una solución obtenida al disolver 20 L de NH₃, medidos a 10°C y 2 atm de presión, en agua suficiente para completar 4,5 L de disolución. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 3.23. Un ácido débil, HX, está disociado en un 0,2% en disolución acuosa 0,5 M. Determine su porcentaje de disociación en una disolución 0,01 M a la misma temperatura?
- 3.24. Una solución 2,0 M de piperidina, C₅H₁₀NH se encuentra en equilibrio con C₅H₁₀NH₂⁺ y OH⁻, como lo muestra la ecuación: C₅H₁₀NH_(ac) + H₂O \rightleftharpoons C₅H₁₀NH₂⁺_(ac) + OH_(ac)⁻. En el equilibrio se encuentra que el 1,4 % de la C₅H₁₀NH está en la forma ionizada. Calcule la constante K_b para la piperidina. y el pH de la disolución.

- 3.25. La base aromática piridina, C_5H_5N , tiene una constante de equilibrio $K_b = 1,7 \times 10^{-9}$ para la reacción: $C_5H_5N_{(ac)} + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$. Determine: (a) la concentración de iones hidroxilo en una solución 0,30 M de piridina; (b) el pH de esta solución.
- 3.26. Se tiene una disolución de ácido cianhídrico 0,020 M. Calcular: (a) la concentración de ion cianuro; (b) el porcentaje de ácido no ionizado. $K_a = 4 \times 10^{-10}$.
- 3.27. ¿Qué concentración de metilamina, CH_3NH_2 , será necesaria para obtener una solución de $pH = 11$, si la constante de ionización de la metilamina es 5×10^{-4} ?
- 3.28. Una disolución 2×10^{-3} M de HNO_3 contiene 0,5 moles de ácido acético por litro. Calcular: (a) el pH de la disolución; (b) el grado de disociación del ácido. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 3.29. Una solución de ácido clorhídrico contiene 0,02 moles por litro de ácido. Calcular: (a) el pH de la solución; (b) el pH después de añadir 0,030 moles de acetato de sodio a 1 L de la disolución.
- 3.30. Calcular la concentración de ion amonio que hay en 1 litro de disolución 0,2 M de NaOH a la que se ha añadido 0,1 mol de NH_3 . Suponga que el volumen de la disolución permanece constante. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 3.31. Una disolución contiene 0,1 mol por litro de ácido acético y 0,05 mol por litro de ácido clorhídrico. Determinar: (a) la concentración de ion acetato; (b) la concentración de ácido sin ionizar; (c) el pH de la disolución; (d) el grado de ionización del ácido acético.
- 3.32. Se tiene una disolución que es 0,1 M en NH_3 y 0,1 M en anilina ($C_6H_5NH_2$). Determinar: (a) pH de la disolución; (b) el porcentaje de disociación de ambas bases; $K_b NH_3 = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_b C_6H_5NH_2 = 4,6 \times 10^{-10}$.
- 3.33. Calcular el pH de una disolución 0,1 M en HAc y 0,1 M en ácido propanoico. K_a (acético) = $1,8 \times 10^{-5}$; K_a (propanoico) = $1,5 \times 10^{-5}$.
- 3.34. Se mezclan 6,25 mL de una disolución de un ácido de $pH = 1$ cuyo grado de ionización es 0,1, con 62,5 mL de una disolución del mismo ácido de $pH = 2$ y grado de ionización 0,5. A esta mezcla se le añaden 681,25 mL de agua. Determine el pH de la solución resultante.
- 3.35. Hallar el pH de una disolución 0,2 M de cianato de sodio. K_a de HCNO = $2,2 \times 10^{-4}$.
- 3.36. Determine el pH de una disolución 0,2 M de Na_2SO_3 . $K_{a1} = 1,2 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$, para la primera y segunda disociación del ácido diprótico.

- 3.37. Para valorar una muestra de 25 mL de ácido sulfúrico se han utilizado 42 mL de NaOH 0,28 N. Calcular: (a) la normalidad del ácido; (b) cuantos gramos de ácido sulfúrico hay en los 25 mL de muestra.
- 3.38. Determinar el peso equivalente del ácido benzoico si para valorar 0,915 g de éste se necesitan 75 mL de NaOH 0,1 N (122)
- 3.39. La fenolftaleína es incolora en medio ácido; empieza a cambiar de color a $\text{pH} = 8$ y a $\text{pH} = 9,8$ es completamente púrpura. Determinar si la fenolftaleína se volverá roja en una disolución obtenida al mezclar 1 mL de NH_3 0,1 N y 0,1 g de NH_4Cl y diluir hasta 25 mL.
- 3.40. Se valoran 50 mL de ácido acético 0,1 N con solución de NaOH 0,1 N. Calcular el pH cuando se ha añadido 0, 25, 49, 50 y 51 mL de NaOH.
- 3.41. Calcula el pH del punto de equivalencia cuando se neutralizan con HCl 0,4 M las siguientes bases: (a) amoníaco 0,4 M, $K_b = 1,77 \times 10^{-5}$; (b) hidróxido potásico 0,4 M; (c) anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,4 M, $K_b = 4,27 \times 10^{-10}$.
- 3.42. Para valorar una muestra de 25 mL de ácido fórmico, HCOOH se han utilizado 30 mL de NaOH 0,5 N. Determine: (a) el pH en el punto de equivalencia; (b) el indicador apropiado para detección del punto final ($K_a \text{HCOOH} = 1,8 \times 10^{-4}$).
- 3.43. Se procede a la valoración de ácido fuerte con una base fuerte. (a) Calcular la variación de pH de 25 mL de una solución de HCl 0,10 M al ir añadiendo 50 mL de NaOH 0,10 M en porciones de 5 mL. Se supone que los volúmenes son aditivos; (b) representar la curva de valoración correspondiente al proceso descrito, colocando en ordenadas los valores de pH y en abscisas, el volumen de base añadida.
- 3.44. Se diluye 1,00 mL de una solución de HCl de concentración desconocida con agua hasta un volumen de 500 mL. De la disolución resultante se separan 30,0 mL y se valoran con 20,0 mL de NaOH 0,03 N. Calcular la normalidad del ácido concentrado.
- 3.45. Se tienen 25,0 mL de HAc 0,100 M a los que se añaden 10,0, 15,0 y 20,0 mL de NaOH 0,100 M. Determine el pH de la solución después de cada adición, suponiendo que los volúmenes son aditivos. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 3.46. Calcular el pH de una disolución tampón que se prepara mezclando volúmenes iguales de NaHSO_4 0,150 M y Na_2SO_4 0,150 M. $K_{a2} = 1,26 \times 10^{-2}$.
- 3.47. Una solución acuosa de HAc y NaAc tiene $\text{pH} = 5,75$. Determine la razón $[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$ en esta solución. $\text{p}K_a = 4,75$.
- 3.48. Se tiene 1 litro de disolución de ácido acético 0,2 M que contiene además, 0,5 moles de acetato de sodio. Calcular : (a) su pH; (b) el pH si se añaden 10 milimoles de NaOH; (c) el pH si los 10 milimoles añadidos fueran de HCl. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

- 3.49. Se tiene un litro de disolución 0,3 M de NH_3 que contiene, además, 0,3 mol de cloruro amónico. Calcular : (a) su pH; (b) su pH si se añaden 10 milimoles de HCl; (c) su pH si los 10 milimoles añadidos fueran de NaOH. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 3.50. Se prepara una disolución disolviendo 0,100 mol de H_3PO_4 y 0,200 mol de NaH_2PO_4 en agua suficiente para hacer 1,00 L de disolución. Dado que las constantes de ionización del ácido fosfórico son: $K_{a1} = 7,5 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ y $K_{a3} = 1 \times 10^{-12}$, calcular las concentraciones de todas las especies en esta solución.
- 3.51. Calcular la variación de pH que se producirá si se añaden 30,0 mL de HCl 0,100 M sobre 0,125 L de una disolución 0,225 M en HAc y 0,225 M en NaAc, suponiendo que los volúmenes son aditivos. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$. Calcule, para comparar, la variación de pH que se produce cuando se agregan 30,0 mL de HCl 0,100 M sobre 0,125 L de agua pura.
- 3.52. Calcular la variación de pH que se produce al añadir 20,0 mL de HCl 0,100 M sobre 80,0 mL de una disolución amortiguadora 0,169 M en NH_3 y 0,183 M en NH_4Cl , suponiendo que los volúmenes son aditivos. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$. Determine además la variación de pH si se añaden 20,0 mL de NaOH 0,100 M en vez de HCl
- 3.53. ¿Cuántos gramos de iones acetato (59 g/mol iones) hay que disolver en un litro de ácido acético 0,10 M para rebajar 100 veces la concentración de iones hidrógeno?
 $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 3.54. Se desea preparar 200 mL de una disolución reguladora que tenga pH = 5,1. Para ello se dispone de soluciones 0,1 M de HAc y de NaAc. Determine que volumen de cada una deben mezclarse. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 3.55. Se prepara 1 litro de una disolución reguladora que contiene 2 moles de un ácido débil, HA, de $K_a = 2,3 \times 10^{-6}$ y 0,1 moles de su sal sódica. Calcular: (a) el pH de la disolución; (b) que cantidad de la sal se debe añadir a esta solución para que el pH aumente una unidad.
- 3.56. Calcular la concentración de ion sulfuro en una disolución 0,08 M de H_2S que contiene suficiente HCl para tener un pH = 3,5. $K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 1,3 \times 10^{-13}$.
- 3.57. Las constantes de disociación del H_2Te son: $K_{a1} = 2,3 \times 10^{-3}$ y $K_{a2} = 1 \times 10^{-11}$. Determine el pH de una solución 0,192 M de H_2Te .
- 3.58. Calcular el pH de una disolución 0,1 M de ácido carbónico. Los valores de las constantes de acidez son: $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5,7 \times 10^{-11}$.
- 3.59. Sabiendo que para el H_2SO_4 la primera disociación es total y que K_{a2} es 0,0126, determine el pH de una disolución 0,25 M.

- 3.60. Calcular las concentraciones de todas las especies presentes en una disolución 1 M de H_3PO_4 , así como el pH. ($K_{a1} = 7,5 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 3,6 \times 10^{-13}$)
- 3.61. El ácido fosforoso, H_3PO_3 es diprótico y tiene $K_{a1} = 0,016$ y $K_{a2} = 7 \times 10^{-7}$. ¿Qué molaridad deberá tener una disolución de H_3PO_3 para que tenga $\text{pH} = 2,15$?
- 3.62. En una disolución de ácido arsénico se encuentran presentes en equilibrio las siguientes concentraciones: $\text{H}_3\text{AsO}_4 = 0,19 \text{ M}$; $\text{H}_2\text{AsO}_4^- = 6,95 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\text{HAsO}_4^{2-} = 5,6 \times 10^{-8} \text{ M}$; $\text{AsO}_4^{3-} = 2 \times 10^{-13} \text{ M}$; $\text{H}^+ = 0,00695 \text{ M}$. Calcular las constantes sucesivas de disociación: K_{a1} , K_{a2} y K_{a3} .



Compuestos poco Solubles

Capítulo 4

La disolución y la precipitación de compuestos son fenómenos que se presentan corrientemente en la naturaleza. Por ejemplo la preparación de muchos productos químicos industriales, como el Na_2CO_3 , está basada en reacciones de precipitación. Por otro lado, la disolución del esmalte de los dientes, que está formado principalmente por hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), por medio de soluciones ácidas es la causante del deterioro de los dientes.

Existen reglas generales que permiten predecir la solubilidad de los compuestos iónicos en el agua. Aunque estas reglas son muy útiles no permiten hacer predicciones cuantitativas acerca de cuanto de estos compuestos iónicos será posible disolver en una cantidad dada de agua. Estas reglas generales se muestran en la Tabla 4.1

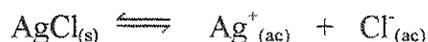
Tabla 4.1. Reglas de solubilidad para compuestos iónicos a 25°C

Compuestos Solubles	Excepciones
Compuestos que contienen iones de los metales alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y el ion amonio (NH_4^+)	
Compuestos que contengan los aniones nitrato (NO_3^-), bicarbonato (HCO_3^-) y clorato (ClO_3^-)	
Compuestos que contengan iones haluros (Cl^- , Br^- , I^-)	Haluros de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos que contengan ion sulfato (SO_4^{2-})	Sulfatos de Ag^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos que contengan ion acetato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$)	
Compuestos Insolubles	Excepciones
Compuestos que contengan los aniones carbonato (CO_3^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), cromatos (CrO_4^{2-}), sulfuro (S^{2-})	Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y ion amonio
Compuestos que contengan ion hidróxido (OH^-)	Compuestos que contengan iones de los metales alcalinos y el ion Ba^{2+}

Para desarrollar una aproximación cuantitativa a la predicción de la solubilidad en agua se aplicarán los conceptos de equilibrio ya conocidos. A menos que se exprese de otra manera, en la siguiente discusión el solvente es agua y la temperatura 25°C.

4.1. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Considere una solución saturada de cloruro de plata que está en contacto con cloruro de plata sólido. El equilibrio de la solubilidad puede expresarse como:

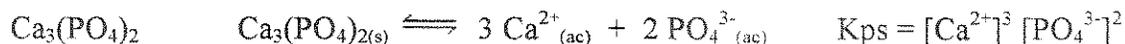
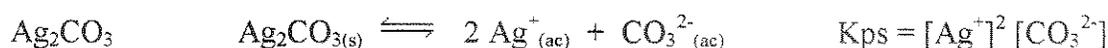
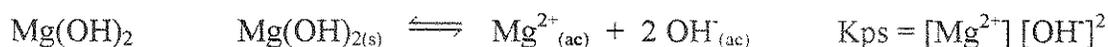


Debido a que las sales como el AgCl se consideran electrolitos fuertes, todo el cloruro de plata que se disuelve en el agua se asume que se disocia completamente para formar iones Ag^+ y Cl^- . Además se sabe que en un equilibrio heterogéneo la concentración del sólido es constante, así se puede escribir la expresión de equilibrio para la disolución del AgCl:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

donde K_{ps} representa la llamada constante del producto de solubilidad, o simplemente el producto de solubilidad. En general, el **producto de solubilidad** de un compuesto es el *producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico*.

Como el cloruro de plata contiene sólo un ion Ag^+ y un ion Cl^- , su expresión del producto de solubilidad es particularmente simple de escribir. Los siguientes casos son un poco más complejos:



En el Apéndice C se muestran los productos de solubilidad de los compuestos de baja solubilidad más comunes. El valor del K_{ps} indica la solubilidad de un compuesto iónico. Mientras más pequeño sea su valor, menor es la solubilidad del compuesto en agua. Sin embargo, al usar los valores de K_{ps} para comparar solubilidades, se deben escoger compuestos que tienen fórmulas similares, tales como AgCl y ZnS ó BaF_2 y Ag_2CO_3 .

4.2. SOLUBILIDAD Y SOLUBILIDAD MOLAR

Hay dos maneras de expresar la solubilidad de una sustancia: **solubilidad molar**, que representa *el número de moles de soluto en un litro de solución saturada a una*

temperatura determinada y **solubilidad** que se define como *los gramos de soluto en un litro de disolución saturada a una temperatura determinada* (usualmente 25°C).

Por **disolución saturada** se entiende aquella que se encuentra en equilibrio con un exceso de soluto.

4.3. PREDICCIÓN DE REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

A partir de las reglas de solubilidad (Tabla 4.1) y las constantes del producto de solubilidad (Apéndice C) se puede predecir si se formará precipitado al mezclar dos soluciones, o al agregar un compuesto soluble a una solución.

Por ejemplo, supóngase que se mezcla una solución de AgNO_3 con una solución de NaI . De acuerdo a las reglas de solubilidad, podría precipitar el AgI . Para predecir si habrá precipitación se reemplazan las concentraciones de ion Ag^+ y ion I^- calculadas en la expresión de equilibrio del AgI y se determina el *producto iónico* (P.I.), que en este caso será:

$$\text{P.I.} = [\text{Ag}^+_{(\text{ac})}] [\text{I}^-_{(\text{ac})}]$$

El valor obtenido para el P.I. se compara entonces con el producto de solubilidad:

- » Si el $\text{P.I.} = K_{\text{ps}}$, la concentración de los iones se encuentra en el máximo permitido, lo cual significa que la disolución está saturada. No hay precipitación.
- » Si el $\text{P.I.} > K_{\text{ps}}$, la concentración de los iones excede la cantidad que puede estar en solución y entonces se producirá precipitación de AgI .
- » Si el $\text{P.I.} < K_{\text{ps}}$, significa que la concentración de los iones está por debajo del valor permitido por la solubilidad y por lo tanto no se producirá precipitación.

4.4. SEPARACIÓN DE IONES POR PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

En el análisis químico, la precipitación de compuestos insolubles constituye uno de los procedimientos más utilizados. Ocurre que a veces se necesita precipitar uno de los iones que están en disolución sin que precipiten otros que están con él.

Por ejemplo si se tiene una mezcla de iones K^+ y iones Ba^{2+} se pueden separar agregando solución de iones sulfato. Precipitará BaSO_4 , quedando los iones K^+ en la solución, ya que el sulfato de potasio es soluble.

Aún cuando ambos iones formen productos insolubles, es posible lograr algún grado de separación escogiendo el agente precipitante adecuado. Esta técnica se denomina **precipitación fraccionada** y se basa en el hecho de que al agregar el agente precipitante precipitará primero el compuesto cuyo K_{ps} sea menor. A medida que aumenta la concentración del agente precipitante en la solución, aumenta la fracción que precipita del primer ion, hasta que la concentración del agente precipitante llega a un valor tal que se alcanza el K_{ps} del segundo compuesto y entonces comenzará a precipitar el segundo ion.

El éxito de esta separación depende de los valores relativos de los K_{ps} , de modo que alcance a precipitar completamente el primer ion antes de que comience a precipitar el segundo

Si se desea separar los iones SO_4^{2-} de los iones fosfato PO_4^{3-} de una disolución de manera fraccionada para su posterior análisis, se utilizará esta técnica, usando iones Ca^{2+} como agente precipitante, ya que las respectivas sales de calcio tienen constantes del producto de solubilidad muy diferentes:

$$K_{ps} \text{ CaSO}_4 = 2,5 \times 10^{-5} \quad K_{ps} \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 1,3 \times 10^{-32}$$

4.5. FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD

- **Efecto del ion común**

De la definición de producto de solubilidad se deduce que al aumentar la concentración de uno de los iones que forman el precipitado, la concentración del otro debe disminuir, de modo que K_{ps} permanezca constante a una determinada temperatura. Este fenómeno es conocido como **efecto del ion común**.

Dicho efecto es de gran utilidad en análisis químico y se considera útil para reducir la solubilidad de muchos precipitados, o para precipitar completamente a un ion, usando un exceso de agente precipitante.

Ejemplo: La solubilidad de AgCl en agua pura es

$$s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1 \times 10^{-10}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Si se añade KCl de modo que la concentración de Cl^- sea 10^{-3} M , la solubilidad ahora será:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$1 \times 10^{-10} = [s] [10^{-3} + s]$$

$$s = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

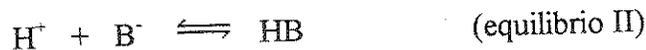
Se puede observar que la concentración de iones Ag^+ ha disminuido 100 veces tras añadir un ion común, que en este caso ha sido el ion Cl^- .

- **Formación de un ácido o una base débil**

Si consideramos una sal poco soluble, AB, de un ácido débil HB, tenemos:



la presencia de iones H^+ en el sistema determinará que se produzca el equilibrio:



con lo cual, si K_a del ácido HB es pequeña, el ion B^- va desapareciendo del sistema y la sal precipitada AB se va disolviendo poco a poco, al tener que desplazarse el equilibrio (I) hacia la derecha para compensar la pérdida de iones B^- de la solución.

Este mecanismo se produce también por formación de bases débiles, como por ejemplo la presencia de iones NH_4^+ provoca la disolución del $Mg(OH)_2$, debido a la formación de NH_3 .

- **Formación de un complejo estable.**

Este método es bastante utilizado para disolver precipitados que son muy insolubles.

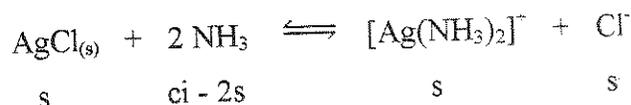
Ejemplo: Para disolver un precipitado de AgCl, basta con añadir un poco de amoníaco a la disolución. Tenemos que:



Al añadir NH_3 forma con el ion Ag^+ un complejo de coordinación $[Ag(NH_3)_2]^+$ de acuerdo con la ecuación siguiente:



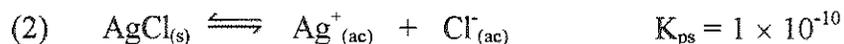
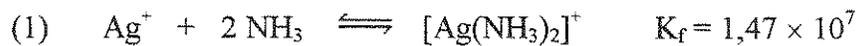
La constante de formación o estabilidad de este complejo es $K_f = 1,47 \times 10^7$. A menudo se utiliza la constante de inestabilidad o de disociación de un ion complejo, que se define: $K_i = 1/K_f$. El proceso de disolución del AgCl sólido en solución de NH_3 queda representado por la ecuación:



La expresión de equilibrio de este proceso resulta:

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}$$

El valor de esta constante de equilibrio debe obtenerse de una adecuada combinación de las expresiones de equilibrio conocidas:



Sumando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene la ecuación buscada y por lo tanto, la constante de equilibrio resulta igual al producto de las constantes respectivas:

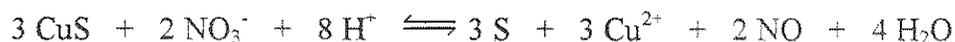
$$K = K_f \times K_{ps}$$

$$K = (1,47 \times 10^7) \times (1 \times 10^{-10}) = 1,47 \times 10^{-3}$$

• Procesos redox

El efecto de los sistemas redox en la solubilidad de los precipitados se debe a que algunos de los iones que forman parte de estos precipitados pueden experimentar una oxidación o reducción, con lo que su concentración en la disolución disminuirá, desplazándose el equilibrio de solubilidad, produciéndose la disolución del precipitado.

Ejemplo: El sulfuro de cobre se disuelve en HNO_3 diluido y no lo hace en HCl concentrado, porque con el ácido nítrico tiene lugar un proceso de oxidación, según la reacción:

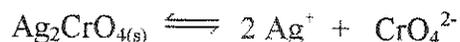


Problemas Resueltos

1. Si se tiene una solución en equilibrio con Ag_2CrO_4 sólido, en la que hay $[\text{Ag}^+] = 4,4 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,100 \text{ M}$. ¿Cuál es el producto de solubilidad del cromato de plata?

Solución

La ecuación de disolución del Ag_2CrO_4 sólido es:



La expresión de equilibrio es:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Como las concentraciones dadas para los iones representan concentraciones de equilibrio, entonces se reemplazan directamente en la expresión de equilibrio:

$$K_{ps} = (4,4 \times 10^{-6})^2 (0,100)$$

$$K_{ps} = 1,9 \times 10^{-12}$$

Cabe hacer notar que, el producto de las concentraciones iónicas es constante y por lo tanto en el equilibrio, las concentraciones de los iones no tiene por qué estar en relación estequiométrica. Si uno de los iones tiene una concentración alta, la del otro ion deberá ser proporcionalmente más baja, para que el producto sea igual al K_{ps} .

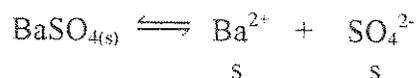
2. La solubilidad del BaSO_4 es $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. Calcular el K_{ps} del BaSO_4 .

Solución:

En la solución saturada se establece el equilibrio:



Al analizar la estequiometría de la reacción se observa que por cada mol de sulfato de bario disuelto se forma 1 mol de iones Ba^{2+} y 1 mol de iones SO_4^{2-} , por lo tanto si designamos como s los moles por litro de BaSO_4 que se disuelven, entonces las concentraciones de ambos iones será también s :



pero $s = 3,9 \times 10^{-5}$ mol/L, entonces reemplazando este valor en la expresión de equilibrio, se tiene:

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = s^2$$

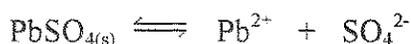
$$K_{ps} = (3,9 \times 10^{-5})^2$$

$$K_{ps} = 1,5 \times 10^{-9}$$

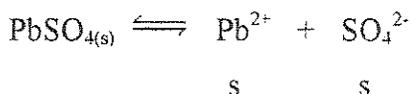
3. La solubilidad del sulfato de plomo(II), PbSO_4 es 0,038 gramos por litro. Calcular el producto de solubilidad del PbSO_4 .

Solución:

La ecuación de disolución del PbSO_4 es:



La estequiometría de la reacción nos indica que por cada mol de PbSO_4 que se disuelva, se formará 1 mol de iones Pb^{2+} y 1 mol de iones SO_4^{2-} , por lo tanto si se asume como s la cantidad de moles de PbSO_4 que se disuelven en un litro de disolución, se tendrá:



El equilibrio del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

El problema indica la solubilidad de esta sal, pero expresada en gramos por litro, entonces previamente se deberá expresar esta cantidad en moles por litro. Para esto se requiere conocer el peso molecular de la sal:

$$\text{Pesos atómicos} = \text{Pb} = 207,2 \text{ uma}; \text{S} = 32 \text{ uma}; \text{O} = 16 \text{ uma}$$

$$\text{Peso Molecular} = [207,2 + 32 + (16 \times 4)] = 303,2 \text{ g/mol}$$

Utilizando el peso molecular se calcula cuantos moles son los 0,038 g de PbSO_4 .
Aplicando:

$$n = \frac{\text{masa (g)}}{\text{P.M. (g/mol)}}$$

$$n = \frac{0,038 \text{ g}}{303,2 \text{ g/mol}} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Entonces la solubilidad molar es $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Reemplazando este valor en la expresión de equilibrio para el K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = s^2 = (1,25 \times 10^{-4})^2 = 1,6 \times 10^{-8}$$

4. El bromuro mercurioso Hg_2Br_2 se disocia en Hg_2^{2+} y 2 Br^- . Su solubilidad es de $0,039 \text{ mg/L}$. Calcular su producto de solubilidad. P.A : $\text{Hg} = 200,6 \text{ uma}$; $\text{Br} = 79,9 \text{ uma}$.

Solución:

Primero se expresará la solubilidad en moles por litro:

$$\frac{0,039 \text{ mg}}{1.000 \text{ mg/g}} = 3,9 \times 10^{-5} \text{ g}$$

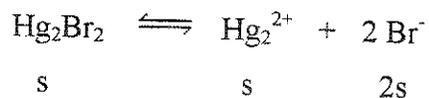
$$s = 3,9 \times 10^{-5} \text{ g/L}$$

Cálculo del peso molecular del $\text{Hg}_2\text{Br}_2 = [(200,6 \times 2) + (79,9 \times 2)] = 561 \text{ g/mol}$

Cálculo de la solubilidad molar:

$$n = \frac{\text{g/L}}{\text{PM}} = \frac{3,9 \times 10^{-5} \text{ g}}{561 \text{ g/mol}} = 7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

La ecuación de la disolución del Hg_2Br_2 es:



$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Br}^-]^2$$

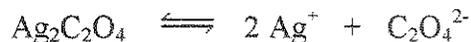
$$K_{ps} = [s][2s]^2 = 4s^3$$

$$K_{ps} = 4(7 \times 10^{-8})^3 = 1,4 \times 10^{-21}$$

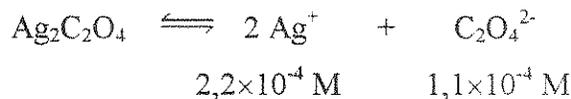
5. La concentración de ion Ag^+ en una disolución saturada de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ es $2,2 \times 10^{-4}$ mol/L. Calcular el producto de solubilidad del $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Solución:

La ecuación que representa la disolución del oxalato de plata:



Como se trata de una solución saturada de la sal, las concentraciones de ambos iones dependen exclusivamente de la cantidad de sal que se haya disuelto, por lo tanto si se conoce la concentración de ion Ag^+ , se puede deducir la concentración de iones oxalato por la estequiometría de la reacción. Nótese que la concentración de Ag^+ corresponde al valor dado en el enunciado del problema : **no debe multiplicarse por 2**. Los coeficientes en la ecuación química indican la proporción que existe entre los productos: por cada 2 moles de iones Ag^+ que se producen, se forma 1 mol de iones oxalato, entonces la concentración de iones oxalato será la mitad de la de ion Ag^+ :



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = (2,2 \times 10^{-4})^2 (1,1 \times 10^{-4}) = 5,3 \times 10^{-12}$$

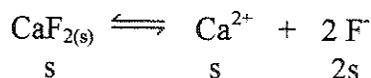
6. El producto de solubilidad del fluoruro de calcio es $4,0 \times 10^{-11}$ a 25°C . Determinar la solubilidad molar del CaF_2 .

Solución

La ecuación de la disolución del fluoruro de calcio es:



Cuando se disuelve 1 mol de la sal se produce 1 mol de iones Ca^{2+} y 2 moles de iones F^- , por lo tanto si se disuelven s moles/L de CaF_2 , la concentración de los iones en solución serán s y $2s$, respectivamente:



La expresión de equilibrio del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

Reemplazando el valor del K_{ps} y las concentraciones en el equilibrio, expresadas en función de s , se calcula la solubilidad molar:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$4,0 \times 10^{-11} = s (2s)^2 = 4s^3$$

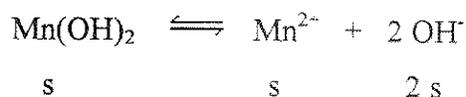
$$s = \sqrt[3]{\frac{4,0 \times 10^{-11}}{4}}$$

$$s = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

7. El producto de solubilidad del hidróxido de manganeso(II) es $4,6 \times 10^{-14}$. Calcular su solubilidad en g/L.

Solución:

La ecuación de la disolución del $\text{Mn}(\text{OH})_2$:



La expresión de equilibrio del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Mn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$K_{ps} = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{4,6 \times 10^{-14}}{4}} = 2,25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

La solubilidad en g/L se obtiene ahora multiplicando la solubilidad molar por el peso molecular del $\text{Mn}(\text{OH})_2$: P.A.: Mn = 55 uma; O uma = 16; H = 1 uma

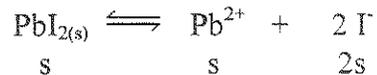
$$\text{PM} = [55 + (16 \times 2) + (1 \times 2)] = 89 \text{ g/mol}$$

$$s = 2,25 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \times 89 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

8. El producto de solubilidad del yoduro de plomo(II) es $1,4 \times 10^{-8}$ a 25°C . Determinar los gramos de PbI_2 que se disolverán en 350 mL de disolución.

Solución

La ecuación de disolución del PbI_2 sólido es:



La expresión de equilibrio del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2$$

reemplazando las concentraciones de equilibrio en función de la solubilidad:

$$K_{ps} = 4s^3$$

$$1,4 \times 10^{-8} = 4s^3$$

de donde $s = 1,52 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Esta cantidad representa los moles de PbI_2 que se disuelven en 1 L de disolución, por lo tanto los gramos que se disuelven en 350 mL serán:

$$\text{masa PbI}_2 = s [\text{mol L}^{-1}] \times V [\text{L}] \times \text{PM} [\text{g mol}^{-1}]$$

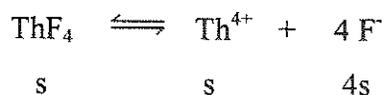
$$\text{masa PbI}_2 = (1,52 \times 10^{-3} \text{ mol/L}) (0,350 \text{ L}) (461 \text{ g mol}^{-1})$$

$$\text{masa PbI}_2 = 0,24 \text{ g}$$

9. El K_{ps} del ThF_4 es $1,3 \times 10^{-19}$ ¿cuántos gramos de Th^{4+} están presentes en 2,5 L de una solución saturada de ThF_4 ?

Solución:

Primero se calcula la solubilidad de la sal en mol/L:



$$K_{ps} = [\text{Th}^{4+}] [\text{F}^-]^4$$

$$1,3 \times 10^{-19} = (s) (4s)^4 = 256 s^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{1,3 \times 10^{-19}}{256}}$$

$$s = [\text{Th}^{4+}] = 5,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

La solubilidad corresponde a los moles de ion Th^{4+} que se disuelven por cada litro de solución. Para determinar la cantidad de ion Th^{4+} (PA = 232 u.m.a.) en g, presentes en 2,5 L de disolución:

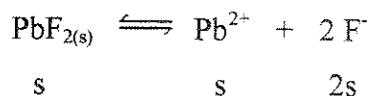
$$\text{masa de ion } \text{Th}^{4+} = 5,5 \times 10^{-5} [\text{mol L}^{-1}] \times 2,5 [\text{L}] \times 232 [\text{g mol}^{-1}]$$

$$\text{masa de ion } \text{Th}^{4+} = 0,032 \text{ g}$$

10. Calcular la solubilidad del PbF_2 ($K_{ps} = 4,1 \times 10^{-8}$) en: a) agua pura; b) solución $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M; c) solución NaF 0,01 M.

Solución

(a) Cálculo de la solubilidad en agua pura:



Usando la expresión de equilibrio del producto de solubilidad:

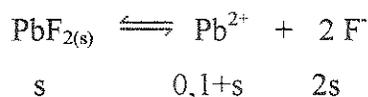
$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$4,1 \times 10^{-8} = 4 s^3$$

$$\text{de donde } s = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(b) Solución $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M

Cuando se disuelve PbF_2 en una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, la solubilidad debe resultar menor que en agua pura, debido al efecto de ion común (Pb^{2+}). Aquí, igual que en los problemas anteriores se designa por s los moles/L de sal que se disuelven, lo que da origen a s moles/L de ion Pb^{2+} y $2s$ moles/L de iones F^- , de acuerdo a la estequiometría de la ecuación. Sin embargo, la concentración de iones Pb^{2+} se ve aumentada por la concentración de iones Pb^{2+} que aporta el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, que es un electrolito fuerte y por tanto se disocia en un 100 %. La concentración total de iones Pb^{2+} en el equilibrio será entonces $0,01+s$:



Usando la expresión de equilibrio:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \\ 4,1 \times 10^{-8} &= (0,1 + s) (2s)^2 \end{aligned}$$

Para resolver más fácilmente esta expresión se puede asumir que la solubilidad tendrá un valor bajo dado que el K_{ps} tiene un valor bajo. Además, considerando que la solubilidad en agua pura resultó $2,2 \times 10^{-3}$ mol/L y que se espera que resulte menor por el efecto del ion común, se desprecia el término s en la concentración de ion plomo(II), por tanto $0,1 + s \approx 0,1$:

$$\begin{aligned} 4,1 \times 10^{-8} &= (0,1) (2s)^2 \\ 4,1 \times 10^{-8} &= 0,4 s^2 \end{aligned}$$

de donde $s = 3,2 \times 10^{-4}$ mol/L

Aquí se puede apreciar que el valor de s resultó ser realmente muy pequeño con respecto a 0,1 (alrededor de 0,3%) y por lo tanto fue correcto despreciarlo. Este porcentaje corresponde a la diferencia entre el valor aproximado y el valor que resultaría realmente, si no se despreciara s :

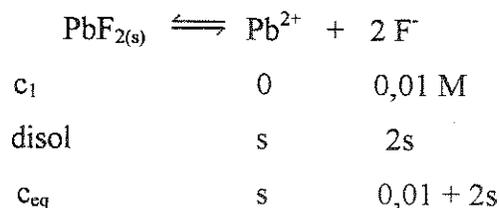
$$\frac{0,1}{100\%} = \frac{3,2 \times 10^{-4}}{X\%}$$

$$X = 0,3\%$$

Cabe hacer notar que el valor de K_{ps} es sólo uno de los parámetros a considerar al estimar si se debe despreciar algún término. Lo más importante es tomar en cuenta el valor con el cual se compara. Cuando la concentración del ion común es 0,1 M como en este caso, se puede despreciar s , pero puede no ser despreciable cuando la concentración del ion común es 0,01 M ó 0,001M.

(c) Solución NaF 0,01 M.

Esta sal es también un electrolito fuerte, por lo tanto la concentración de iones Na^+ y iones F^- en solución son ambas 0,01 M. Por lo tanto, aplicando la ecuación de disolución de PbF_2 :



reemplazando en la expresión de equilibrio:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$4,1 \times 10^{-8} = (s) (0,01 + 2s)^2$$

Para resolver esta expresión se hará la misma suposición que en la parte (b), es decir se asumirá que 2s es despreciable comparado con 0,01 y entonces:

$$4,1 \times 10^{-8} = (s) (0,01)^2$$

$$s = 4,1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

El término $2s = 8,2 \times 10^{-4}$, que representa el 8,2% con respecto a 0,01, ya no es tan insignificante para despreciarlo, por lo tanto deberá resolverse la ecuación con todos sus términos:

$$4,1 \times 10^{-8} = (s) (0,01 + 2s)^2$$

que desarrollada da una ecuación cúbica:

$$4s^3 + 0,04 s^2 + 1 \times 10^{-4} s = 4,1 \times 10^{-8}$$

que se resuelve por el método del tanteo, dando

$$s = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

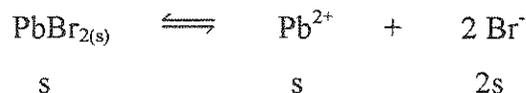
Nota: Respecto de lo que es adecuado para considerar insignificante o no, en términos generales se establece que si el valor calculado está dentro de un 5% de error, se puede considerar despreciable el término de solubilidad para facilitar el cálculo algebraico.

11. Determinar la solubilidad de PbBr_2 ($K_{ps} = 8,9 \times 10^{-6}$) en (a) agua pura; (b) solución 0,20 M de KBr ; (c) solución 0,20 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Solución

- (a) Cálculo de la solubilidad en agua pura:

Primero se escribe la ecuación balanceada :



La expresión de equilibrio es:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Br}^-]^2$$

reemplazando

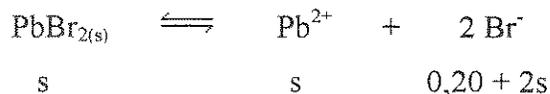
$$8,9 \times 10^{-6} = (s) (2s)^2 = 4s^3$$

de donde $s = 0,013$ moles/L

- (b) La presencia de un ion común como el Br^- provoca una disminución de la solubilidad de la sal.

Una solución 0,20 M de KBr se disocia en un 100 %, por lo tanto la concentración de iones Br^- es también 0,20 M.

En el equilibrio la concentración de iones Br^- estará dada por la suma de los iones bromuro provenientes de la solución de KBr y de PbBr_2 que se disuelva:



reemplazando en la expresión de equilibrio:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Br}^-]^2$$

$$8,9 \times 10^{-6} = s (0,20 + 2s)^2$$

Se sabe que la solubilidad del PbBr_2 en esta solución que contiene un ion común será menor que en agua pura, pero por la magnitud del K_{ps} , la solubilidad en agua pura no resultó muy pequeña. Entonces, para evitar resolver una ecuación cúbica, se hará la aproximación y se comparará el resultado obtenido para ver si la aproximación fue correcta:

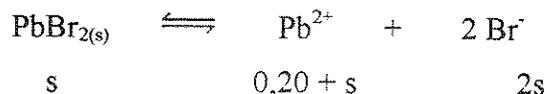
$$8,9 \times 10^{-6} = s (0,20)^2$$

$$s = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Este resultado representa sólo el 0,1% de 0,20, y por tanto no se comete un error significativo al despreciarlo.

(c) Solución 0,20 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Se procede de igual manera que en la parte (b):



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Br}^-]^2$$

$$8,9 \times 10^{-6} = (0,20 + s) (2s)^2$$

Despreciando s , se obtiene:

$$8,9 \times 10^{-6} = (0,20) (2s)^2 = 0,80 s^2$$

$$s = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Este resultado representa el 1,7 % de 0,20. Esto confirma la validez de la aproximación.

12. Determinar si se formará precipitado al mezclar 10 mL de solución de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M con 10 mL de NaF 0,02 M. $K_{ps} \text{ BaF}_2 = 1,7 \times 10^{-6}$

Solución

Siempre que se mezclan soluciones, las concentraciones de todas las especies presentes cambia, por efecto de la aditividad de los volúmenes. Como se usan volúmenes iguales de ambas soluciones, el volumen total es el doble de los volúmenes de cada solución y las concentraciones disminuyen a la mitad. Como ambas sales son electrolitos fuertes las concentraciones de iones Ba^{2+} y iones F^- quedan:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,01/2 = 0,005 \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 0,02/2 = 0,01 \text{ M}$$

Una vez determinadas las nuevas concentraciones, se calcula el producto iónico (P.I.):

$$\text{P.I.} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2$$

$$\text{P.I.} = 0,005 (0,01)^2$$

$$\text{P.I.} = 5 \times 10^{-7}$$

Comparando este valor con el $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-6}$, se puede ver que el P.I. es inferior al K_{ps} y por lo tanto no se producirá precipitación.

13. Predecir si habrá precipitación al mezclar volúmenes iguales de soluciones 0,002 M de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2SO_4 . $K_{ps} \text{SrSO}_4 = 3,8 \times 10^{-7}$.

Solución

Primero se calculan las concentraciones de Sr^{2+} y SO_4^{2-} . Dado que se mezclan volúmenes iguales de soluciones 0,001 M de ambos iones, las nuevas concentraciones resultan:

$$[\text{Sr}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,002/2 = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Luego se determina el producto iónico:

$$\text{P.I.} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{P.I.} = (1 \times 10^{-3}) (1 \times 10^{-3})$$

$$\text{P.I.} = 1 \times 10^{-6}$$

El P.I. resultó mayor que el $K_{ps} (3,8 \times 10^{-7})$ por lo tanto sí habrá precipitación.

14. Determinar si se formará precipitado al mezclar 10 mL de BaCl_2 0,001 M con 20 mL de Na_2SO_4 0,02 M. $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10}$.

Solución

En primer lugar se debe calcular las concentraciones molares de los iones Ba^{2+} y iones SO_4^{2-} , que pertenecen a la sal poco soluble.

Como se mezclan dos soluciones, las concentraciones estarán referidas al volumen total:

$$10 \text{ mL BaCl}_2 0,001 \text{ M} + 20 \text{ mL Na}_2\text{SO}_4 0,02 \text{ M} = 30 \text{ mL de solución final.}$$

Aplicando $V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$, se calculan las nuevas concentraciones:

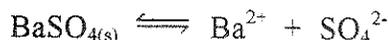
$$[\text{BaCl}_2] = \frac{10 \text{ mL} \times 0,001 \text{ M}}{30 \text{ mL}} = 3,33 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Esta sal se disocia completamente y por lo tanto la $[\text{Ba}^{2+}] = 3,33 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{20 \text{ mL} \times 0,02 \text{ M}}{30 \text{ mL}} = 0,0133 \text{ M}$$

El sulfato de sodio se disocia 100 % y por consiguiente la $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,0133 \text{ M}$

La expresión para calcular el producto iónico tiene la misma forma que la expresión de equilibrio del Kps:



$$\text{P.I.} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{P.I.} = 3,33 \times 10^{-4} \text{ M} \times 0,0133 \text{ M}$$

$$\text{P.I.} = 4,44 \times 10^{-6}$$

El producto iónico resultó mucho mayor que el Kps ($1,1 \times 10^{-10}$), por lo cual se concluye que habrá precipitación de sulfato de bario al realizar la mezcla.

15. Suponiendo que mezclamos 10 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M con 30 mL de NaF 0,1 M, calcular la cantidad de PbF_2 que precipita y las concentraciones de los iones F^- y Pb^{2+} después de la precipitación. $K_{ps} \text{ PbF}_2 = 3,7 \times 10^{-8}$.

Solución

Nuevamente hay que calcular las nuevas concentraciones de cada especie después de realizar la mezcla de soluciones:

$$10 \text{ mL de Pb}(\text{OH})_2 0,5 \text{ M} + 30 \text{ mL de NaF } 0,1 \text{ M} = 40 \text{ mL de solución}$$

$$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = \frac{10 \text{ mL} \times 0,5 \text{ M}}{40 \text{ mL}} = 0,125 \text{ M}$$

Suponiendo disociación de 100 %, entonces $[\text{Pb}^{2+}] = 0,125 \text{ M}$

$$[\text{NaF}] = \frac{30 \text{ mL} \times 0,1 \text{ M}}{40 \text{ mL}} = 0,075 \text{ M}$$

Las concentraciones de ambos iones son relativamente altas, aún así se calcula el P.I. para asegurar que hay precipitación:

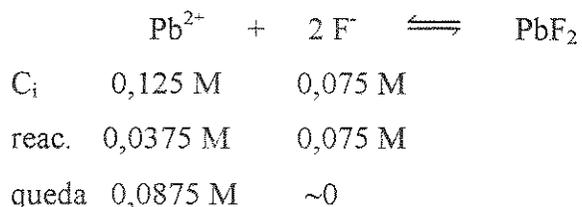


$$\text{P.I.} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$\text{P.I.} = (0,125) (0,075)^2 = 7 \times 10^{-4}$$

Este valor es muchísimo más alto que el K_{ps} , por lo tanto eso confirma que habrá precipitación.

Para determinar las concentraciones de estas especies después de la precipitación, hay que tomar en cuenta que las concentraciones disponibles no se encuentran en proporción estequiométrica y que el ion F^- será el reactivo limitante de la reacción:



Hay un gran exceso de iones Pb^{2+} y por lo tanto reacciona todo el ion fluoruro presente (0,075 M), lo que determina que se forme 0,0375 moles del sólido por cada litro de solución, ya que la relación entre los iones F^- y el PbF_2 es 2:1.

Considerando que la cantidad total de solución es 40 mL, los moles de sólido que se forma será:

$$\text{moles PbF}_2 = 0,0375 \text{ mol L}^{-1} \times 0,040 \text{ L}$$

$$\text{moles PbF}_2 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ moles precipitados}$$

Aunque no se especifica en que unidad debe expresarse la cantidad de sólido formado, se puede calcular la masa formada:

$$\text{masa de PbF}_2 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ moles} \times 367,2 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{masa de PbF}_2 = 0,55 \text{ g}$$

De acuerdo a la tabla desarrollada debajo de la ecuación, la concentración de ion Pb^{2+} después de la precipitación corresponde al exceso de estos iones, o sea 0,0875 M. Respecto a los iones fluoruro, aparentemente su concentración sería cero después de la precipitación, sin embargo no podría existir equilibrio si alguna de las especies desaparece completamente, por lo tanto hay que asumir que la concentración de ion

fluoruro es muy pequeña en el equilibrio y se calcula a partir de la expresión de equilibrio:

$$3,7 \times 10^{-8} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$3,7 \times 10^{-8} = 0,0875 X^2$$

$$X = 6,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Por lo tanto, después de ocurrida la precipitación, las concentraciones de los iones son:

$$[\text{F}^-] = 6,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} [\text{Pb}^{2+}] &= 0,0875 \text{ M} + X \\ &= 0,0875 \text{ M} + 6,5 \times 10^{-4} \text{ M} \\ &= 0,0881 \text{ M} \end{aligned}$$

16. Determinar cuánto AgCl sólido se forma al mezclar 5 mL de solución de NaCl 0,1 M con 10 mL de solución AgNO₃ 0,05 M y calcular las concentraciones finales de los iones en solución. K_{ps} AgCl = 1,6 × 10⁻¹⁰.

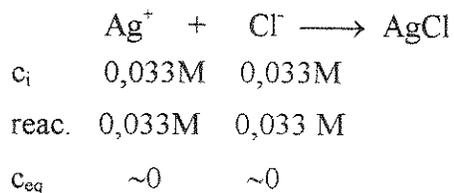
Solución

Cálculo de las nuevas concentraciones:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10 \text{ mL} \times 0,05 \text{ M}}{15 \text{ mL}} = 0,033 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{5 \text{ mL} \times 0,1 \text{ M}}{15 \text{ mL}} = 0,033 \text{ M}$$

Las concentraciones de ambos iones son suficientemente altas para no necesitar calcular el P.I. para saber que habrá precipitación. Las concentraciones están en proporción estequiométrica, por tanto la precipitación será total:



Se sabe que las concentraciones de equilibrio de los iones no puede ser cero, pero son lo suficientemente bajas y por lo tanto para determinar la cantidad de sólido formado, se considerará precipitación total. Los moles de AgCl formados por cada litro de solución son 0,033, de acuerdo a la estequiometría. Los gramos de sólido, entonces serán:

$$\text{masa AgCl} = 0,033 \text{ mol L}^{-1} \times 0,015 \text{ L} \times 143,4 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{masa AgCl} = 0,071 \text{ g}$$

Respecto a las concentraciones de los iones después de la precipitación, se sabe que no es cero. Para determinar su valor exacto se utiliza la expresión de equilibrio. Si inicialmente había concentraciones iguales de ambos iones y se sabe que reaccionan en proporción 1:1, entonces sus concentraciones de equilibrio serán también iguales:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$1,6 \times 10^{-10} = x^2$$

$$x = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Como se puede apreciar, este valor corresponde a la solubilidad de esta sal en agua pura.

17. Determinar cuanto precipitado se formará al mezclar 15 mL de BaCl_2 0,001 M con 20 mL de Na_2SO_4 0,009 M. Calcule, además las concentraciones de los iones en solución. $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10}$.

Solución

- 1) Calcular las nuevas concentraciones de cada ion, considerando la dilución que se produce al mezclar volúmenes:

$$\begin{array}{rcl} V_{\text{solución Ba(II)}} + V_{\text{solución ion sulfato}} & = & V_{\text{total}} \\ 15 \text{ mL} + 20 \text{ mL} & = & 35 \text{ mL} \end{array}$$

Aplicando $V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$, se determinan las nuevas concentraciones:

$$[\text{BaCl}_2] = \frac{15 \text{ mL} \times 0,001 \text{ M}}{35 \text{ mL}} = 4,3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Esta sal se disocia completamente y por lo tanto la $[\text{Ba}^{2+}] = 4,3 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{20 \text{ mL} \times 0,009 \text{ M}}{35 \text{ mL}} = 5,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El sulfato de sodio se disocia 100 % y por consiguiente la $[\text{SO}_4^{2-}] = 5,1 \times 10^{-3} \text{ M}$

- 2) Calcular el producto iónico, reemplazando las concentraciones calculadas en la expresión de equilibrio para el K_{ps} del BaSO_4 :

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{P.I.} = (4,3 \times 10^{-4}) (5,1 \times 10^{-3}) = 2,2 \times 10^{-6}$$

Como el producto iónico resulta mayor que el valor del K_{ps} , que es $1,1 \times 10^{-10}$ se puede concluir que precipitará.

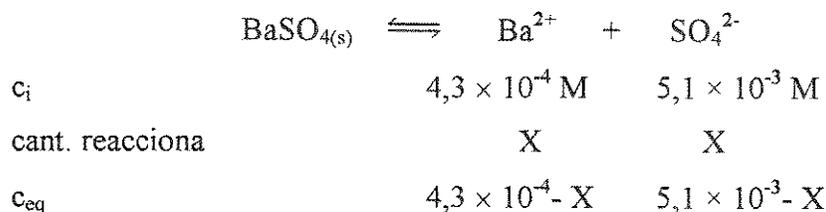
- 3) Calcular la cantidad de precipitado que se formará, para lo cual se puede utilizar cualquiera de los siguientes métodos:

- **Método 1**

En este método se trabaja con las concentraciones molares de ambos iones y se determina entonces la cantidad de moles de sulfato de bario que precipita por cada litro de solución total.

Al mezclar ambas soluciones, los iones Ba^{2+} comienzan a reaccionar de inmediato con los iones SO_4^{2-} , formándose precipitado de sulfato de bario. De esta manera las concentraciones de ambos iones disminuyen hasta quedar reducidas a cantidades tales que su producto sea igual al K_{ps} .

Esto se puede plantear entonces de la siguiente manera:



Reemplazando estos valores en la expresión de equilibrio del Kps:

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1,1 \times 10^{-10} = (4,3 \times 10^{-4} - X) (5,1 \times 10^{-3} - X)$$

Resolviendo esta ecuación se llega a una ecuación cuadrática:

$$X^2 - 5,53 \times 10^{-3} X + 2,19 \times 10^{-6} = 0$$

cuya resolución entrega dos valores para X:

$$X_1 = 5,1 \times 10^{-3}$$

$$X_2 = 4,3 \times 10^{-4}$$

Analizando los resultados obtenidos para X, desechamos X_1 por ser mayor que la c_i de Ba^{2+} , entonces X es $4,3 \times 10^{-4}$.

Por lo tanto se formarán $4,3 \times 10^{-4}$ moles de sulfato de bario en 1 L de solución. Dado que el volumen de solución es sólo 35 mL, se debe determinar la cantidad de precipitado para este volumen:

$$\frac{4,3 \times 10^{-4} \text{ moles}}{X} = \frac{1.000 \text{ mL}}{35 \text{ mL}}$$

$$X = 1,5 \times 10^{-5} \text{ moles de BaSO}_4$$

Las concentraciones de ambos iones en el equilibrio serán:

$$[\text{Ba}^{2+}] = (4,3 \times 10^{-4} - X) = 4,3 \times 10^{-4} - 4,3 \times 10^{-4} = 0$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (5,1 \times 10^{-3} - X) = 5,1 \times 10^{-3} - 4,3 \times 10^{-4} = 4,67 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Obviamente, la concentración de iones Ba^{2+} en el equilibrio no puede ser cero. Esto se debe interpretar como que la concentración de este ion en el equilibrio es tan pequeña que se aproxima a cero. Si se desea saber el valor de la concentración de esta especie en el equilibrio se utiliza la expresión de equilibrio y la concentración final de ion sulfato :

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1,1 \times 10^{-10} = X (4,67 \times 10^{-3})$$

$$X = [\text{Ba}^{2+}] = 2,4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

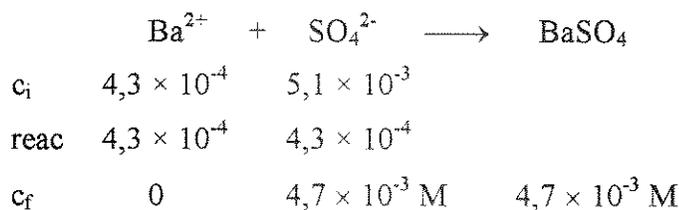
Este valor indica que es correcto asumir que este ion precipitó totalmente, ya que la fracción que queda en solución es cuatro órdenes de magnitud más baja que la fracción precipitada.

• **Método 2**

Este método se basa en la reacción estequiométrica, asumiendo que el proceso ocurre en dos etapas. La primera etapa se resuelve como un problema estequiométrico, es decir se calcula la cantidad de precipitado que es posible obtener, considerando sólo la proporción de los reactantes, es decir considerando 100% de rendimiento.

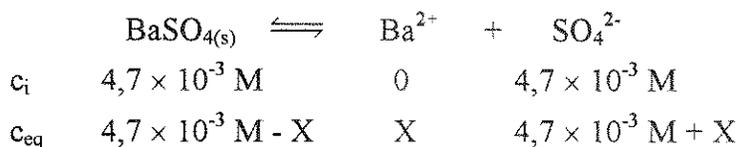
Luego en la segunda etapa, se plantea la disociación parcial del precipitado, tomando en cuenta que en el equilibrio ninguno de los iones puede tener concentración cero:

Etapas 1:



Entonces, sabiendo que ninguna concentración puede ser cero, se calcula cuanto de esos moles de sulfato de bario que precipitan por cada litro deben redisolverse para que la concentración de ion Ba^{2+} no sea nula.

Etapas 2:



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1,1 \times 10^{-10} = X (4,7 \times 10^{-3} + X)$$

Analizando la magnitud del K_{ps} y del exceso de ion sulfato, se puede asumir que la concentración de ion sulfato no aumentará significativamente por disolución de parte del sólido, por lo cual se desprecia X, quedando:

$$1,1 \times 10^{-10} = X (4,7 \times 10^{-3})$$

de donde

$$X = 2,3 \times 10^{-8} \text{ M}$$

valor que corresponde a la concentración de ion bario en el equilibrio, y que resultó casi igual al calculado en el método anterior.

La concentración de iones sulfato en el equilibrio es

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (4,7 \times 10^{-3} + X)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (4,7 \times 10^{-3} + 2,3 \times 10^{-8})$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 4,7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Por otro lado, la cantidad de sólido obtenido por litro no disminuye en forma significativa ($4,3 \times 10^{-4} - 2,3 \times 10^{-8}$) y por lo tanto se aproxima a $4,3 \times 10^{-4}$ moles por cada litro de solución. Esta cantidad multiplicada por el volumen de solución expresado en litros (0,35 L), resultan $1,5 \times 10^{-4}$ moles precipitados.

18. Calcule cuántos gramos de NaOH sólido se debe agregar sobre 20,0 mL de solución de ion calcio 0,0010 M de modo que precipite el 99,8 % de ion Ca^{2+} . Suponga que la variación de volumen es despreciable. $K_{ps} \text{Ca}(\text{OH})_2 = 5,5 \times 10^{-6}$.

Solución

Primero se calcula la concentración que tendrá finalmente la solución con respecto a los iones Ca^{2+} . Como la variación de volumen por adición del NaOH no se tomará en cuenta, se puede utilizar directamente las concentraciones molares. Si se desea conocer lo que queda sin precipitar, se debe calcular a qué concentración molar corresponde el $100\% - 99,8\% = 0,2\%$:

$$\frac{0,0010 \text{ M}}{X \text{ M}} = \frac{100\%}{0,2\%}$$

$$X = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Para que la concentración de iones Ca^{2+} en el equilibrio disminuya hasta 2×10^{-6} M, la concentración de iones OH^- debe aumentar, de acuerdo a la expresión de equilibrio:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$5,5 \times 10^{-6} = 2 \times 10^{-6} (X)^2$$

de donde

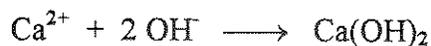
$$X = [\text{OH}^-] = 1,66 \text{ M}$$

Esta concentración de iones OH^- calculada corresponde a la concentración de iones en exceso que debe estar presente en la solución para hacer disminuir la concentración de los iones Ca^{2+} al valor deseado.

La concentración total de iones OH^- que se debe agregar corresponde a la concentración requerida para producir la precipitación más la concentración en exceso:

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}^-]_{\text{pp}} + [\text{OH}^-]_{\text{exc.}}$$

La concentración de iones OH^- necesaria para la precipitación se determina de acuerdo a la estequiometría de la reacción:



Como precipita el 99,8% del ion Ca^{2+} , esto corresponde a $0,0010 \text{ M} \times 0,998 = 9,98 \times 10^{-4} \text{ M}$, que se puede aproximar a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

De acuerdo a la ecuación se requiere el doble de iones OH^- , o sea $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, para lograr la precipitación deseada. Por lo tanto la concentración total de iones OH^- es:

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}^-]_{\text{pp}} + [\text{OH}^-]_{\text{exc.}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = 2 \times 10^{-3} \text{ M} + 1,66 \text{ M} = 1,662 \text{ M}$$

Como se puede apreciar, la concentración de iones OH^- usada en la precipitación es despreciable comparada con la concentración en exceso.

Para calcular los gramos de NaOH , se aplica lo siguiente:

$$\text{masa NaOH} = M \times V_{(\text{L})} \times \text{PM}$$

$$\text{masa NaOH} = 1,66 \text{ mol L}^{-1} \times 0,020 \text{ L} \times 40 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{masa NaOH} = 1,33 \text{ g}$$

19. Sobre una solución que contiene ion Cl^- 0,010 M y ion Br^- 0,010 M, se agrega gota a gota solución de ion Ag^+ . Prediga cuál de los iones precipitará primero. $K_{ps} \text{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_{ps} \text{AgBr} = 5 \times 10^{-13}$.

Solución

En una solución el producto de solubilidad determina cual el el producto de las concentraciones iónicas que pueden existir en solución sin que ocurra la precipitación.

En este ejercicio se conocen las concentraciones de los aniones y por lo tanto se pueden reemplazar en las expresiones de equilibrio correspondientes para determinar cual es la máxima concentración de ion Ag^+ que es posible que exista en solución sin que ocurra la precipitación:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$1,8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] 0,010$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$$

$$5 \times 10^{-13} = [\text{Ag}^+] 0,010$$

$$[\text{Ag}^+] = 5 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Este cálculo permite verificar que se alcanzará primero el producto de solubilidad de AgBr , ya que se requiere una concentración menor de iones plata. Cualquier aumento de la concentración de alguno de los iones provocará la precipitación. Por consiguiente, precipitará primero el AgBr .

Ahora bien, se pudo llegar a la misma conclusión haciendo el siguiente análisis: como ambas sales tienen la misma estequiometría (1:1) y ambos aniones están en idéntica concentración, entonces la única variable a considerar es el K_{ps} . Una sal con K_{ps} menor es más insoluble y precipitará primero. Por lo tanto si el K_{ps} del AgBr es menor, este compuesto precipitará primero.

20. Se añade lentamente NaI sólido a una solución que es 0,10 M en iones Pb^{2+} y 0,010 M en iones Ag^+ . Determine: (a) ¿cuál ion precipita primero? (b) Calcule la concentración del primer ion cuando comienza a precipitar el segundo; (c) ¿qué porcentaje del primer ion queda en solución en este punto?

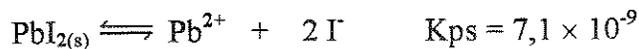
Solución

(a) Para determinar cual ion precipita primero, se hace el siguiente análisis:

- Como el NaI se va agregando de a poco, la concentración de ion yoduro en la solución va aumentando lentamente hasta que alcanza un valor tal, que se alcanza el producto de solubilidad del compuesto más insoluble (menor K_{ps}) que corresponde al compuesto que comenzará a precipitar primero.

- Este compuesto precipitará total o parcialmente mientras la $[I^-]$ continúa aumentando hasta que se alcanza el producto de solubilidad del segundo compuesto.

Como primer paso, se debe consultar el Apéndice C para encontrar los valores de los Kps correspondientes:



A partir del Kps y de la concentración del catión, se determina para cada compuesto la concentración de ion I^- mínima requerida para que se inicie la precipitación:

$$[I^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1 \times 10^{-9}}{0,010}} = 8,43 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[I^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{0,010} = 8,3 \times 10^{-15} \text{ M}$$

Al comparar las concentraciones calculadas, se puede observar que para precipitar AgI se requiere una concentración muchísimo menor de ion yoduro, por lo tanto AgI precipitará primero.

- (b) Para calcular la concentración de ion Ag^+ que queda sin precipitar cuando comienza la precipitación de ion Pb^{2+} , se debe hacer el siguiente análisis:

A medida que precipita AgI , la concentración de ion Ag^+ empieza a disminuir poco a poco en la solución.

La adición continua de ion yoduro, permite continuar la precipitación de ion Ag^+ , aunque se va requiriendo cada vez una concentración mayor del ion precipitante.

Llegará un instante, sin embargo, en que la concentración de ion plata habrá disminuído tanto que la concentración de ion I^- que se requiere para precipitar AgI se hace igual a la necesaria para precipitar PbI_2 .

Por lo tanto, reemplazando la $[I^-]$ calculada para precipitar el PbI_2 en el producto de solubilidad del AgI indicará la $[Ag^+]$ que queda en solución cuando comienza a precipitar el segundo ion:



$$[I^-] = 8,43 \times 10^{-4} \text{ M (requerida para iniciar la precipitación de } PbI_2)$$

reemplazando en la expresión de equilibrio:

$$K_{ps} = [Ag^+] [I^-]$$

$$8,3 \times 10^{-17} = [Ag^+] 8,43 \times 10^{-4} M$$

$$[Ag^+] = 9,8 \times 10^{-14} M$$

- (c) El cálculo del porcentaje del primer ion que queda en solución al inicio de la precipitación del segundo, se determina de la siguiente manera:

$$\frac{0,010 M}{9,8 \times 10^{-14} M} = \frac{100\%}{X\%}$$

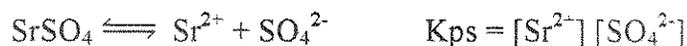
$$X = 9,8 \times 10^{-10} \%$$

Como se puede apreciar, el porcentaje de ion Ag^+ que queda en solución es tan pequeño que se puede aproximar a 0%, es decir, la precipitación de este ion fue total.

21. Una disolución es 0,001 M en iones Sr^{2+} y 2 M en iones Ca^{2+} . Si los productos de solubilidad del $SrSO_4$ y $CaSO_4$ son 1×10^{-7} y 1×10^{-5} , respectivamente, calcular:
- ¿qué catión precipitará primero cuando se añada lentamente Na_2SO_4 0,1 M?
 - ¿qué concentración del primer ion quedará en solución cuando empiece a precipitar el segundo?
 - ¿qué porcentaje del primer ion se logra precipitar antes de que precipite el segundo?

Solución

- (a) Se plantean ambos equilibrios:



Se calcula la concentración de ion sulfato necesaria para precipitar cada ion:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Sr^{2+}]} = \frac{1 \times 10^{-7}}{0,001} = 1 \times 10^{-4} M$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]} = \frac{1 \times 10^{-5}}{2} = 5 \times 10^{-6} M$$

Precipitará primero el ion Ca^{2+} , ya que se alcanzará primero la concentración de ion sulfato necesaria.

- (b) Para determinar cuanto ion Ca^{2+} queda sin precipitar cuando empieza a precipitar el ion Sr^{2+} , se debe utilizar la concentración de sulfato necesaria calculada para precipitar este ion ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) y determinar cual sería la $[\text{Ca}^{2+}]$ en ese punto:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1 \times 10^{-7} = [\text{Ca}^{2+}] (1 \times 10^{-4} \text{ M})$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$$

- (c) El cálculo del porcentaje de ion calcio que logra precipitar antes de que comience a precipitar el ion Sr^{2+} :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{inicial}} = 2 \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 0,1 \text{ M}$$

Por lo tanto el calcio que precipita es $2 \text{ M} - 0,1 \text{ M} = 1,9 \text{ M}$, que representa un porcentaje:

$$\frac{2 \text{ M}}{100\%} = \frac{1,9 \text{ M}}{X\%}$$

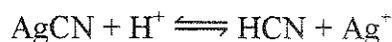
$$X = 95 \%$$

Este resultado indica que la separación está lejos de ser total.

22. Calcular la solubilidad del AgCN en disolución tampón de $\text{pH} = 4$. $K_{ps} \text{ AgCN} = 6 \times 10^{-17}$; $K_a \text{ HCN} = 4,9 \times 10^{-10}$

Solución

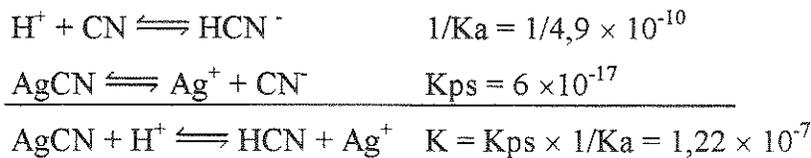
Cuando se agrega AgCN sólido sobre una solución que contiene iones H^+ , se forma el ácido HCN que es un ácido débil y se liberan iones Ag^+ . Esta reacción se puede expresar mediante la ecuación:



cuya constante de equilibrio no se conoce, pero en la cual están involucradas especies que pertenecen a equilibrios de constantes conocidas:



Invirtiéndolo la primera ecuación y sumándola con la segunda, se obtiene la ecuación que describe el proceso de disolución en medio ácido:



Ahora se puede plantear que la cantidad de AgCN sólido que reaccione representa la solubilidad, y en el equilibrio se tendrá que :



Reemplazando en la expresión de equilibrio, se tiene que:

$$1,22 \times 10^{-7} = \frac{s^2}{1 \times 10^{-4} - s}$$

al resolver se puede despreciar el término s del denominador dado que K tiene un valor tan pequeño, con lo cual queda:

$$s^2 = 1,22 \times 10^{-11}$$

$$s = 3,5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

23. Calcular la cantidad de NH_4Cl que se debe añadir a 1 L de disolución que contiene 0,1 moles de NH_3 y 0,01 moles de ion Mg^{2+} , con el fin de evitar la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. $K_{ps} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 7,1 \times 10^{-12}$; $K_b \text{NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$.

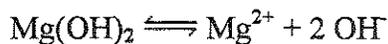
Solución

Antes de realizar cualquier cálculo, se debe analizar el problema globalmente:

- Se dispone de una solución que contiene iones Mg^{2+} y NH_3 , que es una base débil que libera iones OH^- a la solución.
- Para evitar la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se debe disminuir la concentración de alguno de los iones (Mg^{2+} u OH^-)
- En este caso se disminuirá la concentración de iones OH^- , modificando el equilibrio de la base débil por adición de NH_4^+ (en forma de NH_4Cl), debido a que los iones amonio añadidos reaccionarán con los iones OH^- presentes en la solución.

- Por lo tanto, se debe calcular primero hasta que valor se debe disminuir la $[\text{OH}^-]$ para evitar la precipitación y luego se calcula cuanto ion amonio se debe agregar para que la $[\text{OH}^-]$ disminuya al valor calculado.

Cálculo de la $[\text{OH}^-]$ máxima en solución sin que precipite el $\text{Mg}(\text{OH})_2$



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$7,1 \times 10^{-12} = 0,01 [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{7,1 \times 10^{-12}}{0,01}} = 2,66 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Ahora se trabaja con el equilibrio de la base débil. En el equilibrio final se desea que la concentración de ion OH^- disminuya hasta $2,66 \times 10^{-5} \text{ M}$, es decir, se debe adicionar suficiente NH_4^+ , de modo de desplazar el equilibrio casi totalmente a la izquierda



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X(2,66 \times 10^{-5})}{0,1}$$

En este caso se debe hacer algunas suposiciones:

- La concentración de ion OH^- que se transforma en NH_3 por reacción con NH_4^+ es muy pequeña, por lo cual $[\text{NH}_3]$ se aproxima a la concentración inicial (0,1 M).
- La concentración de ion amonio que se adiciona es suficientemente alta para suponer que predomina en el sistema en equilibrio, por lo tanto esta concentración se reemplaza por X, que corresponde a los moles adicionados por cada litro de solución. Despejando la ecuación anterior, se obtiene:

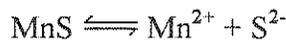
$$X = 0,068 \text{ M}$$

Este valor representa la concentración de ion amonio que debe existir en el equilibrio. La concentración total a adicionar debe contemplar la cantidad de ion amonio que se consume en reaccionar con el ion hidroxilo, que en este caso se asume como insignificante y por lo tanto se debe agregar 0,068 moles de NH_4Cl a 1 litro de solución.

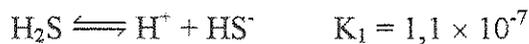
24. Calcular la concentración máxima de ion Mn^{2+} en una disolución saturada de H_2S a pH 2. $K_{ps} \text{ MnS} = 7,1 \times 10^{-16}$; $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ M}$, $K_1 = 1,1 \times 10^{-7}$; $K_2 = 1 \times 10^{-14}$

Solución

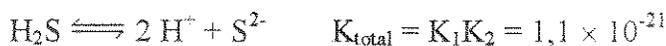
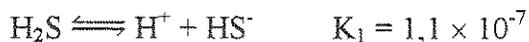
El equilibrio para la disolución del MnS es:



Como se desea saber cual es la concentración máxima de ion Mn^{2+} que puede existir en solución, se requiere determinar cual es la concentración de iones sulfuro presente en esta solución. Para esto necesitamos utilizar los equilibrios:



Este ácido es muy débil, por lo tanto el aporte de iones hidrógeno por disociación del H_2S es insignificante comparada con la concentración de iones H^+ agregados ($\text{pH} = 2 \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$). Entonces se pueden sumar ambas ecuaciones y determinar la $[\text{S}^{2-}]$ presente:



$$1,1 \times 10^{-21} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$1,1 \times 10^{-21} = \frac{(0,01)^2 [\text{S}^{2-}]}{0,1}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1,1 \times 10^{-18} \text{ M}$$

Reemplazando este valor en el producto de solubilidad del MnS:

$$K_{ps} = [\text{Mn}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$$

$$7,1 \times 10^{-16} = [\text{Mn}^{2+}] (1,1 \times 10^{-18} \text{ M})$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 645 \text{ M}$$

Esta concentración es obviamente irreal, ya que jamás se podrá tener una solución de concentración tan elevada. El único significado que se puede dar a este resultado es que permite concluir que en medio ácido ($\text{pH} = 2$), la concentración de ion sulfuro es tan extraordinariamente pequeña que no habrá precipitación de MnS , sin importar que tan alta pudiera ser la concentración de iones Mn^{2+} en la solución.

25. Calcular la solubilidad del cianuro de plata (AgCN) en una disolución tampón HCN/KCN de $\text{pH} = 9$, en la cual la concentración de HCN es 10^{-2} M.
 $K_{\text{ps}} \text{AgCN} = 1,2 \times 10^{-6}$; $K_{\text{a}} \text{HCN} = 4,8 \times 10^{-10}$

Solución

Al tratarse de una solución tampón, se tiene una concentración de H^+ constante y se tiene la presencia de un ion común, CN^- . Este problema se puede resolver como sigue:

El AgCN reacciona con el H^+ , para dar HCN y Ag^+ :



La constante de equilibrio de este sistema se obtiene dividiendo el producto de solubilidad por la constante de acidez del HCN , tal como se explicó en el problema 22:

$$\frac{K_{\text{ps}}}{K_{\text{a}}} = \frac{1,2 \times 10^{-6}}{4,8 \times 10^{-10}} = 2500$$

Considerando que se trata de un sistema que resiste los cambios en el pH , la concentración de H^+ en el equilibrio se puede considerar constante (10^{-9} M). Como esta concentración es bastante baja, aunque K es alto (2500), se espera que la solubilidad de esta sal sea bastante baja, de acuerdo a:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{HCN}]}{[\text{H}^+]}$$

reemplazando, se tiene que:

$$2500 = \frac{(s)(10^{-2} + s)}{(10^{-9})}$$

despreciando el término s que aparece sumando a 10^{-2} , se obtiene:

$$s = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Este valor resulta algo mayor que en agua pura, pero el aumento es mínimo, debido a la baja $[\text{H}^+]$.

Problemas para Resolver

- 4.1. Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para cada uno de los siguientes compuestos: (a) CdS ; (b) CeF_3 ; (c) $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$; (d) $\text{Ce}(\text{OH})_4$.
- 4.2. Una solución saturada de BaF_2 es $7,5 \times 10^{-3} \text{M}$, ¿cuál es el producto de solubilidad del BaF_2 ?
- 4.3. Calcule el valor del pKps del $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{PM} = 665$) a partir de su solubilidad que es $1,10 \text{ mg/mL}$.
- 4.4. Calcular el Kps del fosfato de plomo(II) y la normalidad de su solución saturada, todo en función de n , sabiendo que n moles de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ se disuelven en 250 mL de agua a 25°C .
- 4.5. Calcule la solubilidad molar del CaF_2 sabiendo que su pKps es $10,40$.
- 4.6. El Kps del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es $3,4 \times 10^{-11}$. Calcular: a) la solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en agua pura; b) el pH de la solución resultante.
- 4.7. Determine el valor del Kps y el pKps del $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ si una solución saturada de la sal contiene $0,010 \text{ g}$ de iones yodato por litro.
- 4.8. Calcular qué volumen de solución saturada se puede preparar con 1 g de PbCl_2 . $\text{Kps PbCl}_2 = 2,4 \times 10^{-4}$.
- 4.9 Si $0,11 \text{ mg}$ de AgBr se disuelven en 1 L de agua a cierta temperatura, ¿cuál es el producto de solubilidad del AgBr a esa temperatura?
- 4.10. El pH de una solución saturada de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a 25°C es $9,9$. Calcular: a) la solubilidad del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a dicha temperatura; b) el producto de solubilidad
- 4.11. El cloruro mercurioso, Hg_2Cl_2 , se disocia en Hg_2^{2-} y 2 Cl^- . Su solubilidad es de $0,216 \text{ mg/L}$, ¿cuál es su producto de solubilidad?
- 4.12. El Kps del TlI es $4,0 \times 10^{-8}$. Determine cuántos gramos del compuesto se disolvió en 3 L de agua.
- 4.13. El Kps del cromato de plata, Ag_2CrO_4 es $1,9 \times 10^{-12}$. Calcular la concentración mínima de iones plata necesaria para que empiece a precipitar cromato de plata en una disolución $0,1 \text{ M}$ de cromato potásico.

- 4.14. Sobre una disolución 0,1 M de BaCl_2 se añade Na_2SO_4 hasta que su concentración se hace 0,1 N. ¿Cuál es la concentración de ion Ba^{2+} que queda en la disolución? $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10}$.
- 4.15. El K_{ps} del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ a una determinada temperatura es 6×10^{-10} . Calcular : a) su solubilidad; b) gramos de ion Ba^{2+} y de ion IO_3^- en 250 mL de disolución saturada; c) Normalidad de la solución saturada.
- 4.16. Calcular la concentración molar de ion Br^- que se necesita para iniciar la precipitación de PbBr_2 en una solución 0,9 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. $K_{ps} \text{PbBr}_2 = 7,9 \times 10^{-5}$
- 4.17. El K_{ps} del CaSO_4 a 25°C es $2,5 \times 10^{-5}$. Si a una disolución saturada de sulfato cálcico se añade una solución de oxalato sódico, ¿cuál será la concentración de ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ necesaria para comenzar la precipitación de CaC_2O_4 ? $K_{ps} \text{CaC}_2\text{O}_4 = 2,5 \times 10^{-9}$
- 4.18. El producto de solubilidad del PbSO_4 a 25°C es 2×10^{-8} . Calcular la concentración máxima de iones Pb^{2+} que puede haber en una solución en la cual la concentración de iones sulfato es 0,142 g/L.
- 4.19. ¿Cuál será la concentración máxima de iones Mn^{2+} en una solución saturada de H_2S a $\text{pH} = 4$? $K_{ps} \text{MnS} = 7,1 \times 10^{-16}$; $\text{H}_2\text{S} : K_1 = 1 \times 10^{-7}$; $K_2 = 1,3 \times 10^{-14}$; $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{sat.}} = 0,1 \text{ M}$.
- 4.20. Calcular la concentración de ion Ag^+ requerida para iniciar la precipitación de AgBrO_3 en una solución que contiene 0,5 g de NaBrO_3 por litro. $K_{ps} = 4 \times 10^{-5}$.
- 4.21. En una solución de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, determine: a) la concentración molar de iones OH^- requerida para iniciar la precipitación de $\text{Be}(\text{OH})_2$; b) la concentración de ion Be^{2+} que permanece en solución si el pH se hace igual a 11. $K_{ps} \text{Be}(\text{OH})_2 = 2 \times 10^{-18}$.
- 4.22. Dada una solución de $\text{pH} = 9$, ¿cuántos g de ion Fe^{3+} pueden estar disueltos en 100 mL de dicha solución sin que llegue a precipitar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-36}$).
- 4.23. Calcular la cantidad de NH_4Cl que se requiere para evitar que precipite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en 1 L de disolución que contiene 1×10^{-3} moles de NH_3 y 5×10^{-4} moles de iones Mg^{2+} . $K_{ps} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 7,1 \times 10^{-12}$; $K_b \text{NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 4.24. ¿Cuál será la solubilidad del AgCN en una disolución tampón de $\text{pH} = 4$. $K_{ps} \text{AgCN} = 6 \times 10^{-17}$; $K_a \text{HCN} = 4,9 \times 10^{-10}$.
- 4.25. Al precipitar PbI_2 por adición de NaI sólido a una solución de nitrato de plomo (II), ¿qué concentración de ion Pb^{2+} permanece en solución cuando se añade suficiente NaI , de modo que la concentración final de ion I^- es $2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$? $K_{ps} \text{PbI}_2 = 1 \times 10^{-9}$.

- 4.26. Al tratar 20 mL de AgNO_3 con cantidad suficiente de HCl se producen 5,6 g de precipitado. Calcular la concentración de la solución de AgNO_3 . $K_{ps} \text{AgCl} = 1,1 \times 10^{-10}$.
- 4.27. El K_{ps} del AgCl es $1,8 \times 10^{-10}$, ¿ocurrirá precipitación si se mezcla 1 L de solución $1,0 \times 10^{-4}$ M de NaCl con : (a) 1 L de AgNO_3 $6,0 \times 10^{-7}$ M; (b) 2 L de AgNO_3 $9,0 \times 10^{-3}$ M.
- 4.28. Se mezclan 30 mL de una disolución 0,01 M de AgNO_3 con 20 mL de otra solución de cromato potásico de la misma concentración y pasados unos minutos se alcanza el equilibrio. Calcular las concentraciones de las especies iónicas de ambas sales al final del proceso. $K_{ps} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,1 \times 10^{-12}$.
- 4.29. Se mezcla exactamente 0,50 L de solución de TlNO_3 $2,8 \times 10^{-4}$ M con 0,50 L de KI $2,8 \times 10^{-4}$ M. Prediga si habrá precipitación. $K_{ps} \text{TlI} = 4,0 \times 10^{-8}$.
- 4.30. Si se mezcla una disolución de carbonato de sodio 1×10^{-4} M con una solución de cloruro de bario 1×10^{-3} M en relación de volúmenes 1: 4, prediga si habrá precipitación de BaCO_3 . $K_{ps} = 8,1 \times 10^{-9}$.
- 4.31. ¿Habrá precipitación cuando se mezcle 20,0 mL de CaCl_2 $4,0 \times 10^{-4}$ M con 60,0 mL de Na_2CO_3 $3,0 \times 10^{-4}$ M. $K_{ps} \text{CaCO}_3 = 4,8 \times 10^{-9}$.
- 4.32. ¿Cuáles serán las concentraciones finales de iones Ag^+ y Cl^- si se mezcla 10 mL de NaCl 0,15 M con 40 mL de AgNO_3 0,1 M. $K_{ps} = 1 \times 10^{-10}$.
- 4.33. Se mezclan 50,0 mL de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $4,5 \times 10^{-6}$ M y 25,0 mL de NaCl $5,0 \times 10^{-6}$ M. El K_{ps} del Hg_2Cl_2 es $1,3 \times 10^{-18}$. Determine cuántos gramos de Hg_2Cl_2 precipitan y la concentración de los iones en el equilibrio.
- 4.34. ¿Se formará un precipitado de acetato de plata (AgAc) cuando se añada 1,0 g de AgNO_3 a 50 mL de HAc 0,05 M? $K_{ps} \text{AgAc} = 2 \times 10^{-3}$; $K_a \text{HAc} = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 4.35. ¿Cuántos mL de una solución de NaCl que contiene 7,0 mg/mL de ion Cl^- harán falta para precipitar completamente el ion Ag^+ existente en 5 mL de AgNO_3 que contiene 1,078 mg/mL de ion Ag^+ . $K_{ps} \text{AgCl} = 1,1 \times 10^{-10}$.
- 4.36. Si a 1 L de disolución que contiene 4 g de ion Mg^{2+} y 5 g de ion Ca^{2+} se le añade oxalato potásico ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$), ¿cuál de los dos iones será el que precipite primero? $K_{ps} \text{MgC}_2\text{O}_4 = 8,6 \times 10^{-5}$. $K_{ps} \text{CaC}_2\text{O}_4 = 2,6 \times 10^{-9}$.
- 4.37. Se tiene 0,1 L de AgNO_3 0,1 M, ¿qué cantidad de NaCl hay que añadir para obtener 1 g de AgCl ? $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$.
- 4.38. Determine la solubilidad del AgCl en solución de NaCl $1,0 \times 10^{-2}$ M.

- 4.39. La solubilidad del carbonato cálcico a 25°C es $7,5 \times 10^{-5}$. Calcular la solubilidad de esta sal en una disolución 0,05 M de CaCl_2 .
- 4.40. Determine la solubilidad molar del PbBr_2 en: a) solución de NaBr 0,30 M; b) solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,30 M. $K_{ps} = 9 \times 10^{-6}$.
- 4.41. Si el K_{ps} del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es $4,0 \times 10^{-38}$, ¿cuál será su solubilidad: a) en agua pura; b) en solución de $\text{pH} = 9$.
- 4.42. Calcule la solubilidad molar del BaSO_4 en solución de Na_2SO_4 $3,6 \times 10^{-3}$ M. $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$.
- 4.43. La solubilidad del fluoruro de bario es de 1,30 g/L a 25° C. A esta temperatura, calcular : a) su K_{ps} ; b) su solubilidad en mol/L en BaCl_2 0,1 M
- 4.44. Determine a) la solubilidad molar del AgI en solución de AgNO_3 0,095 M; b) la solubilidad en g/L. $K_{ps} \text{ AgI} = 8,3 \times 10^{-17}$
- 4.45. ¿Cuántos gramos de CaF_2 se disolverán en en 0,25 L de solución de NaF 0,040 M. $K_{ps} = 4,0 \times 10^{-11}$.
- 4.46. Sabiendo que el K_{ps} del Ag_2CO_3 es $6,2 \times 10^{-12}$, calcular su solubilidad en una disolución de sulfato de plata 0,3 M que está ionizada en un 90 %.
- 4.47. Sabiendo que los productos de solubilidad del PbCO_3 y del Ag_2CO_3 son respectivamente $1,5 \times 10^{-13}$ y $6,2 \times 10^{-12}$ ¿cuál de los dos carbonatos tendrá la mínima concentración de ion CO_3^{2-} en una disolución acuosa saturada?
- 4.48. Calcular la solubilidad simultánea de los fluoruros de calcio y estroncio. K_{ps} : $\text{CaF}_2 = 3,9 \times 10^{-11}$; $\text{SrF}_2 = 2,9 \times 10^{-9}$
- 4.49. Se dispone de una mezcla de cloruros de sodio y potasio puros, cuya composición se desea conocer. Para ellos se pesan 1,180 g de la mezcla, se disuelve en agua y se precipita con AgNO_3 , obteniéndose 2,450 g de AgCl , ¿cuál es el porcentaje de cloruros sódico y potásico en la mezcla?
- 4.50. Una disolución es 0,001 M en $\text{Sr}(\text{II})$ y 2 M en $\text{Ca}(\text{II})$. Si los K_{ps} del $\text{SrSO}_4 = 1 \times 10^{-7}$ y $\text{CaSO}_4 = 1 \times 10^{-5}$, calcular: a) ¿qué catión precipita antes, cuando se añade Na_2SO_4 0,1 M lentamente?; b) ¿qué concentración del primero quedará cuando empiece a precipitar el segundo ion?
- 4.51. Calcular el pH necesario para iniciar la precipitación de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} en disoluciones 0,1 N de MgCl_2 y AlCl_3 , respectivamente. $K_{ps} \text{ Mg}(\text{OH})_2 = 1,4 \times 10^{-11}$; $\text{Al}(\text{OH})_3 = 1,1 \times 10^{-15}$.
- 4.52. Se tiene una disolución que contiene 1×10^{-3} moles de iones Mn^{2+} y la misma cantidad de iones Cu^{2+} en 1 L de disolución 0,01 M de HClO_4 que está saturada con

H₂S. ¿Precipitará alguno de los iones? $K_{ps} \text{ MnS} = 3 \times 10^{-14}$; $\text{CuS} = 8 \times 10^{-37}$; $K_1 = 1 \times 10^{-7}$; $K_2 = 1,3 \times 10^{-14}$; $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{sat.}} = 0,1 \text{ M}$.

- 4.53. Si se quiere evitar que el ácido sulfhídrico, H₂S, precipite sulfuro de níquel(II) de una disolución que es 0,0004 M en iones Ni²⁺, ¿qué concentración de iones H⁺ se requerirá? $K_{ps} \text{ NiS} = 1,4 \times 10^{-24}$. Una disolución saturada de H₂S = 0,1 M; $[\text{S}^{2-}][\text{H}^+] = 10^{-23}$.
- 4.54. ¿Cuántos mg de ion Mn²⁺ pueden estar disueltos sin que precipite en forma de Mn(OH)₂ en 250 mL de NH₃ 0,1 M. $K_{ps} \text{ Mn(OH)}_2 = 4 \times 10^{-14}$; $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 4.55. ¿Cuántos mg de ion Mn²⁺ pueden estar disueltos sin que precipite en forma de Mn(OH)₂ en 250 mL de solución que es 0,1 M en NH₃ y 2 M en NH₄Cl. $K_{ps} \text{ Mn(OH)}_2 = 4 \times 10^{-14}$; $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$

Compuestos de Coordinación

Capítulo 5

✧ Los compuestos de coordinación son sustancias con estructuras químicas características, en la cual un *átomo metálico central* se encuentra rodeado por átomos no metálicos o grupos de átomos, llamados *ligandos*, unidos a ellos mediante enlace químico.

Este tipo de compuestos incluye materiales biológicos importantes, tales como la vitamina B₁₂ y la hemoglobina. También incluye un número de materiales importantes para la industria, usados como pigmentos y tinturas; como agentes extractantes, purificadores y analizadores de metales; y como catalizadores para la preparación de sustancias orgánicas tan útiles como el polietileno.

Los compuestos de coordinación o complejos, como son llamados a menudo, constituyen una clase extensa y diversa de compuestos químicos. Incluyen moléculas eléctricamente neutras y especies cargadas positiva o negativamente.

El átomo central en un compuesto de coordinación puede asimismo encontrarse neutro o cargado (iónico). Los grupos coordinados, o ligandos, pueden ser moléculas neutras, tales como el H₂O, NH₃ ó CO; iones cargados negativamente, tales como el ion F⁻, CN⁻ o, en ocasiones, iones cargados positivamente como el ion nitrosonio, NO⁺, o el ion hidrazonio, N₂H₅⁺.

Los iones complejos, es decir los miembros iónicos de la familia de compuestos de coordinación pueden existir como iones libres en solución o pueden estar incorporados en materiales cristalinos (sales) con otros iones de carga opuesta. En tales sales, el ion complejo puede ser la especie cargada positivamente (catión) o la especie cargada negativamente (anión).

La distinción entre compuestos de coordinación y otras sustancias es algo arbitraria. Sin embargo, la designación en esta clase de compuestos está restringida a sustancias cuyas moléculas o iones son entidades discretas y en las cuales el átomo central es metal.

Un compuesto de coordinación se caracteriza por la naturaleza del átomo metálico central, el estado de oxidación del metal y por el número, tipo y ordenamiento de los ligandos. Debido a que virtualmente todos los elementos metálicos forman este tipo de compuestos, algunas veces en diversos estados de oxidación y usualmente con muchos ligandos diferentes, es que se conoce un número grande de compuestos de coordinación.

El átomo del ligando unido al metal se llama *átomo donador*. Un ligando *monodentado* es aquel que tiene solo un átomo donador, ocupando por tanto un solo sitio en una esfera de coordinación (Ej: NH_3 ; Cl^-). Aquellos ligandos que tienen dos o más átomos donadores que pueden coordinarse simultáneamente a un ion metálico, ocupando por tanto, dos o más sitios de coordinación, se denominan ligandos *polidentados* o *quelatos* (Ej: etiléndiamina, $:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_2\text{N}:$).

5.1. NÚMERO DE COORDINACIÓN

Este término fue propuesto por el químico suizo Alfred Werner, para denotar el número total de enlaces entre los ligandos y el átomo metálico, es decir indica el número de átomos donadores unidos al metal. Los números de coordinación varían entre 2 y 12, siendo los más comunes el 4 (tetracoordinado) y 6 (hexacoordinado). Werner se refirió al átomo central y los ligandos que lo rodean como la *esfera de coordinación*.

5.2. NOMENCLATURA

5.2.1. Ligandos:

Estos pueden ser negativos, positivos o neutros.

- Ligandos negativos o aniónicos: mantienen su nombre usual, cambiando la terminación a *o*, excepto en ligandos derivados de hidrocarburos, los que llevan nombres de radicales terminados en *il*.

Fórmula del ligando	Nombre del ion	Nombre como ligando
F^-	fluoruro	fluoro
Cl^-	cloruro	cloro
Br^-	bromuro	bromo
I^-	yoduro	yodo
OH^-	hidróxido	hidroxo
O^{2-}	óxido	oxo
CN^-	cianuro	ciano
S^{2-}	sulfuro	tio
HS^-	sulfuro ácido	tiolo
CO_3^{2-}	carbonato	carbonato
SCN^-	tiocianato	tiocianato
CH_3COO^-	acetato	acetato
SO_4^{2-}	sulfato	sulfato
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	oxalato	oxalato

- Ligandos neutros: mantienen sin cambio sus nombres, excepto algunos casos especiales:

Compuesto	Nombre	Nombre como ligando
CH_3NH_2	metilamina	metilamina
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	etiléndiamina	etiléndiamina
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	piridina	piridina
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	trifenilfosfina	trifenilfosfina
NH_3	amoníaco	amín
H_2O	agua	acuo
NO	monóxido de nitrógeno	nitrosil
CO	monóxido de carbono	carbonil

- Ligandos positivos o catiónicos: Compuestos que adicionan iones hidrógeno actúan como ligandos. Así por ejemplo, la hidracina (N_2H_4) da origen al ligando hidrazonio (N_2H_5^+).

- Pérdida de protón. Si la especie orgánica pierde un protón durante la coordinación, toma la terminación *ato*:

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$ dimetilglioxima se transforma en dimetilglioximato

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ 2,4-pentanodiona se denomina 2,4-pentanodionato

- Abreviatura. Algunos ligandos de fórmula más extensa, ésta puede ser reemplazada por abreviatura. Ejemplos:

etiléndiamina en

dietiléntriamina dien

triethyltetraamina trien

piridina py

etiléndiaminatetraacetato EDTA ó Y

2,2'-dipiridina bipy ó dipy

2,4-pentadionato acac

oxalato ox

5.2.2. Complejos

Los compuestos de coordinación se nombran de acuerdo a las reglas recomendadas por la International Union of Pure and Applied Chemists (IUPAC). Entre las reglas más importantes están:

1. Los complejos neutros o aniónicos se nombran identificando primero los ligandos, seguido por el metal y su número de oxidación en números romanos y entre paréntesis. Con la única excepción de la palabra *ion* cuando corresponda, todas las demás se escriben configurando una sola palabra completa. En el caso de complejos aniónicos, se agrega el sufijo *ato* a la raíz del nombre del átomo central. En las sales complejas se nombra en primer lugar el anión y después el catión, respetando en cada caso la nomenclatura de complejos, según corresponda.

Al escribir la fórmula del complejo, éste debe ir encerrado dentro de paréntesis cuadrado, quedando la carga de él cuando corresponda, fuera del paréntesis.

2. En la fórmula, los ligandos se escriben a continuación del átomo central, en el siguiente orden: aniónicos, neutros y catiónicos. En caso de existir distintos ligandos de igual carga, se ordenarán en orden alfabético.

3. Cuando un complejo contiene más de un ligando de una clase dada, el número de ligandos de cada especie se indica utilizando los prefijos numéricos griegos: *di*, *tri*, *tetra*, *penta*, etc.

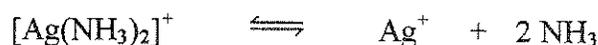
Cuando los ligandos contienen en su nombre prefijos de esta naturaleza, el número de ligandos en el complejo se indica usando los prefijos numéricos romanos: *bis*, *tris*, *tetrakis*, *pentakis*, etc.

4. Para escribir el nombre del complejo, al contrario que en las fórmulas, los ligandos se nombran en orden alfabético, sin importar la carga. *Ejemplos:*

$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	ion pentaaminoclorocobalto(III)
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	ion tetracloroplatinato(II)
$[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$	triamíniclorocromo(III)
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	ion tris(etiléndiamina)níquel(II)
$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$	cloruro de triamincloroplatino(II)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	hexacianoferrato(III) de potasio
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$	hexacianocobaltato(III) de hexaaminocromo(III)

5.3. EQUILIBRIO DE COMPLEJOS

En una solución acuosa que contiene un ión complejo, por ejemplo el ion diamínplata(I), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, existe un equilibrio entre el ion complejo, el ion plata y las moléculas de amoníaco. Aún cuando la disociación ocurre probablemente por etapas, se puede escribir el equilibrio total como:



para lo cual la condición de equilibrio estará medida por la constante de equilibrio, que en estos casos medirá la inestabilidad del ion complejo, denominándose K_i , **constante de inestabilidad o disociación** del ion complejo y corresponde a la expresión matemática:

$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6 \times 10^{-8}$$

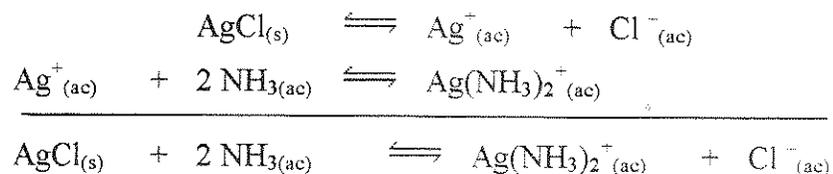
el pequeño valor de esta constante indica que el equilibrio está desplazado hacia la izquierda, es decir, el complejo no es inestable, por el contrario, es muy estable con respecto a la disociación.

A veces se utiliza la **constante de formación o estabilidad** del ion complejo, que se define como el inverso de la constante de inestabilidad:

$$K_e = \frac{1}{K_i} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

La formación de iones complejos es una de las formas más utilizadas para disolver precipitados o para impedir la precipitación de ciertos cationes, cuando se desea precipitar otros.

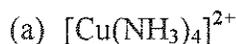
Por ejemplo, el precipitado de AgCl se puede disolver en presencia de NH_3 acuoso, debido a la interacción entre el catión ácido Ag^+ y la base de Lewis NH_3 . Este proceso se puede observar como la suma de dos reacciones, el equilibrio de solubilidad de AgCl y la interacción ácido-base entre Ag^+ y NH_3 .



Problemas Resueltos

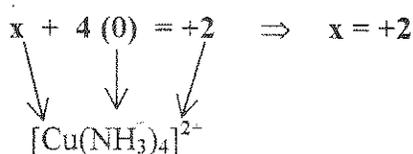
1. Indique el nombre de los siguientes compuestos: (a) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; (b) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

Solución



En primer lugar, analizando la composición de la fórmula, se observa que está compuesta por 4 ligandos amino (NH_3) unidos al ion central cobre, formando un ion complejo con carga positiva, es decir un ion complejo catiónico.

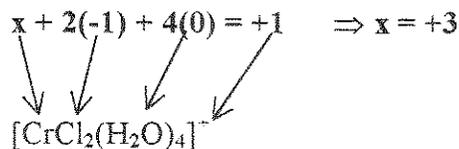
Para determinar el estado de oxidación del átomo central, recordemos que el grupo amino es neutro y por lo tanto la carga del ion complejo corresponde a la carga del ion metálico, es decir, el ion cobre tiene estado de oxidación $2+$:



En resumen, se tiene 4 moléculas de amoníaco, que se denominan **amín**, unidas al ion cobre(II) y por lo tanto el nombre del compuesto es **ion tetraaminocobre(II)**.

- (b) En este caso, también se trata de un ion complejo catiónico, pero a diferencia del anterior tiene 2 tipos distintos de ligando: uno negativo (cloro) y otro neutro (agua), razón por la cual se escriben en ese orden en la fórmula. Como son 2 átomos de cloro, se denomina **dicloro** y al ser 4 moléculas de agua, se nombrará **tetraacu**. El orden en que se escribe el nombre de los ligandos, debe ser alfabético, sin considerar los prefijos usados y por lo tanto se nombrará en primer lugar el ligando agua y finalmente el cloro.

El estado de oxidación del cromo es $+3$:

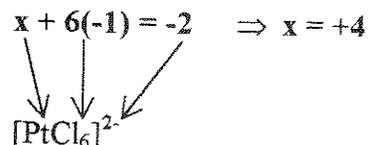


El nombre del compuesto es: **ion tetraacuodichlorocromo(III)**.

2. Indique el nombre de los siguientes compuestos: (a) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$; (b) $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

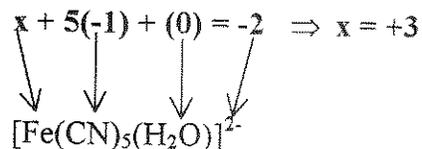
Solución:

- (a) Se tienen 6 átomos de cloro, los que se nombran como **hexacloro**, unidos al átomo central **platino**, formando un ion complejo negativo o aniónico. Por esta razón, cuando se da el nombre al compuesto, el átomo central deberá terminar en **ato**, correspondiendo entonces **platinato**. El estado de oxidación del platino es +4, debido a:



Por lo tanto, el nombre es **ion hexacloroplatinato(IV)**

- (b) El ion complejo indicado también es aniónico, por lo tanto el nombre del átomo central terminará en **ato**, agregado en este caso a la raíz latina, denominándose **ferrato**. Los ligandos son 5 grupos cianuro (CN) que se nombran **pentaciano** y una molécula de agua, que se nombra **acuó** (no es necesario anteponer el prefijo mono). Nótese que en la fórmula se escribe en primer lugar el ligando cianuro (por ser negativo) y después el agua (por ser neutra). El estado de oxidación del hierro es:



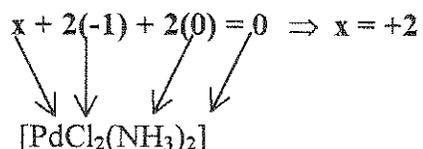
Entonces, el nombre del compuesto es **ion acuopentacianoferrato(III)**. Nótese que al escribir el nombre de los ligandos se ha respetado el orden alfabético de ellos, sin importar la carga.

3. Indique el nombre de los siguientes compuestos: (a) $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$; (b) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Solución:

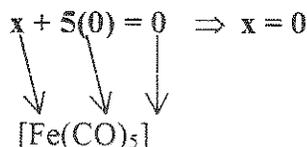
Ninguno de estos compuestos tiene carga, por lo tanto se trata de complejos neutros y al nombrarlos se hará igual que los iones positivos, pero omitiendo la palabra ion.

El compuesto (a) contiene 2 grupos cloro (**dicloro**) y 2 grupos amino (**diamín**), unidos al átomo central **paladio**, que tiene número de oxidación +2:



El nombre del compuesto es: **Diamíndicloropaladio(II)**

El compuesto (b) también es neutro, contiene 5 grupos CO (**pentacarbonil**) unidos al átomo central **hierro**, que tiene número de oxidación cero:



por lo tanto el nombre es: **Pentacarbonilhierro(0)**

4. Indique el nombre de los siguientes compuestos: (a) $K_4[Ni(CN)_4]$; (b) $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$; (c) $[Cr(NH_3)_6][Co(ox)_3]$

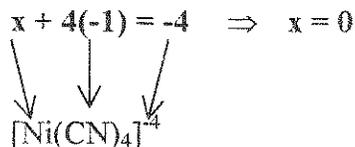
Solución:

• **Método 1**

Los 3 compuestos planteados corresponden a sales complejas.

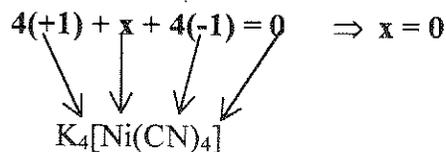
- (a) En este caso se trata de una sal en que el anión es un ion complejo. Como la fórmula contiene 4 átomos de ion potasio (es decir, 4 cargas positivas), entonces el anión complejo debe poseer carga negativa -4 y así, neutralizar las cargas positivas ya que la sal es neutra.

Analizando el anión complejo $[Ni(CN)_4]^{-4}$ se observan 4 grupos cianuro (**tetraciano**) unidos al átomo central níquel, con estado de oxidación cero:



Entonces, el anión se denomina **tetracianoniquelato(0)**, el cual se une al catión **potasio** y por tanto, la sal se denomina **Tetracianoniquelato(0) de potasio**.

Otra forma de calcular el estado de oxidación del níquel, es aplicando el cálculo a la fórmula completa:



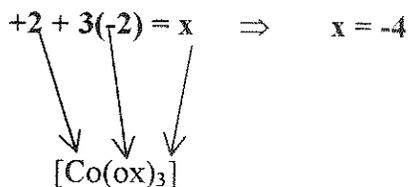
- (b) Ahora la sal compleja, está formada por un catión complejo y como anión el grupo nitrato.

Como cada grupo nitrato tiene carga -1, entonces la carga total negativa es -2 y por tanto la carga del catión complejo debe ser +2.

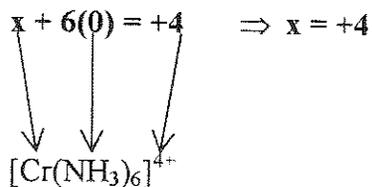
Como el catión complejo es $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$, su nombre es **tetraamíncobre(II)** y al unirse con el anión **nitrato** forma la sal, cuyo nombre es **Nitrato de tetraamíncobre(II)**.

- (c) Tanto catión como anión de la sal, son iones complejos y al estar unidos en una relación 1:1, indica que la carga de ambos iones debe ser igual. Analizando cada ion por separado tenemos lo siguiente:

El anión está formado por 3 grupos oxalato (**trioxalato**) unido al cobalto, ion metálico que actúa con número de coordinación 2 ó 3. Si suponemos que actúa con índice de coordinación +2, entonces el ion complejo tendría carga -4, ya que:



Al tener el anión carga -4, el catión tendría que estar con carga +4 y por tanto el número de oxidación del cromo sería:

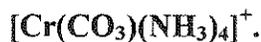


Obviamente, el resultado obtenido no es válido y por tanto debemos reiniciar los cálculos, ahora suponiendo que el cobalto está actuando con número de

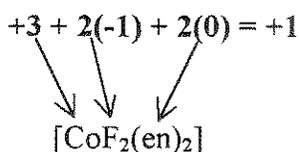
Al escribir la fórmula, a continuación del metal se indica los grupos negativos (en este caso el carbonato) y a continuación los neutros (4 grupos NH_3):



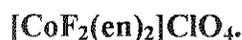
La carga del ion complejo corresponde a la suma de las cargas parciales: $+3 + 1(-2) + 4(0) = +1$ y por lo tanto, la fórmula es



- (c) En la sal planteada, el catión complejo contiene dos iones fluoruro, dos grupos etiléndiamina (se utilizó prefijo bis por ser ligando con nombre compuesto) y un ion cobalto con número de oxidación +3. Sabiendo esto, se determina la carga del complejo



Como el anión perclorato (ClO_4^-) tiene una sola carga negativa, se necesita sólo un anión para balancear la carga positiva del catión complejo. La fórmula es, por lo tanto:

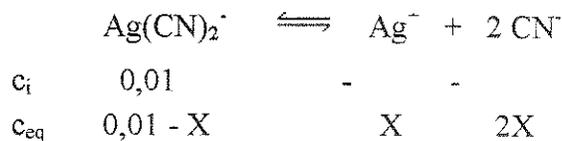


6. Calcular la concentración molar de Ag^- en: (a) una solución de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 0,01 M; (b) en una solución $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 0,01 M y 0,01 M en CN^- . ($K_i [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,8 \times 10^{-19}$)

Solución:

- (a) De aquí en adelante se omitirán los corchetes de las fórmulas de los complejos, con el fin de evitar confusiones con los corchetes que indican concentraciones molares en la expresión de la constante de equilibrio.

Planteando el equilibrio iónico del ion complejo se tiene:



$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$$

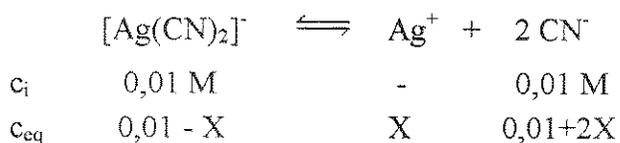
$$1,8 \times 10^{-19} = \frac{X \cdot (2X)^2}{0,01 - X} = \frac{4X^3}{0,01 - X}$$

despreciando X frente a 0,01 y despejando, se tiene:

$$X = \sqrt[3]{\frac{1,8 \times 10^{-19} \times 0,01}{4}} = 7,7 \times 10^{-8}$$

por lo tanto, la $[\text{Ag}^+] = 7,7 \times 10^{-8} \text{ M}$.

(b) En este caso, el equilibrio es el siguiente:



$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$$

$$1,8 \times 10^{-19} = \frac{X \cdot (0,01 + 2X)^2}{0,01 - X}$$

despreciando X frente a 0,01 y despejando, se tiene:

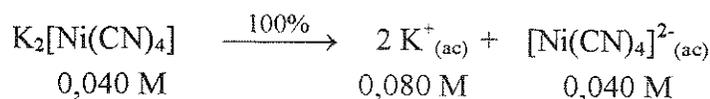
$$X = \frac{1,8 \times 10^{-19}}{0,01} = 1,8 \times 10^{-17}$$

por lo tanto, la $[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-17} \text{ M}$, muy inferior al resultado anterior como es lógico, al encontrarnos con la presencia de un ion común.

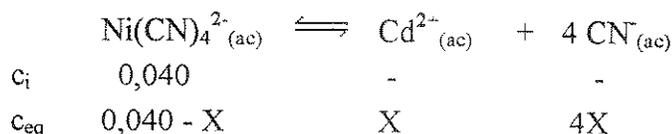
7. ¿Cuál es la concentración de ion CN^- existente en una solución acuosa que contiene 0,020 moles de $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ en 500 mL? (b) ¿Cuál es la $[\text{Ni}^{2+}]$ en esta solución, si hay suficiente KCN adicional para dar una concentración total de CN^- de 0,10 M?

Solución:

- (a) Como todas las sales, el $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, al disolverse en agua se encuentra totalmente disociada y las concentraciones molares de los iones serán:



El ion complejo se disocia sólo parcialmente, de acuerdo a la constante de disociación o de inestabilidad (K_i), que tiene un valor de 1×10^{-22} .



$$1 \times 10^{-22} = \frac{X \cdot (4X)^4}{0,04 - X}$$

despreciando X frente a 0,04 y despejando, se tiene:

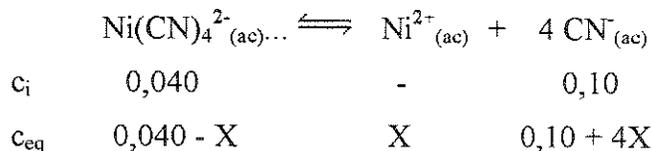
$$X = \sqrt[5]{\frac{1 \times 10^{-22} \times 0,04}{256}} = 6,9 \times 10^{-6}$$

este valor es la $[\text{Ni}^{2+}]$ y por lo tanto la concentración de CN^- será:

$$[\text{CN}^-] = 4 \times 6,9 \times 10^{-6} = 2,76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Nota: El valor de $X = 6,9 \times 10^{-6}$ calculado por el método de aproximación, despreciando X de la diferencia $(0,04 - X)$ indica que es una buena aproximación, ya que comparado con el valor 0,04, representa apenas el 0,017%.

- (b) Ahora se tiene un sistema en equilibrio que contiene además un exceso de CN^- , (0,10 M), lo que provocará un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda y por tanto una disminución de la $[\text{Ni}^{2+}]$ en el equilibrio:



$$1 \times 10^{-22} = \frac{X (0,10 + 4X)^4}{0,04 - X}$$

despreciando X frente a 0,04 y por lo tanto, también frente a 0,10 y despejando, se tiene:

$$X = \frac{1 \times 10^{-22} \times 0,04}{(0,10)^4} = 4,0 \times 10^{-20}$$

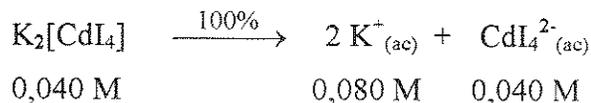
es decir, la concentración de Ni^{2+} es $4,0 \times 10^{-20}$ M, muy inferior al caso anterior que era $6,9 \times 10^{-9}$ M.

8. ¿Cuál es la concentración de I^- existente en una solución acuosa que contiene 0,020 moles de $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$ en 500 mL? (b) ¿Cuál es la $[\text{Cd}^{2+}]$ en esta solución, si hay suficiente KI adicional para dar una concentración total de I^- de 0,10 M?

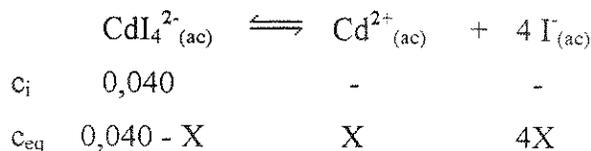
Solución:

- (a) Este problema es exactamente igual al problema 7, con la única diferencia del ion complejo utilizado y por tanto de su constante de inestabilidad.

Las concentraciones molares de los iones serán:



El ion complejo se disocia en parte, regido por $K_i = 5 \times 10^{-7}$ (comparando con el ion $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ se observa que el tetrayodocadmato(II) es mucho más estable).



$$5 \times 10^{-7} = \frac{X \cdot (4X)^4}{0,04 - X}$$

si se desprecia X frente a $0,04$, se tiene:

$$X = \sqrt[5]{\frac{5 \times 10^{-7} \times 0,04}{256}} = 9,5 \times 10^{-3}$$

al comparar el valor de X con la concentración inicial ($0,04$ M), se observa que es muy grande (representa el 23,8%) y por lo tanto no es correcto despreciar X frente a la concentración inicial de ion complejo.

Resolviendo nuevamente el problema, sin despreciar X del denominador, se tiene:

$$5 \times 10^{-7} = \frac{X \cdot (4X)^4}{0,04 - X}$$

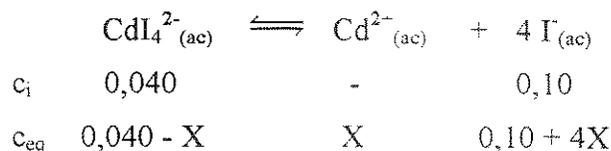
$$2 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-7} X = 256 X^5$$

$$256 X^5 + 5 \times 10^{-7} X = 2 \times 10^{-8}$$

resolviendo por método de aproximación se obtiene que $X = 9,05 \times 10^{-5}$ y por lo tanto:

$$[\Gamma^-] = 4 X = 4 \times 9,05 \times 10^{-5} = 0,0362 \text{ M.}$$

- (b) Nuevamente se tiene un equilibrio que contiene un exceso de ion común, $\Gamma^- = 0,10$ M, lo que provocará un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda y por tanto una disminución de la $[\text{Cd}^{2+}]$ en el equilibrio:



$$5 \times 10^{-7} = \frac{X \cdot (0,10 + 4X)^4}{0,04 - X}$$

despreciando X frente a $0,04$ y por lo tanto, también frente a $0,10$ y despejando, se tiene:

$$X = \frac{5 \times 10^{-7} \times 0,04}{(0,10)^4} = 2,0 \times 10^{-4}$$

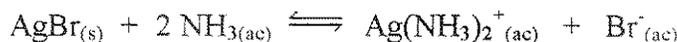
es decir, la concentración de Cd^{2+} es $2,0 \times 10^{-4}$ M, inferior a la que existía en ausencia de ion común que era $9,05 \times 10^{-3}$ M.

Nota: En este caso, fue correcto despreciar X frente a 0,040 M y 0,10 M, ya que $2,0 \times 10^{-4}$ equivale apenas al 0,5% de la concentración inicial de ion complejo.

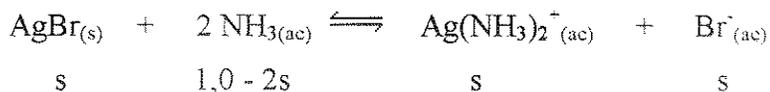
9. Determine la solubilidad del AgBr en solución 1,0 M de NH_3 $K_{ps} \text{ AgBr} = 5,0 \times 10^{-13}$; $K_i \text{ Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 6,8 \times 10^{-8}$. Compare con la solubilidad de AgBr en agua pura.

Solución

Al agregar AgBr sólido a una solución de NH_3 se formará el ion complejo diaminplata(I), de acuerdo a la siguiente ecuación:



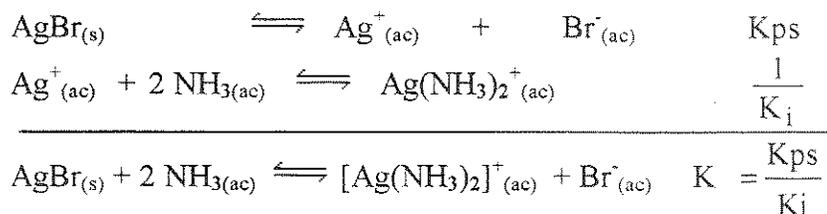
En este proceso, se disolverá una cantidad indeterminada de AgBr, que se expresará como s. De esta manera se pueden expresar las concentraciones de equilibrio de todas las demás especies en función de s:



La expresión de equilibrio de esta reacción es:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

El valor de K para esta expresión es desconocido, sin embargo se puede obtener combinando las constantes conocidas: K_{ps} y K_i :



Por lo tanto

$$K_{\text{total}} = \frac{K_{\text{ps}}}{K_i} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

reemplazando

$$\frac{5,0 \times 10^{-13}}{6,8 \times 10^{-8}} = 7,4 \times 10^{-6} = \frac{s^2}{(1,0 - 2s)^2}$$

Considerando que la K es del orden de 10^{-6} y que la concentración inicial de NH_3 es grande, se desprecia la incógnita del denominador:

$$7,4 \times 10^{-6} = s^2$$

$$s = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Como s representa la cantidad de moles de AgBr que se disuelven por litro de solución de amoníaco, entonces corresponde a la solubilidad buscada.

Comparando con la solubilidad del AgBr en agua pura:

$$K_{\text{ps}} = s^2$$

$$5,0 \times 10^{-13} = s^2$$

$$s = 7,1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

La solubilidad aumenta aproximadamente 4.000 veces con respecto al agua pura.

10. ¿Cuántos gramos de AgBr se disolverán en 1 L de NH_3 , si la solución resultante es 2,0 M en NH_3 ? Compare el resultado con la solubilidad molar del AgBr en agua pura. ($K_{\text{ps}} \text{ AgBr} = 5 \times 10^{-13}$; $K_i \text{ Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 6,8 \times 10^{-8}$)

Solución:

• **Método 1.**

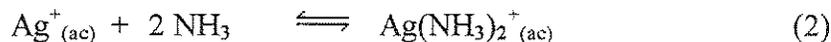
La solubilidad del AgBr en agua viene dada por el equilibrio:



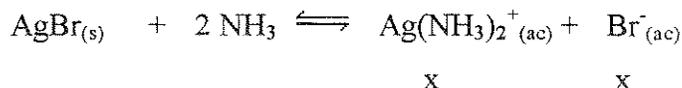
donde $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ y por lo tanto la solubilidad $s = \sqrt{K_{\text{ps}}} = 7,1 \times 10^{-7} \text{ M}$

En este caso, la concentración final de ambos iones es igual, por estar en relación 1:1 en la ecuación estequiométrica.

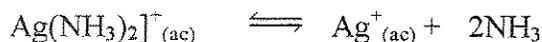
Distinto será el equilibrio al agregar NH_3 , ya que reaccionará el ion Ag^+ formando el ion complejo según la ecuación:



es decir, la solubilidad del AgBr vendrá dada por la ecuación:



De acuerdo a la estequiometría de esta reacción, la solubilidad del AgBr estará medida por la concentración final de Br^- , la que debe ser igual a la de ion complejo. La de ion plata no se puede conocer directamente del K_{ps} , ya que existirá un nuevo equilibrio que va a depender de la constante de inestabilidad del complejo, el cual libera Ag^+ y NH_3 según la reacción



en donde, la concentración de Ag^+ que queda en solución a partir del complejo, en cualquier caso, no podrá ser inferior a la relación del K_{ps} del AgBr , es decir:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Br}^-]}$$

reemplazando estos términos en la expresión de equilibrio del ion complejo, se tiene:

$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$$6,8 \times 10^{-8} = \frac{K_{\text{ps}} [\text{Cl}^-] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{5 \times 10^{-13} \times (2)^2}{\text{X}} = \frac{5 \times 10^{-13} \times (2)^2}{\text{X}^2}$$

$$\text{X} = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-13} \times (2)^2}{6,8 \times 10^{-8}}} = 5,4 \times 10^{-3}$$

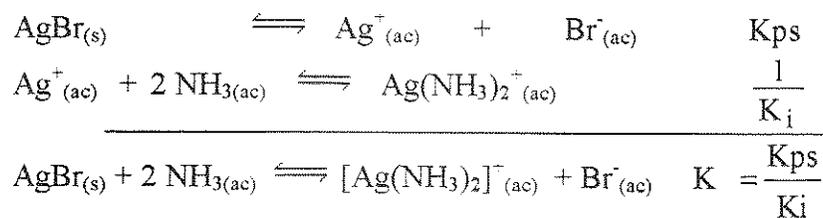
Teniendo en cuenta que el valor de X es igual a la concentración de ion Br^- , como también es igual a la de ion complejo, entonces la solubilidad del AgBr en NH_3 2 M es $5,4 \times 10^{-3}$ M, es decir la solubilidad del AgBr , es aproximadamente 7600 veces mayor que en agua pura..

Conocido el peso molecular del AgBr (188g/mol), se puede calcular los gramos de sal disuelta por cada litro de solución:

$$5,4 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 188 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,0 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ AgBr disuelto}$$

• **Método 2.**

Considerando la suma de las 2 reacciones planteadas en el método 1, las que se rigen por las correspondientes constantes de equilibrio, se tiene:



se puede observar claramente, que por cada mol disuelto de precipitado, se formará 1 mol de complejo y 1 mol de Br^- , por lo tanto la solubilidad del AgBr corresponderá a la concentración que se obtenga en el equilibrio de cada ion.

La expresión de la constante de equilibrio será:

$$K_{\text{total}} = \frac{K_{ps}}{K_i} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$\frac{5 \times 10^{-13}}{6,8 \times 10^{-8}} = 7,35 \times 10^{-6} = \frac{X^2}{2^2}$$

$$X = 5,4 \times 10^{-3}$$

Se disuelven $5,4 \times 10^{-3}$ moles por litro de AgBr (P.M.= 188 g/mol), lo que equivale a 1,0 g/L

11. ¿Cuál es la concentración molar máxima de ion S^{2-} en una solución 0,20 M de $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ y 2,0 M en NH_3 , sin que se forme precipitado de CdS ? (K_i $Cd(NH_3)_4^{2+} = 2,5 \times 10^{-7}$; K_{ps} $CdS = 3,6 \times 10^{-29}$)

Solución:

• **Método 1.**

En primer lugar, se determina la concentración libre de ion Cd^{2+} , producto de la disociación del complejo:

La sal compleja $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ se disocia 100% y por lo tanto, la concentración de ion complejo es 0,20 M, disociándose en:



$$K_i = \frac{[Cd^{2+}][NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}$$

$$2,1 \times 10^{-7} = \frac{X(2,0 + 4X)^4}{(0,20 - X)}$$

Despreciando X tanto en el denominador como en el numerador, debido a que la alta concentración de NH_3 impide la disociación del complejo, por lo cual X debe tener un valor pequeñísimo:

$$2,1 \times 10^{-7} = \frac{X(2)^4}{0,20}$$

de donde $X = 2,6 \times 10^{-9}$ M y corresponde a la $[Cd^{2+}]$ en el equilibrio.

Como el K_{ps} del CdS es $3,6 \times 10^{-29}$, entonces la concentración máxima de iones S^{2-} , sin que se precipite CdS será:

$$K_{ps} = [Cd^{2+}][S^{2-}]$$

$$3,6 \times 10^{-29} = 2,6 \times 10^{-9} [S^{2-}]$$

$$[S^{2-}] = 1,4 \times 10^{-20} \text{ M}$$

Esta concentración corresponde al valor máximo que puede existir en solución sin que el producto iónico sobrepase el valor del K_{ps} , y por lo tanto no se produzca precipitación.

Problemas para Resolver

- 5.1. Especifique el número de oxidación del átomo central en cada uno de los siguientes compuestos: (a) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$; (b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$; (c) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
- (0 + 1) + 2 + (-1 · 6) = 0
- 5.2. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
- ion diclorobis(etilendiamina)cromo(III);
 - ion hexanitrocobaltato(III);
 - nitrato de diaminplata(I);
 - ion tetraaminocobre(II);
 - ion diacuodioxalatocromato(III);
 - cloruro de tetraaminacuoclorocobalto(III);
 - ion dibromodicianoniquelato(II).
 - cloruro de pentaaminoclorocobalto(III);
 - diclorodioxalatocromato(VI) de cesio.
- 5.3. Escriba los nombres de las siguientes especies complejas:
- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]^+$;
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$;
 - $\text{K}_2[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$;
 - $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$;
 - $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$;
 - $[\text{FeF}_6]^{3-}$;
 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
 - $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]_2$
 - $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- 5.4. Se preparó una solución 0,050 M de $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. La concentración de equilibrio de ion Ag^+ resultó ser $5,6 \times 10^{-8}$ M. Determine el valor de la constante de inestabilidad, K_i , para el ion complejo $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.
- 5.5. Se prepara una solución $3,0 \times 10^{-2}$ M de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ disolviendo el sólido en agua. Si la constante K_i del ion complejo es $6,8 \times 10^{-8}$, ¿cuál es la concentración de ion Ag^+ y NH_3 en la solución de equilibrio, asumiendo que el NH_3 no se disocia como base. ¿ qué fracción del ion complejo se disocia?
- 5.6. Se agrega solución de NH_3 0,100 M sobre un exceso de AgCl sólido. La ecuación de la reacción es : $\text{AgCl}_{(s)} + 2 \text{NH}_{3(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$. Determine las

- concentraciones en equilibrio de todas las especies que se encuentran en solución.
 $K_{ps} \text{AgCl} = 1,2 \times 10^{-10}$; $K_i \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 6,8 \times 10^{-8}$.
- 5.7. Se prepara una solución que contiene una concentración 0,100 M de Cd^{2+} y 0,400 M de NH_3 . Se encuentra que en el equilibrio la concentración de ion Cd^{2+} libre es $1,0 \times 10^{-2}$ M ¿cuál deberá ser el valor de K_i para el ion complejo $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ si es la única reacción significativa que ocurre en la solución?
- 5.8. El ion complejo CdBr^+ se forma al mezclar soluciones de Cd^{2+} y Br^- . En una determinada solución que contiene 0,60 M de cadmio total se encuentra que sólo el 20,0 % del total existe como ion Cd^{2+} libre cuando la concentración de ion Br^- libre es $5,2 \times 10^{-2}$ M. Determine la K_i para la disociación del ion complejo, de acuerdo a la siguiente ecuación: $\text{CdBr}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Br}^-$.
- 5.9. Se preparó una solución 0,16 M de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Al realizar un análisis a la mezcla de equilibrio se descubrió que la concentración de NH_3 era $2,0 \times 10^{-3}$ M. Asumiendo que el único equilibrio es: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$, calcule K_i .
- 5.10. Se preparó una solución de $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ disolviendo 63,0 g de la sal compleja en agua. El volumen total resultó ser 0,600 L. En el equilibrio se encontró que la concentración de ion CN^- era $2,0 \times 10^{-16}$ M. Asumiendo que el único equilibrio involucrado es la disociación del ion complejo de acuerdo a la siguiente ecuación: $\text{Au}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2 \text{CN}^-$, determine el valor de K_i .
- 5.11.-La constante de inestabilidad para HgCl_4^{2-} en solución acuosa es $8,5 \times 10^{-16}$ para la reacción: $\text{HgCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4 \text{Cl}^-$. Asumiendo que este es el único equilibrio involucrado, determine la concentración de todas las especies en el equilibrio que se alcanza a partir de la disolución de 0,50 moles de $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ en agua para completar 1,00 L de solución.
- 5.12. La reacción de disociación de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ puede representarse por la ecuación: $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4 \text{SCN}^-$, que tiene un valor de $K_i = 1,2 \times 10^{-21}$. Determine: (a) el porcentaje de disociación de una solución de $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 0,100 M, asumiendo que esta es la única reacción que ocurre; (b) las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.
- 5.13. El hidróxido de plomo(II), $\text{Pb}(\text{OH})_2$, se disuelve hasta cierto grado en una solución 1,0 M de NaOH . Asumiendo un exceso de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ sólido, (a) ¿cuáles son las concentraciones de equilibrio de iones Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ y OH^- ; (b) ¿cuál es la solubilidad total del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ en la solución de NaOH 1,0 M?
 $K_{ps} \text{Pb}(\text{OH})_2 = 1,0 \times 10^{-16}$, $K_i \text{Pb}(\text{OH})_3^- = 1,3 \times 10^{-14}$.
- 5.14. (a) Calcule la K_{eq} para la reacción: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{CN})_6^{3-} + 6 \text{NH}_3$, $K_i \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} = 2,2 \times 10^{-34}$; $K_i \text{Co}(\text{CN})_6^{3-} = 1,0 \times 10^{-64}$; (b) ¿cuál es la concentración de NH_3 en el equilibrio cuando las concentraciones de ambos iones complejos de cobalto es la misma y la concentración de ion CN^- libre es $1,0 \times 10^{-6}$ M?

- 5.15. La constante de equilibrio para la disociación de CdI^+ mediante la reacción $\text{CdI}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{I}^-$ es $5,2 \times 10^{-3}$. En una solución que contiene una concentración total de cadmio de 0,200 M y una concentración de ion I total de 0,200 M, ¿qué fracción del cadmio presente existe en forma de complejo?
- 5.16. Una solución acuosa de HgCl_2 0,0100 M está disociada en 0,029%. Calcular K_i para la reacción: $\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, asumiendo que este es el único equilibrio importante que se establece en la solución.
- 5.17. La constante de inestabilidad del ion complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ es $6,8 \times 10^{-8}$. Si se añade NH_3 a una solución que contiene AgNO_3 0,300 M, ¿cuál es la concentración de NH_3 cuando el 85% de la plata ha sido convertida a $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$?
- 5.18. Se mezcla 0,500 L de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,0200 M con 0,500 L de NaF 0,0200 M. La reacción que ocurre involucra la formación de FeF^{2+} . Cuando se alcanza el equilibrio la concentración de FeF^{2+} es $9,8 \times 10^{-3}$ M (a) Calcule las concentraciones de iones Fe^{3+} y F^- ; (b) calcule el valor de K_i .
- 5.19. El ion complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ tiene $K_i = 4,9 \times 10^{-14}$. Si se debe preparar una solución en la cual el 33,3 % del ion complejo se encuentre disociado de acuerdo a la reacción: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$, ¿qué concentración de NH_3 libre debe haber en la solución si el equilibrio anterior es el único a considerar?
- 5.20. Se agita un exceso de AgIO_3 sólido ($K_{ps} = 3,0 \times 10^{-8}$) en 300 mL de solución de NH_3 0,50 M, (a) calcule que masa de AgIO_3 se ha disuelto cuando se alcanza el equilibrio. ($K_i \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 6,8 \times 10^{-8}$; (b) determine la concentración de NH_3 en el equilibrio.
- 5.21. El hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})_3$ es ligeramente soluble en NaOH diluido. Se introduce un exceso de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en una solución que contiene inicialmente 0,60 mol/L de NaOH . En el equilibrio se encuentra que la concentración de ion OH^- es 0,43 M. Determine la constante de equilibrio para la reacción: $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Si el K_{ps} de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ es $2,0 \times 10^{-30}$, determine la K_i para la reacción: $\text{Cr}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4 \text{OH}^-$.
- 5.22. La hidrólisis de un catión en solución acuosa es una manera alternativa de describir la formación de hidroxocomplejos. (a) Demuestre que la constante de hidrólisis (K_h) del Be^{2+} está directamente relacionada con la constante para la reacción: $\text{BeOH}^+ \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + \text{OH}^-$. K_h para la formación de BeOH^+ es $1,0 \times 10^{-6}$; (b) determine K_i de BeOH^+ .
- 5.23. Una solución contiene NH_3 0,200 M, NaCN 0,200 M y AgNO_3 0,200 M ($K_i \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 6,8 \times 10^{-8}$; $K_i \text{Ag}(\text{CN})_2^- = 1,4 \times 10^{-20}$). Determine: (a) la constante de equilibrio para la reacción: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2 \text{NH}_3$; (b) determine la razón de concentraciones $[\text{NH}_3]/[\text{CN}^-]$ cuando se establece el equilibrio.

Electroquímica

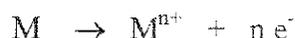
Capítulo 6

La rama de la química que se refiere a las relaciones entre electricidad y reacciones químicas es la **electroquímica**.

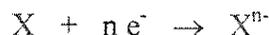
Aquellas reacciones químicas en las que el número de oxidación (también denominado estado de oxidación) de una o más sustancias cambia, se llaman reacciones de **oxidación-reducción** (o reacciones redox)

6.1. OXIDACIÓN – REDUCCIÓN

- *Un átomo, ion o molécula se oxida cuando en un proceso químico pierde electrones, aumentando el número de oxidación; esos electrones son transferidos a otra sustancia denominada oxidante. La ecuación de oxidación es:*

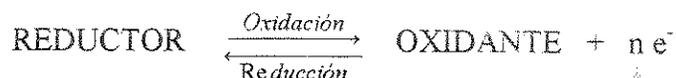


- *Un átomo, molécula o ion se reduce cuando en un proceso químico gana electrones, disminuyendo el número de oxidación; los electrones son transferidos desde otra sustancia denominada agente reductor. La ecuación de reducción es:*



- *Por tanto, para que una sustancia gane electrones, otra tiene que perderlos. La reacción que tiene lugar entre un oxidante y un reductor se denomina reacción de óxido-reducción, o más frecuentemente, **reacción redox**.*

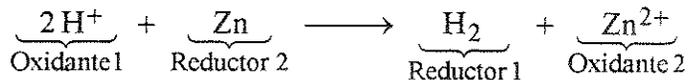
Ambos procesos se pueden sintetizar en la expresión:



- *Estas reacciones ocurren entre parejas de óxido-reducción, llamadas **pares conjugados redox**. En general:*



Ejemplo: Cuando el Zn se pone en contacto con ácido sulfúrico se produce la reacción:



- Hay reacciones en las que la misma sustancia se oxida y se reduce; estos procesos reciben el nombre de **dismutación** o **desproporción**.

6.2. NÚMERO DE OXIDACIÓN

A cada átomo de un compuesto se le asigna un número de oxidación (N.O.), que se define como el número de electrones ganados o perdidos con respecto al átomo aislado. En su asignación se asume que en un enlace, el elemento más electronegativo retiene los electrones de enlace. Por tanto el número de oxidación no es una carga real, ya que en enlaces covalentes o parcialmente covalentes los electrones no son completamente transferidos.

En vez de ocupar las estructuras de Lewis y las electronegatividades, es más rápido determinar los números de oxidación mediante las siguientes reglas:

1. *El número de oxidación de un átomo en su forma elemental es cero.* Por ejemplo, Na, Ca, H₂, N₂, P₄ tienen N.O. igual a cero
2. *El N.O. de un ion monoatómico coincide con su carga.* Por ejemplo, Na⁻, S²⁻, Ca²⁺ tienen N.O. igual a +1, -2 y +2, respectivamente.
3. *La suma algebraica de los números de oxidación es igual a cero en un compuesto eléctricamente neutro y es igual a la carga general para una especie iónica.* Por ejemplo, en el NH₃, la suma de los N.O. es cero, mientras que en el NH₄⁺ es +1.
4. *El número de oxidación del H en sus compuestos es -1, excepto en los hidruros metálicos, que es +1.*
5. *El número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es -2, excepto en los peróxidos, que es -1.*
6. *El número de oxidación de los metales alcalinos en sus compuestos, es siempre +1. Para los alcalino-térreos es siempre +2.*
7. *En los halogenuros, el número de oxidación de los halógenos es siempre -1.*

Ejemplo 1 : Para determinar el número de oxidación del azufre en el CaS, hay que tener en cuenta que es una especie neutra, por lo tanto:

$$\text{N.O.}_{\text{Ca}} + \text{N.O.}_{\text{S}} = 0$$

El calcio es un metal alcalino-térreo, por lo tanto su número de oxidación es +2, entonces:

$$+2 + X = 0$$

$$X = -2$$

Ejemplo 2: Para determinar el número de oxidación del azufre en el ion sulfato, SO_4^{2-} , hay que tener en cuenta que es una especie iónica de carga 2-, por lo tanto:

$$\text{N.O.}_{\text{S}} + 4(\text{N.O.}_{\text{O}}) = -2$$

$$\text{N.O.}_{\text{S}} + 4(-2) = -2$$

$$\text{N.O.}_{\text{S}} = -2 + 8 = +6$$

De los dos ejemplos se concluye que un mismo elemento puede tener distinto número de oxidación en distintos compuestos.

Por otra parte, no se debe confundir número de oxidación con valencia. En los siguientes compuestos, el carbono tiene valencia 4, pero su número de oxidación es distinto en cada uno de ellos: CH_4 (-4), CH_3I (-2), CH_2I_2 (0) y CHI_3 (+2).

6.3. AJUSTE DE ECUACIONES REDOX

El ajuste estequiométrico de reacciones redox puede lograrse a través de diversas formas. Una de ellas es el denominado **método del ion-electrón**, que se describe a continuación por ser el más utilizado.

- **Método del Ion-Electrón**

La base de este método consiste en separar la reacción completa en semirreacciones que representan los cambios de oxidación y de reducción.

Las etapas a seguir se resumen como sigue:

1. Escribir la ecuación a ajustar, teniendo en cuenta la disociación iónica de aquellas sustancias que la experimenten

Ejemplo: La reacción:



Ejemplo 1 : Para determinar el número de oxidación del azufre en el CaS, hay que tener en cuenta que es una especie neutra, por lo tanto:

$$\text{N.O.}_{\text{Ca}} + \text{N.O.}_{\text{S}} = 0$$

El calcio es un metal alcalino-térreo, por lo tanto su número de oxidación es +2, entonces:

$$+2 + X = 0$$

$$X = -2$$

Ejemplo 2: Para determinar el número de oxidación del azufre en el ion sulfato, SO_4^{2-} , hay que tener en cuenta que es una especie iónica de carga 2-, por lo tanto:

$$\text{N.O.}_{\text{S}} + 4(\text{N.O.}_{\text{O}}) = -2$$

$$\text{N.O.}_{\text{S}} + 4(-2) = -2$$

$$\text{N.O.}_{\text{S}} = -2 + 8 = +6$$

De los dos ejemplos se concluye que un mismo elemento puede tener distinto número de oxidación en distintos compuestos.

Por otra parte, no se debe confundir número de oxidación con valencia. En los siguientes compuestos, el carbono tiene valencia 4, pero su número de oxidación es distinto en cada uno de ellos: CH_4 (-4), CH_3I (-2), CH_2I_2 (0) y CHI_3 (+2).

6.3. AJUSTE DE ECUACIONES REDOX

El ajuste estequiométrico de reacciones redox puede lograrse a través de diversas formas. Una de ellas es el denominado **método del ion-electrón**, que se describe a continuación por ser el más utilizado.

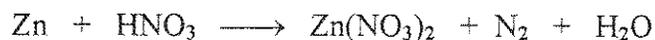
- **Método del Ion-Electrón**

La base de este método consiste en separar la reacción completa en semirreacciones que representan los cambios de oxidación y de reducción.

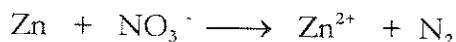
Las etapas a seguir se resumen como sigue:

1. Escribir la ecuación a ajustar, teniendo en cuenta la disociación iónica de aquellas sustancias que la experimenten

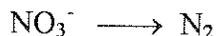
Ejemplo: La reacción:



se puede expresar como:



2. Se escriben por separado ambas semirreacciones



3. Se ajustan los átomos de los elementos distintos de H y O:



3.1. *Ajuste de oxígeno e hidrógeno en medio ácido.* Cuando en un miembro de la semirreacción hay un exceso de n átomos de oxígeno, se ponen en el otro miembro n moléculas de agua. Los átomos de H introducidos al agregar agua se ajustan con los iones H^+ que se agregan en el miembro contrario, es decir, donde existía inicialmente un exceso de átomos de O.

3.2. *Ajuste de oxígeno e hidrógeno en medio básico.* En el miembro de la semirreacción con exceso de átomos de oxígeno se agregan tantas moléculas de agua como átomos de oxígeno en exceso haya. El excedente de O y de H se compensa agregando iones OH^- en el miembro contrario.

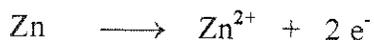
El ejemplo que se está desarrollando para ir mostrando cada uno de los pasos a seguir está en medio ácido (HNO_3), por lo tanto:



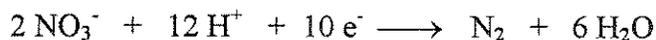
La otra semirreacción ya está ajustada en átomos.

4. *Ajuste de la carga en cada semirreacción.* Cuando la semirreacción está ajustada en átomos, se iguala la carga entre los dos miembros de la semirreacción. Para realizar esta operación se contabilizan todas las cargas en cada lado de la semirreacción y entonces se agrega electrones (cargas negativas) en el miembro que tenga exceso de cargas positivas (o déficit de cargas negativas).

En la primera semirreacción, la carga al lado izquierdo es 0 y al lado derecho es +2, por lo tanto se agregan 2 electrones al lado derecho para que la suma algebraica resulte 0, igual que al lado izquierdo:



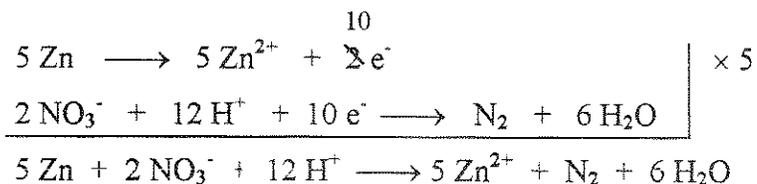
En la otra semirreacción, la carga total al lado izquierdo es +10, mientras que al lado derecho no existen especies cargadas (carga cero), por lo cual se debe agregar 10 electrones al lado izquierdo:



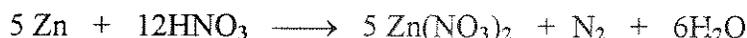
5. Se iguala el número de electrones de ambas semirreacciones. Para ello se multiplican por un factor tal que:

$$N^\circ \text{ de electrones captados} = N^\circ \text{ de electrones cedidos}$$

Para obtener la ecuación iónica ajustada, se suman ambas semirreacciones. Los electrones, que aparecen en igual número en ambos miembros, se eliminan.



6. Los coeficientes de las especies se trasladan a la ecuación original:



7. Obsérvese que, debido a los 12 H^+ , se puso un coeficiente 12 al HNO_3 , aunque en la semirreacción de reducción aparecían sólo 2 NO_3^- . En la semirreacción sólo aparecen aquellos iones nitrato que se reducen para convertirse en N_2 , pero habrá otros 10 iones nitrato necesarios para compensar los nitratos que aparecen formando la sal de zinc.
8. Al final se debe verificar que todos los átomos quedaron igualados en número. Algunas veces es necesario igualar por tanteo alguna especie que aparece en la ecuación global, pero que no interviene directamente en el proceso redox.

6.4. PILAS

Las pilas voltaicas (o galvánicas) son células electroquímicas en las que tiene lugar espontáneamente un proceso de oxidación-reducción que produce energía eléctrica.

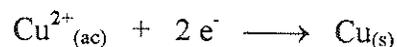
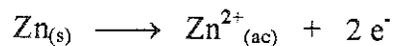
Para que se produzca un flujo de electrones es necesario separar físicamente las dos semirreacciones del proceso.

Una de estas reacciones ocurre al introducir la lámina de Zn en una disolución que contiene iones cúpricos (por ejemplo sulfato cúprico, de color azul). Se observa que la disolución se decolora y, simultáneamente, cobre metálico se deposita sobre la lámina. Por otra parte, analizando el contenido de la disolución se detecta la presencia de iones Zn^{2+} . Todo ello pone de manifiesto que ha tenido lugar espontáneamente la siguiente reacción redox:



Esta reacción, en la que está basada la pila de Daniell, se produce por una mayor tendencia de los iones Zn^{2+} a estar en disolución que los iones Cu^{2+} . Cada ion Zn^{2+} que se

disuelve de la lámina dos electrones en la lámina que son captados por un ion Cu^{2+} de la disolución, reduciéndose a Cu metálico. Los iones sulfato quedan como “espectadores” del proceso. Para que se produzca una corriente continua es necesario que los electrones pasen por un circuito eléctrico externo, lo que ocurre cuando se separan las dos semirreacciones en diferentes compartimientos:



De esta forma, los electrones liberados en la reacción de oxidación del Zn pasan por un conductor para reducir al ion Cu^{2+} .

La separación de ambos procesos puede realizarse utilizando un tabique poroso, o utilizando dos recipientes unidos por un **punto salino** (ver Fig. 6.2)

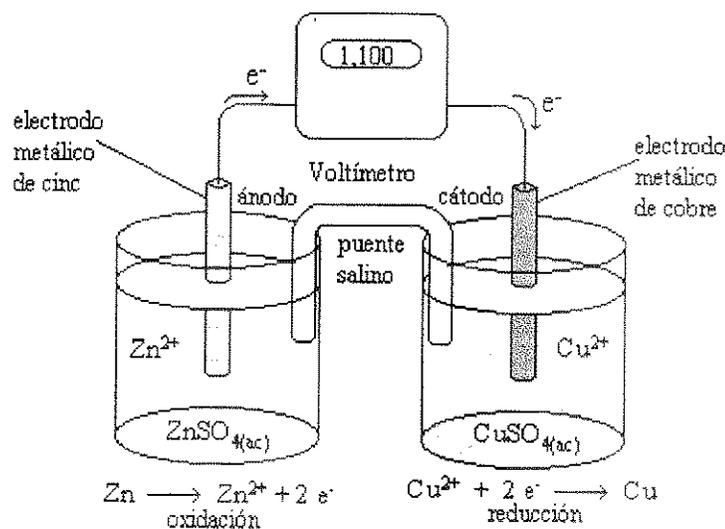


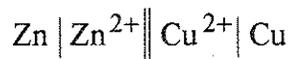
Fig.6.2. El potencial normal de la pila Zn/Cu es 1,10 V.

Un puente salino es un tubo en forma de U que contiene una disolución concentrada de electrolito inerte respecto al proceso redox (por ejemplo, KCl). El puente salino cumple 3 funciones: permite el contacto eléctrico entre las disoluciones, impide que se mezclen y mantiene la neutralidad eléctrica en cada semipila.

A medida que transcurre el proceso, la lámina de zinc se va disolviendo y perdiendo peso, mientras que lo gana la de cobre al depositarse cobre metálico sobre ella. En las disoluciones, la concentración de iones Zn^{2+} , va aumentando, mientras que la concentración de iones Cu^{2+} va disminuyendo. Al cabo de cierto tiempo la pila se agota.

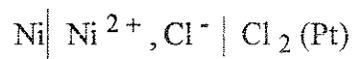
Se debe tener cuidado respecto a los signos de los electrodos de la celda voltaica. Los electrones se liberan en el ánodo y fluyen fuera de él. Como los electrones tienen carga negativa, se otorga al **ánodo un signo negativo**. Por el contrario, los electrones fluyen desde el cátodo a la solución. De esta manera se da un **signo positivo al cátodo**, porque atrae a los electrones negativos.

La pila descrita se representa mediante la notación:



A la izquierda se coloca el electrodo negativo (ánodo), donde se produce la oxidación. A la derecha, la semipila que contiene el electrodo positivo (cátodo), donde tiene lugar la reducción. Los electrodos pasan del ánodo al cátodo, a través del conductor.

La barra vertical \mid representa el contacto del electrodo con su disolución y la doble barra \parallel representa la comunicación líquida entre las disoluciones de las dos semipilas. Si no existe separación física de las disoluciones, las semirreacciones se separan con una coma, por ejemplo:



Aquí la pila está constituida por un electrodo de níquel sólido y un electrodo de cloro gaseoso, que consta de un tubo de vidrio con un soporte sólido, generalmente de platino, donde tiene lugar la transferencia de electrones.

6.5. POTENCIAL NORMAL DE ELECTRODO

La diferencia de potencial entre los electrodos de una pila, E_{pila} , en circuito abierto se denomina **fuerza electromotriz** (fem) o potencial de celda y se expresa en voltios (V) en el sistema internacional de unidades.

La fuerza electromotriz de una pila depende de las sustancias que intervienen en las reacciones de los electrodos y de las concentraciones de las mismas. Si la concentración de las disoluciones es 1 M y la temperatura 25°C, la fem medida se denomina **fem normal** o **estándar** y se designa como E_{pila}° (comúnmente E°).

A efectos prácticos, la fem de una pila puede considerarse como la suma de dos potenciales denominados **potenciales de electrodo**. Los potenciales de electrodo no se pueden medir en forma absoluta, se miden en relación a otro que se toma como referencia y por tanto, son potenciales relativos.

Para construir la escala de potenciales relativos se toma como electrodo de referencia el electrodo normal de hidrógeno. A este electrodo se asigna un potencial de 0 voltios.

El **electrodo normal de hidrógeno** (ENH) es un electrodo de gas que tiene como soporte una lámina de platino en contacto con H_2 gaseoso a la presión de 1 atm y sumergido en una disolución 1 M de iones H^{+} .

Según actúe como ánodo o como cátodo, las reacciones que se producen son:



Para determinar el potencial relativo de un determinado electrodo, se debe conocer la fem de la pila formada por dicho electrodo y el electrodo normal de hidrógeno, de donde se

deduce el valor numérico. Además, hay que saber si el electrodo actúa como ánodo o como cátodo de la pila, de donde se deduce el signo del potencial del electrodo.

Un electrodo sumergido en una disolución 1 M de sus iones se denomina **electrodo normal** y su potencial respecto al potencial normal del ENH, **potencial normal o estándar**.

Ejemplo: Para determinar el potencial normal del electrodo normal de Zn se construye la pila de la fig.6.3.

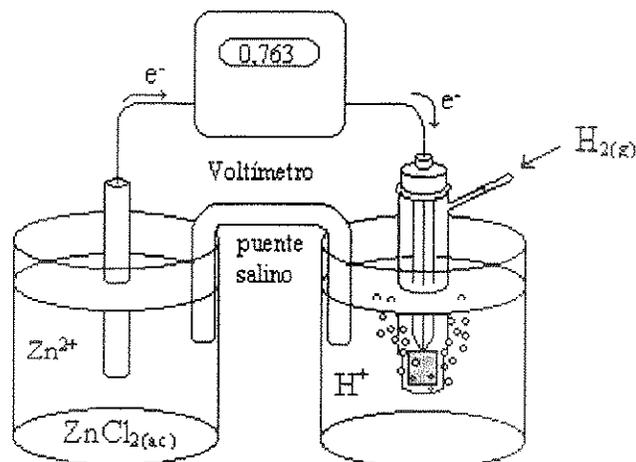
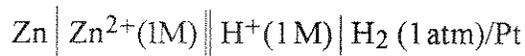
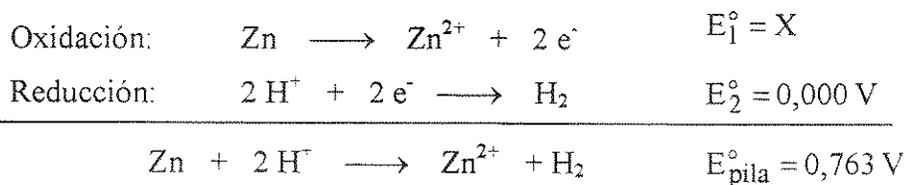


Figura 6.3. Pila de electrodos de Zn e H₂

De forma abreviada se representa por:



La fem de esta pila es $E_{\text{pila}}^{\circ} = 0,763 \text{ V}$. Las semirreacciones de la pila son:



$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_1^{\circ} + E_2^{\circ}$$

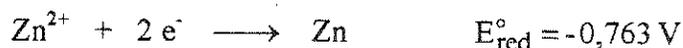
$$0,763 \text{ V} = X + 0,000 \text{ V}$$

de donde

$$X = E_1^{\circ} = 0,763 \text{ V}$$

E_1° es el potencial normal de oxidación del electrodo de Zn.

El potencial normal de reducción del electrodo de Zn será el de la reacción inversa, y por tanto, cambia el signo:



Para expresar el potencial de reducción de un electrodo se escriben las especies oxidada y reducida del proceso como subíndice de E° :

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,763 \text{ V}$$

Los potenciales estándar para otras semirreacciones se pueden establecer a partir de otras fem en forma semejante y los datos quedan recogidos en Tablas (ver Apéndice E) donde figuran como potenciales de reducción normales o estándar.

Estas tablas de potenciales, también llamadas series electromotrices nos indican el valor del potencial de una reducción, así como las formas oxidada y reducida de una especie. En dichas tablas se puede observar que una misma especie puede reducirse a formas distintas y con potenciales diferentes, que dependen del pH del medio.

6.6. CÁLCULO DE LA FEM DE UNA PILA

En la tabla de potenciales de reducción se observa que los valores de potencial estándar, E° , varían entre +2,97 V para el par F_2/F^- y -3,05 V para el par Li^+/Li .

Cuanto más positivo sea el valor de E° para una semirreacción, mayor es la tendencia a que la reacción ocurra como está escrita.

Un potencial de reducción negativo indica que la especie es más difícil de reducir que el $\text{H}^+_{(\text{ac})}$.

De esta forma se deduce que el F_2 es la especie que se reduce con mayor facilidad, en consecuencia es el agente oxidante más fuerte de la lista.

Por otra parte el ion Li^+ es el más difícil de reducir y por consiguiente es el agente oxidante más pobre. A su vez el Li es el agente reductor más fuerte y el ion F^- es el agente reductor más débil.

Teniendo en cuenta que las reacciones redox se consideran como la suma de dos semirreacciones, entonces la fem de la celda es la suma de los potenciales de dos semiceldas.

El potencial de semicelda debido a la pérdida de electrones en el **ánodo**, se llama **potencial de oxidación** (E°_{ox}) y el potencial debido a la ganancia de electrones en el **cátodo** se llama **potencial de reducción** (E°_{red})

Por lo tanto

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{ox}}^{\circ} + E_{\text{red}}^{\circ}$$

6.7. ENERGÍA LIBRE Y FUERZA ELECTROMOTRIZ

La energía libre de Gibbs (G) es una función de estado que permite predecir la espontaneidad de una reacción.

Para cualquier proceso químico, la relación general entre el cambio de energía libre bajo condiciones estándar, ΔG° , y el cambio de energía libre bajo cualquier condición, ΔG , está dado por:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2,303 RT \log Q$$

donde R es la constante de la ecuación de gas ideal, 8,314 J/(mol K); T es la temperatura absoluta y Q es el cociente de las concentraciones de productos y reactantes de la reacción.

Dado que la fem de una celda indica si una reacción es espontánea, existe una relación entre la fem de una celda, E y el cambio de energía libre, ΔG de una reacción:

$$\Delta G = -n F E$$

donde n es el número de electrones transferidos en la reacción y F es la constante de Faraday

6.8. EFECTO DE LAS CONCENTRACIONES EN LOS POTENCIALES DE ELECTRODO. ECUACIÓN DE NERNST

En la práctica, las celdas voltaicas no siempre se pueden operar en condiciones de estado estándar.

Para calcular la fem generada en condiciones no estándar, se hace la siguiente deducción, partiendo de

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2,303 RT \log Q$$

reemplazando ΔG por $-n F E$, se obtiene:

$$-n F E = -n F E^{\circ} + 2,303 RT \log Q$$

resolviendo para E, da:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log Q$$

Esta relación se conoce como la ecuación de Nernst

Q es similar a la expresión de la constante de equilibrio, pero con las concentraciones que tenga la pila que, generalmente son distintas de las de equilibrio. Si la reacción de la pila viene dada por:



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de Nernst, a 25°C:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

La ecuación de Nernst se puede aplicar a una reacción redox completa, siendo E° la fem normal de la pila, o bien a un electrodo aislado, siendo entonces E° su potencial normal de reducción.

6.9. RELACIÓN ENTRE FEM Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Cuando la reacción de la pila alcanza el estado de equilibrio, ésta deja de funcionar y no puede proporcionar energía eléctrica al no haber transferencia de electrones. En este caso, la fem de la pila es cero y el coeficiente Q es igual a la constante de equilibrio, K. Por lo tanto la ecuación de Nernst se expresa como:

$$0 = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log K$$

reordenando

$$\log K = \frac{n E^{\circ}}{0,059}$$

o bien $\log K = 16,92 n E^{\circ}$

Esta expresión se puede aplicar al cálculo de constantes de equilibrio a partir de potenciales normales.

6.10. PESO EQUIVALENTE DE OXIDANTES Y REDUCTORES

El peso (o masa) equivalente de una sustancia que interviene en un proceso redox como oxidante o como reductor es la masa molar (atómica o molecular) dividida por el número de electrones perdidos o ganados por cada mol de sustancia

$$P.Eq = \frac{M}{n^{\circ} \text{ electrones}}$$

Ejemplo : El peso equivalente para el H_2S cuando actúa como reductor oxidándose a H_2SO_4 se calcula de la forma siguiente:

Primero se escribe la ecuación de oxidación:



donde se puede observar que el número de electrones cedidos es 8, por lo tanto el peso equivalente del H_2S es:

$$P.Eq_{H_2S} = \frac{34}{8} = 4,25 \text{ g/eq}$$

Valoraciones en Procesos Redox

En las determinaciones volumétricas basadas en procesos redox se cumple que:

N° equivalentes de oxidante = N° equivalentes de reductor

$$V_{ox} \times N_{ox} = V_{red} \times N_{red}$$

6.11. ELECTRÓLISIS

Hay reacciones redox que sólo tienen lugar si se les suministra energía por medio de una corriente eléctrica aplicada desde el exterior. Este proceso recibe el nombre general de electrólisis, que significa separación por electricidad.

La electrólisis se realiza en las celdas electrolíticas, que son unos depósitos que contienen el electrolito disuelto o fundido y dos electrodos. Los electrolitos disueltos o fundidos conducen la corriente eléctrica por medio de los iones positivos y negativos, al mismo tiempo que se produce algún cambio químico en los electrodos.

En cada electrodo de una celda electrolítica se produce una de las semirreacciones del proceso redox:

- en el **ánodo** o electrodo positivo se descargan los aniones. Se produce la **oxidación**.
- en el **cátodo** o electrodo negativo se descargan los cationes. Se produce la **reducción**.

Por ejemplo, en la electrólisis del NaCl fundido (ver figura 6.1) cuando pasa la corriente eléctrica se producen las siguientes semirreacciones en los electrodos:

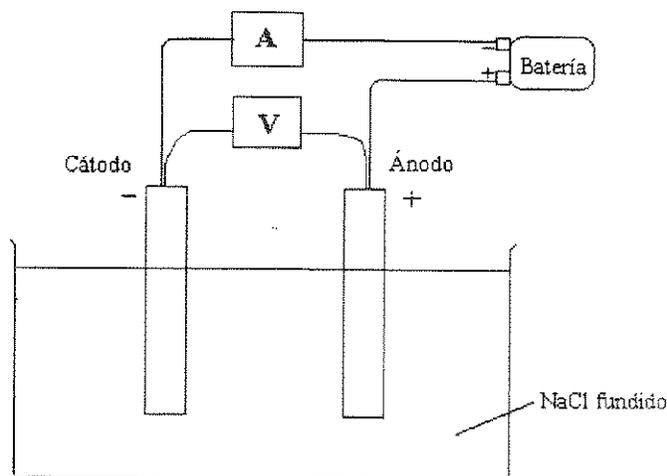
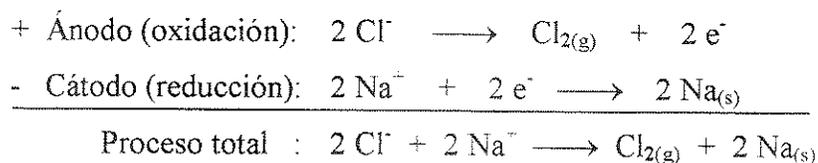


Figura 6.1. Electrólisis del NaCl fundido. V = Voltímetro. A = amperímetro. Los electrones migran del polo negativo hacia el polo positivo



Este no es un proceso espontáneo, excepto a temperaturas superiores a 1.074 K. La energía suministrada por la corriente eléctrica es la que produce el proceso.

6.12. LEYES DE FARADAY

La cantidad de sustancia depositada o desprendida en cada electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la celda.

Para una cantidad de electricidad dada, las masas de las diferentes sustancias liberadas son directamente proporcionales a los pesos equivalentes redox de las mismas.

La cantidad de electricidad necesaria para liberar una masa en gramos igual al peso equivalente redox (equivalente-gramo) de cualquier sustancia es 1 Faraday. Esto es

evidente si se tiene en cuenta que para liberar 1 equivalente-g (mol/n° de cargas) se necesita 1 mol de electrones, es decir:

$$1 F = N_A \text{ cargas de electrones} = 6,023 \times 10^{23} e^- \times 1,602 \times 10^{-19} C/e^- = 96.487 C \cong 96.500 C$$

De las leyes de Faraday se deduce la relación existente entre la masa de un elemento depositado en un electrodo y la cantidad de electricidad que ha pasado por el circuito.

$$\frac{\text{masa depositada}}{\text{equivalente gramo}} = \frac{\text{número de Coulombs}}{96.500 C/Eq - g} = \frac{I \times t}{96.500 C/Eq - g}$$

de donde :

$$m = \frac{Eq - g \times I \times t}{96.500}$$

siendo

m = masa de sustancia depositada

I = la intensidad de la corriente expresada en Ampere

t = tiempo en segundos durante el cual circula dicha intensidad

Eq-g= el peso equivalente en gramos de la sustancia depositada.

Problemas Resueltos

1. Indicar el número de oxidación de cada uno de los elementos, excepto H y O, en los siguientes compuestos: (a) CH_4 ; (b) H-CHO ; (c) $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$; (d) NH_4ClO_4 ; (e) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; (f) KMnO_4 .

Solución:

- (a) CH_4

La sumatoria de los números de oxidación de todos los átomos que forman una especie química debe dar un valor igual a la carga de la especie. En este caso se trata de una molécula neutra y por lo tanto:

$$\text{NO}_C + 4 \text{NO}_H = 0$$

Sabiendo que el número de oxidación del H es siempre +1 cuando forma compuestos (excepto en los peróxidos), tenemos:

$$\text{NO}_C + 4(+1) = 0$$

$$\text{NO}_C = -4$$

- (b) H-CHO

Igual que en el ejercicio anterior, se reemplaza el valor del número de oxidación del H = +1 y el del O = -2 y se tiene que:

$$\text{NO}_C + \text{NO}_O + 2 \text{NO}_H = 0$$

$$\text{NO}_C + (-2) + 2(+1) = 0$$

$$\text{NO}_C = 0$$

- (c) $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$

Para resolver este ejemplo, debemos recordar que el calcio es un elemento alcalino-térreo y por lo tanto siempre que se encuentre formando un compuesto tendrá un estado de oxidación de +2. La suma algebraica de los estados de oxidación de todos los átomos que forman el compuesto debe ser cero:

$$\text{NO}_{\text{Ca}} + 2 \text{NO}_H + 2 \text{NO}_S + 6 \text{NO} = 0$$

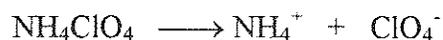
$$(+2) + 2(+1) + 2X + 6(-2) = 0$$

$$2X = 12 - 4$$

$$X = +4$$

(d) NH_4ClO_4

En este ejercicio hay dos incógnitas: los números de oxidación del N y del Cl. Entonces conviene separar los iones que forman esta sal: NH_4^+ y ClO_4^- y trabajaremos con ellos por separado. Observe que ahora la sumatoria de los números de oxidación de los átomos se igualan a la carga del ion:



$$\text{NH}_4^+: \quad \text{NO}_\text{N} + 4 \text{NO}_\text{H} = +1$$

$$X + 4(+1) = +1$$

$$X = +1 - 4$$

$$X = -3$$

$$\text{ClO}_4^-: \quad \text{NO}_\text{Cl} + 4 \text{NO} = -1$$

$$X + 4(-2) = -1$$

$$X = -1 + 8 = +7$$

(e) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

$$2 \text{NO}_\text{Cr} + 7 \text{NO} = -2$$

$$2X + 7(-2) = -2$$

$$X = \frac{-2 + 14}{2} = +6$$

(f) KMnO_4

$$\text{NO}_\text{K} + \text{NO}_\text{Mn} + 4 \text{NO} = 0$$

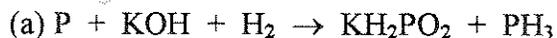
$$+1 + X + 4(-2) = 0$$

$$X = -1 + 8 = +7$$

2. Indicar que reacciones son de óxido-reducción:

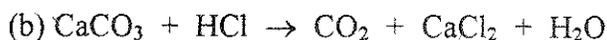
- a) $P + KOH + H_2 \rightarrow KH_2PO_2 + PH_3$
 b) $CaCO_3 + HCl \rightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O$
 c) $Cr^{3+} + I^- + OH^- + Cl_2 \rightarrow CrO_4^{2-} + IO_4^- + Cl^- + H_2O$

Solución:



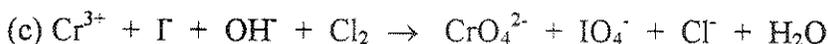
Una forma rápida de identificar reacciones de óxido-reducción es fijarse si hay átomos que están sin combinarse en un miembro de la ecuación, mientras que en el otro miembro forman parte de un compuesto, lo que implica un cambio en el número de oxidación.

En este ejemplo, el P como reactante tiene N.O. = 0, mientras que en el KH_2PO_2 tiene N.O. = +1 y en el PH_3 , el N.O. = -3; por lo tanto es una reacción redox.



El calcio está formando parte de un compuesto en ambos miembros, por lo tanto debe presentar el mismo N.O. El mismo análisis se puede hacer para el Cl, que se encuentra como cloruro en ambos lados de la ecuación. Por otro lado, los átomos de H y O mantienen su N.O. +1 y -2, respectivamente ya que no se observa la presencia de hidruros o peróxidos. Por último, el C en ambos compuestos está actuando con N.O. = +4.

Por lo anterior, esta reacción no es de óxido-reducción.

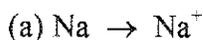


Haciendo un análisis semejante a lo descrito en la letra (a), se observa que al lado izquierdo el Cl está en su estado elemental y por tanto su N.O. = 0, cambiando a -1 en el lado derecho, como ion cloruro. Este sólo cambio, es suficiente para establecer que se trata de una reacción redox, ya que si hay un elemento que se reduce, debe haber otro que debe oxidarse.

Haciendo un análisis más completo, se detecta que el cromo cambia su N.O. desde +3 a +6 y el yodo cambia desde -1 a +7.

3. Clasificar cada una de las siguientes semireacciones, identificando si existe oxidación o reducción: (a) $Na \rightarrow Na^+$; (b) $NO_3^- \rightarrow NO$; (c) $AuCl_4^- \rightarrow AuCl_2^-$.

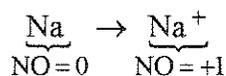
Solución



• **Método 1.**

Una manera simple de establecer si una semirreacción corresponde a una oxidación o a una reducción consiste en determinar el número o estado de oxidación

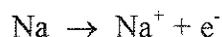
del elemento antes y después de la reacción, para verificar si está aumentando o disminuyendo en el proceso. Un aumento del estado de oxidación significa que el elemento se **oxida** y una disminución o reducción del estado de oxidación significa que se **reduce**. En este ejemplo tenemos:



El estado o número de oxidación aumenta y por lo tanto esta semirreacción corresponde a una oxidación.

- **Método 2.**

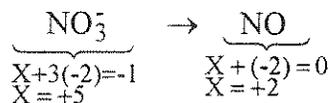
Otra manera de resolver esto consiste en igualar eléctricamente la semirreacción poniendo el número de electrones necesarios:



Aquí se puede ver que el sodio cede un electrón, por lo tanto, el sodio metálico es un reductor y **se oxida**, con lo cual llegamos a la misma conclusión: esta semirreacción es una *oxidación*.

(b) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$

- **Método 1**



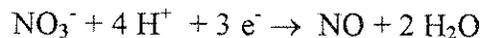
El N cambia su estado de oxidación de +5 en el ion nitrato a +2 en el NO. Una disminución del estado de oxidación indica que el proceso corresponde a una reducción.

- **Método 2.**

Para agregar los electrones involucrados en este proceso, se debe igualar primero los átomos de los elementos que aparecen en la semirreacción:

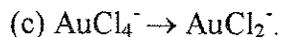
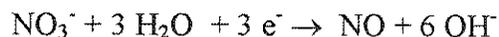


Aquí podemos ver que los átomos de O en ambos lados de la semirreacción no son iguales. Podemos igualarlos agregando agua y protones, aunque en verdad no sabemos si esta reacción ocurrirá en medio ácido o básico.

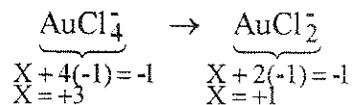


Los electrones se agregaron en el lado izquierdo, con lo cual quiere decir que el ion nitrato es oxidante y se reduce a NO.

Si se hubiera realizado la igualación en medio básico, se habría obtenido el mismo número de electrones, el ion nitrato debe aceptar 3 electrones para transformarse en NO:



• **Método 1.**



El número de oxidación del Au disminuye de +3 a +1, por lo tanto se trata de una reducción.

• **Método 2**



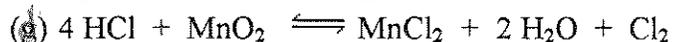
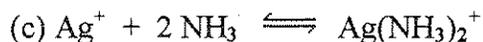
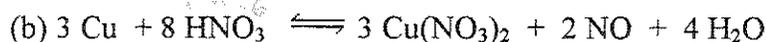
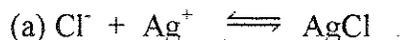
El ion AuCl_4^- gana 2 electrones para transformarse a AuCl_2^- , por lo tanto se reduce.

Estos ejemplos muestran que:

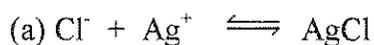
aumento del N.O. = OXIDACIÓN = pérdida de electrones
disminución del N.O. = REDUCCIÓN = ganancia de electrones

Recordando este cuadro se puede fácilmente determinar si una semirreacción corresponde a una oxidación o a una reducción.

4. Indicar cual o cuales de los siguientes equilibrios son reacciones redox, señalando el oxidante, el reductor y los procesos de oxidación y reducción.



Solución:

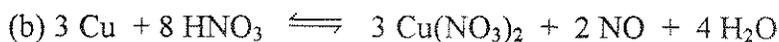


Para verificar si esta es una reacción redox se debe determinar el número de oxidación de cada átomo en los reactantes y en los productos:

La plata tiene sólo dos estados de oxidación posibles: cero cuando se encuentra en su estado elemental y +1 cuando se encuentra formando compuestos. En este ejemplo tenemos el ion Ag^+ entre los reactantes, que por ser ion tiene un estado de oxidación igual a su carga: +1 y el AgCl en los productos, donde la Ag también presenta un estado de oxidación de +1. Por lo tanto no hay cambio de estado de oxidación.

Como esta reacción de equilibrio involucra sólo dos elementos, Ag y Cl , basta con determinar que no hay cambio de estado de oxidación para uno de ellos para decidir que esta no es una reacción redox.

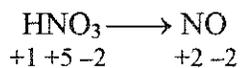
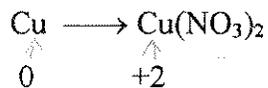
De todas maneras se puede aplicar un razonamiento igual al Cl , que se encuentra en los reactantes como ion Cl^- , por lo tanto su estado de oxidación es -1 y en los productos se encuentra formando el AgCl , que es un compuesto neutro, donde la plata tiene estado de oxidación +1 y por consiguiente el Cl debe tener estado de oxidación -1 , para que la suma algebraica de ambos sea cero. Esto confirma que esta reacción no es redox, ya que el cloro no sufrió variación en su estado de oxidación al pasar a producto.



En este ejemplo, la situación no es tan sencilla como en el ejercicio (a), ya que hay más especies químicas en la reacción. Aún así, es fácil determinar si la reacción es o no redox.

Si se analiza el cobre: aparece en los reactantes en su estado elemental (estado de oxidación 0) y en los productos el cobre aparece formando un compuesto (estado de oxidación distinto de cero). Este sólo razonamiento basta para determinar que se trata de una reacción redox.

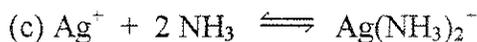
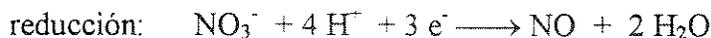
Para responder las siguientes preguntas, se hace necesario determinar cual es el cambio del estado de oxidación:



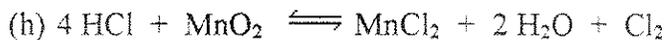
El cobre se oxida, porque aumenta el número de oxidación. El Cu es entonces el reductor.

El HNO₃ se reduce a NO porque el N disminuye su número de oxidación. El HNO₃ es el oxidante.

Los procesos de oxidación y reducción son:



En este ejemplo basta hacer una observación visual para determinar que las dos especies que aparecen en los reactantes, no cambian de estado de oxidación: el amoníaco continúa como tal y la plata mantiene su estado de oxidación +1. No es necesario entonces hacer ningún tipo de cálculo para determinar que no es una reacción redox.

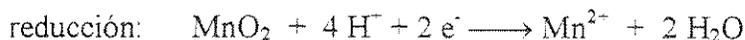


Un análisis visual indica que el cloro y el manganeso deben estar cambiando su estado de oxidación. El cloro porque aparece en los reactantes formando un compuesto (EO = -1) y en los productos aparece en su estado elemental (EO = 0). El manganeso aparece en ambos lados formando compuestos pero en el MnO₂ está unido a 2 átomos de O que tienen estado de oxidación -2, y por lo tanto el Mn tiene EO = +4, mientras que en los productos el MnCl₂, el Mn está unido a dos iones Cl⁻, quedando el Mn con EO = +2.

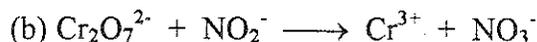
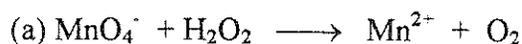
El cloro cambia de -1 a 0, por lo cual se oxida, entonces el HCl es el reductor.

El manganeso cambia de +4 a +2 reduciéndose. El MnO₂ es el oxidante.

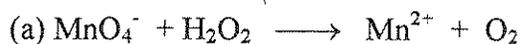
Las ecuaciones de oxidación y reducción son:



5. Las ecuaciones iónicas siguientes representan reacciones redox que tienen lugar en medio ácido. Ajustarlas mediante el método del ion-electrón:



Solución



Para igualar esta reacción redox mediante el método del ion-electrón se seguirán los pasos del procedimiento en forma detallada, recordando que esta reacción ocurre en medio ácido:

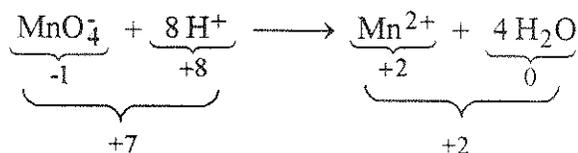
1. Identificar las sustancias que cambian de estado de oxidación: esto no es complicado en este caso, ya que hay sólo dos reactantes por lo tanto una debe ser el oxidante y la otra el reductor:
2. Escribir las semireacciones:



3. Igualar el número de átomos de los elementos que cambian su estado de oxidación, que en este caso son Mn y O. Al observar ambas semi-reacciones se puede apreciar que están igualados.
4. Igualar los átomos de H y O, para lo cual se agregan moléculas de agua donde haya un déficit de átomos de O y se agregan iones H^+ en el lado opuesto. El caso del H_2O_2 es una excepción, ya que no es necesario agregar agua, sólo se requiere igualar los átomos de H:

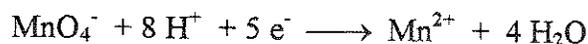


5. Una vez igualados los átomos de todos los elementos participantes en cada semi-reacción, se debe igualar las cargas a ambos lados de las semireacciones. Es importante recalcar que sólo se utilizan electrones para esta igualación (cargas negativas), por lo cual se deben agregar en el lado donde haya un exceso de cargas positivas o un déficit de cargas negativas.

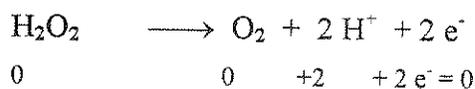
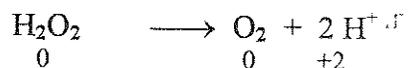


En el lado izquierdo hay una carga total de +7, mientras que al lado derecho las cargas suman +2. Entonces se agregan electrones en el lado donde hay más cargas positivas (izquierdo) para que en ambos la carga sea la misma:

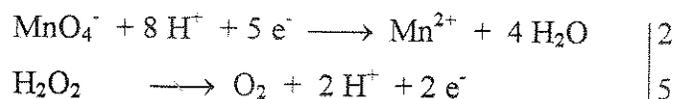
$$+7 + 5 e^- = +2$$



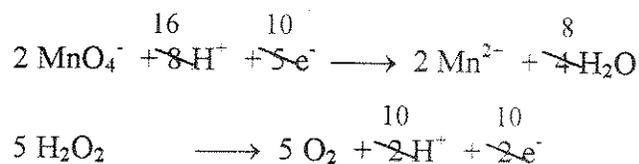
Para la segunda semirreacción se procede de igual manera. Se debe agregar: 2 electrones al lado derecho, para que la carga sea cero a ambos lados de la semirreacción.



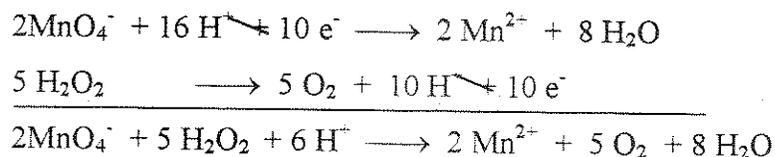
6. Se igualan los electrones de ambas semirreacciones, para lo cual se amplifican las semirreacciones por el número más bajo posible, que en este caso implica multiplicar por 2 y por 5 respectivamente:



modificándose los coeficientes de la siguiente manera:



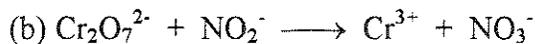
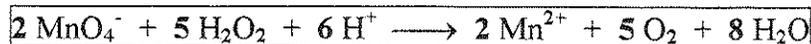
7. Se suman ambas semirreacciones, eliminando términos semejantes:



Al sumar los 16 H⁺ que figuran en el lado izquierdo, con los 10 H⁺ que aparecen en el lado derecho, queda finalmente un total de 6 H⁺ en el lado izquierdo.

Nótese que los electrones no aparecen en la ecuación resultante de la suma de ambas semirreacciones, ratificando el concepto de transferencia de electrones, es decir los electrones cedidos por la oxidación del H₂O₂, son ganados por el MnO₄⁻ para reducirse.

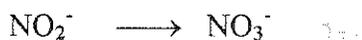
8. Se trasladan los coeficientes a la ecuación inicial y la ecuación iónica equilibrada es:



1. Identificar especies que sufren cambios en sus estados de oxidación: el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se transforma en ion Cr^{3+} y el ion NO_2^- pasa a ion NO_3^-
2. Escribir las semi-reacciones de oxidación y de reducción:



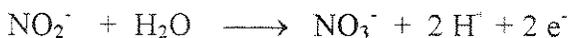
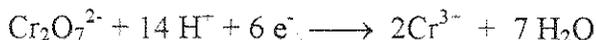
3. Igualar los átomos de los elementos que cambian de estado de oxidación:



4. Como la reacción ocurre en medio ácido, en primer lugar se agrega agua donde faltan átomos de O y posteriormente se agregan iones H^+ en el lado opuesto:

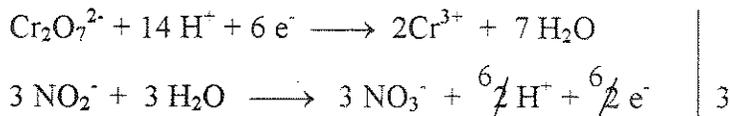


5. Igualar las cargas:

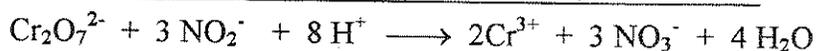
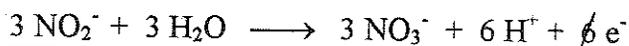
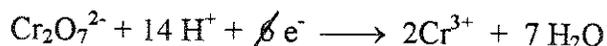


En este punto ya se puede identificar al ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ como oxidante (porque gana electrones) y por lo tanto la semirreacción en que participa es la reducción. Por el contrario, el ion NO_2^- es el reductor (porque pierde electrones) y la semirreacción es la oxidación.

6. Igualar los electrones de ambas semi-reacciones, para lo cual se amplifica la segunda semirreacción por 3:



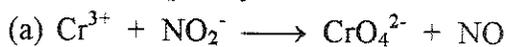
7. Sumar ambas semireacciones:



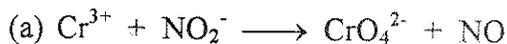
8. Trasladar los coeficientes a la ecuación inicial y la ecuación iónica queda finalmente:



6. Las ecuaciones iónicas siguientes representan reacciones redox que ocurren en medio básico. Complete y balancee:



Solución:



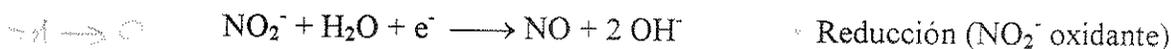
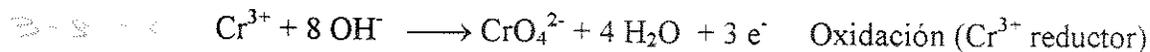
1. Escribir las semireacciones:



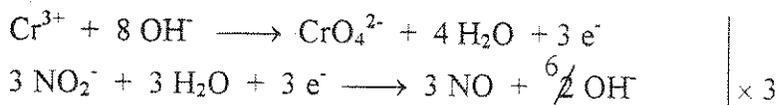
2. Los átomos de los elementos que cambian de estado de oxidación (Cr y N) ya están igualados, por lo tanto se procede a igualar los átomos de O e H. Como la reacción ocurre en medio básico, se agrega agua en el lado de la semirreacción donde hay más átomos de O y el doble de iones OH^- en el lado opuesto.



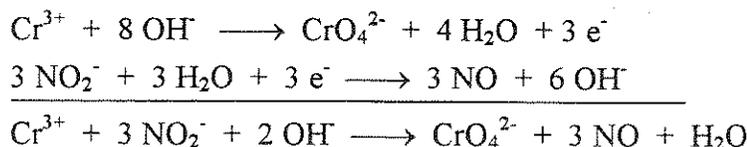
3. Una vez terminado el balance de masas, se procede a hacer el balance de cargas, y al igual que en medio se agregan electrones en el lado de la semirreacción donde haya un déficit de cargas negativas



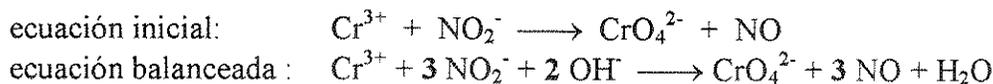
4. Se igualan los electrones de ambas semireacciones:



5. Se suman ambas semireacciones:



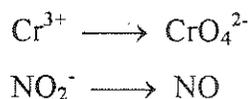
6. Se trasladan los coeficientes a la ecuación inicial y se agregan las especies químicas faltantes:



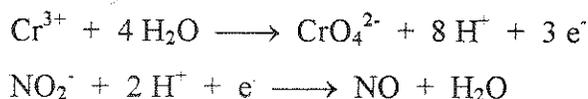
• Método 2

Este es un método alternativo para igualar ecuaciones redox que ocurren en medio básico y consiste en asumir inicialmente que ocurren en medio ácido

1. Escribir las semireacciones:

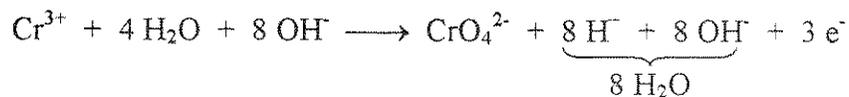


2. Igualando los átomos de H y O suponiendo medio ácido queda:



3. Se procede a transformar las semireacciones al medio básico, para lo cual es necesario añadir iones OH^- a ambos lados de cada semireacción y en número suficiente para "neutralizar" los iones H^+ que tenga cada una:

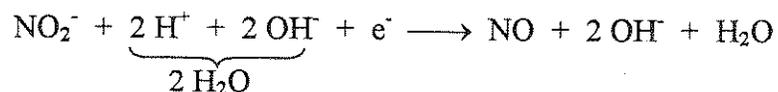
- En la semireacción de oxidación, se añaden 8 OH^- . En el lado derecho los iones OH^- agregados neutralizan los iones H^+ presentes formando agua:



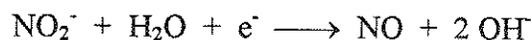
La semireacción se puede simplificar porque aparece H_2O en ambos lados:



- Para la semireacción de reducción, se adicionan 2 OH^- a cada lado de la semireacción:



Al simplificar las moléculas de agua, queda:

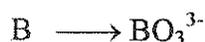


4. Una vez terminado el balance de masas, se prosigue con el procedimiento descrito en las etapas 4 y siguientes del Método 1.



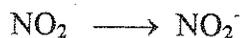
• **Método 1**

1. Escribir las semireacciones



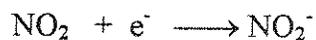
En este ejemplo, se escriben las semirreacciones en forma iónica; es decir, se incluyen sólo los aniones debido a que estas sales son solubles y los iones sodio son sólo espectadores (no participan del proceso redox).

2. No siempre es sencillo saber cuál es el elemento que está cambiando su estado de oxidación. La ventaja del método del ion-electrón sobre el método del estado de oxidación es que no se requiere saber exactamente el estado de oxidación inicial y final de cada especie. Basta entonces con verificar que los átomos de los elementos distintos de oxígeno estén igualados, luego se procede a agregar agua en el lado de cada semirreacción que tiene más átomos de oxígeno y el doble de iones OH^- en el lado opuesto:

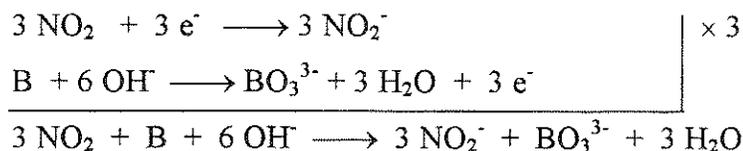


con lo cual se completa el balance de masa.

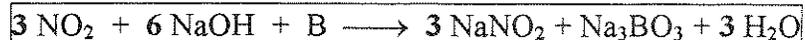
3. Igualación de cargas, agregando electrones en el lado donde haya déficit de cargas negativas:



4. Igualar los electrones de ambas semireacciones y sumar:



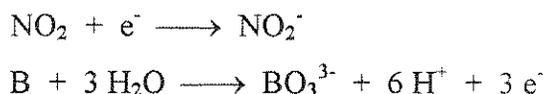
5. Trasladar los coeficientes a la ecuación inicial y agregar las especies faltantes:



Nota: En la etapa 3 se puede deducir con facilidad que el NO_2 , por ganar electrones, se reduce y por lo tanto actúa como oxidante. Con estos datos basta para determinar que el B se debe oxidar y, por consiguiente, actúa como reductor, lo cual se ratifica cuando se analiza desde el punto de vista de la posición de los electrones.

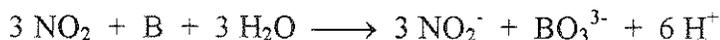
• Método 2

Asumiendo la reacción en medio ácido, su balance queda:

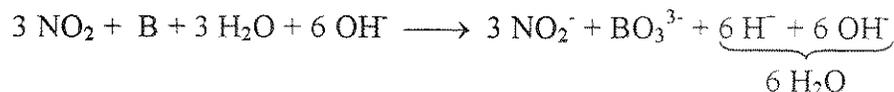


Una variación al procedimiento utilizado y descrito en el Método 2 del problema anterior, es continuar desarrollando el problema trabajando con ambas semirreacciones igualadas en medio ácido hasta llegar a la reacción final y recién cambiarla a medio básico.

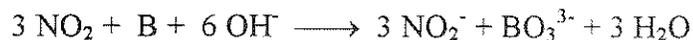
En este caso, multiplicando la primera semirreacción por 3 para igualar los electrones y sumando queda:



Al añadir 6OH^- a cada lado para neutralizar los 6H^+ , queda:

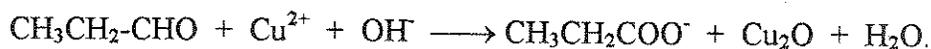


Simplificando las moléculas de agua, se obtiene:



La ecuación final balanceada es igual a la obtenida en el método 1.

7. Igualar la siguiente ecuación redox:

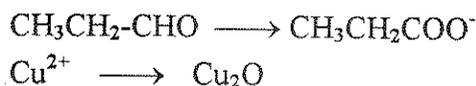


Solución

• Método 1

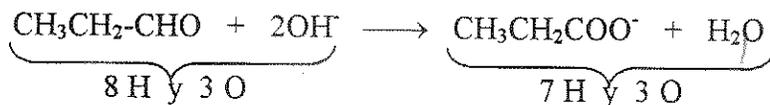
Las reacciones redox que involucran compuestos orgánicos muchas veces producen alguna dificultad para igualar las ecuaciones. Dado que los compuestos orgánicos contienen H y O, no se puede aplicar al pie de la letra las reglas del método del ion-electrón, especialmente cuando la reacción ocurre en medio básico. Se usará este ejemplo para mostrar como se procede con este tipo de reacciones:

1. Identificar oxidante y reductor y plantear las semirreacciones:

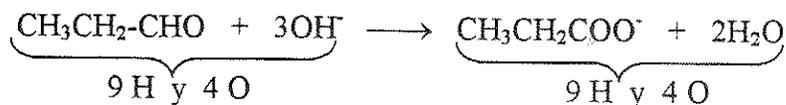


2. En la primera semirreacción se tiene que el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CHO}$ (propanal) se oxida a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ (propionato). En el propanal hay 3 átomos de C, de los cuales sólo uno cambia de estado de oxidación (-CHO) y que en el ion propionato se encuentra como (-COO⁻). Los otros 2 átomos de C no cambian, ya que se encuentran formando un grupo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$) que aparece exactamente igual en el reactante y en el producto.

En todo caso si se aplica el método del ion-electrón no se requiere saber cual es el cambio en el número de oxidación de antemano. En la primera semirreacción agregamos una molécula de agua a la derecha, con lo cual el número de O es 3 y el total de H es 7. El método del ion-electrón establece que se debería agregar el doble de iones OH^- al lado izquierdo, con lo cual quedarían igualados los átomos de O, pero se observa que no quedan igualados los átomos de H:



En esta situación, los átomos de H se igualan agregando, por cada H de diferencia un ion OH^- al lado donde hay *superavit* de H e igual número de moléculas de agua en el lado contrario. En este caso, hay un exceso de un átomo de H en el lado izquierdo, por lo tanto se agrega un OH^- más en este lado y una moléculas más de agua en el lado derecho, quedando

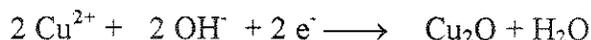
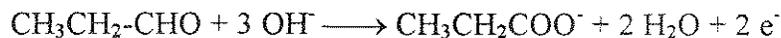


En este ejemplo se logró igualar fácilmente los H y O, pero a veces suele ser más complicado encontrar el número de moléculas de agua e iones hidroxilos adecuados.

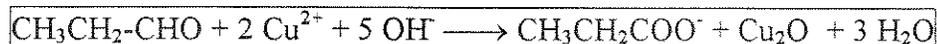
La segunda semirreacción, en cambio no presenta ningún problema para su igualación. Hay que recordar, sin embargo que el óxido cuproso es un sólido insoluble y por lo tanto no se debe escribir en forma iónica. Para su igualación se igualan primero los átomos de Cu a ambos lados, luego como al lado derecho hay un átomo de O en exceso, se agrega una molécula de agua a ese mismo lado y finalmente el doble de iones OH^- al lado izquierdo, quedando:



Una vez que se han igualados los átomos de todos los elementos en ambas semirreacciones, se procede a igualar las cargas, agregando electrones en cada una:



Como existe igual número de electrones en ambas semirreacciones, se procede a sumarlas para obtener la ecuación balanceada:



En situaciones como esta es recomendable usar los otros métodos propuestos, que se desarrollarán a continuación, sólo para la igualación de la semirreacción de la oxidación, para comparar.

• Método 2

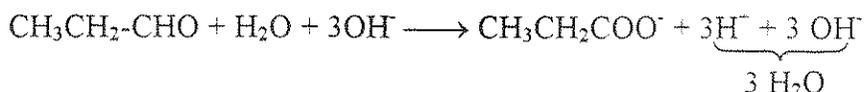
Usando medio ácido para posteriormente transformarla en medio básico



Se agrega H_2O al lado izquierdo (para que se igualen los O), con lo cual quedan 8 átomos de H. Esto determina entonces que al lado derecho se agreguen 3 H^+ :



Neutralizando los 3 H^+ con 3 OH^- , agregados a cada lado de la semirreacción:

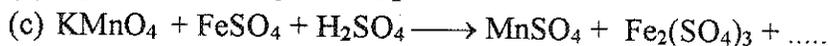
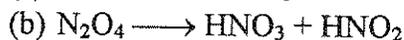
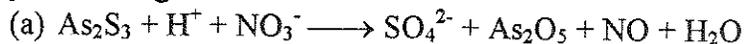


Simplificando las moléculas de agua, queda:

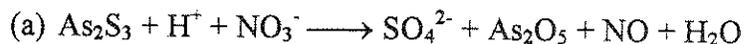


Para completar la igualación de cargas se agregan 2e^- al lado derecho. La semirreacción quedó exactamente igual que con el método 1. Desde aquí en adelante se puede continuar con el método del ion-electrón con ambas semirreacciones igualadas en medio básico.

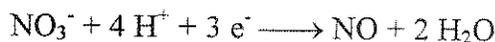
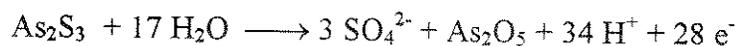
8. Ajustar las siguientes ecuaciones:



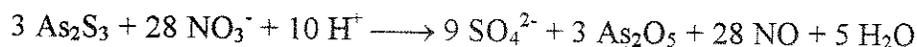
Solución



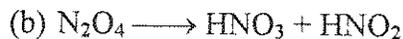
Al analizar la ecuación se observa que debe equilibrarse en medio ácido y que hay 3 elementos que cambian de estado de oxidación: As, S y N. El As y el S pertenecen al mismo compuesto (As_2S_3) y si se hace un pequeño análisis de los productos de la reacción se verá que ambos elementos sufren una oxidación en esta reacción (As: +3 a +5 y S: -2 a +6), por lo tanto es recomendable escribir una sola semirreacción de oxidación, con el fin de mantener la estequiometría entre ambos elementos:



Igualando los electrones y sumando ambas semirreacciones, se obtiene:

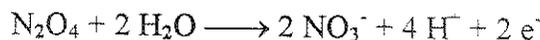


Nota: Otra razón importante para escribir una sola semirreacción de oxidación es que el As_2S_3 , al igual que la mayoría de los sulfuros, es un compuesto insoluble y por lo tanto se debe escribir en forma molecular.

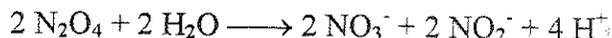


El N_2O_4 está cambiando a HNO_3 y HNO_2 , por lo tanto se trata de una dismutación o desproporción; es decir, un solo compuesto se oxida y se reduce.

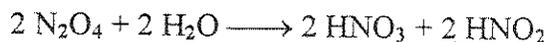
Las semirreacciones son:



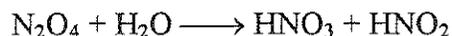
Los electrones ya están igualados en ambas semirreacciones. Sumando se obtiene:



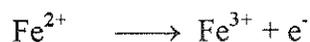
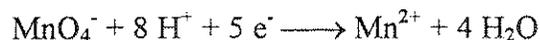
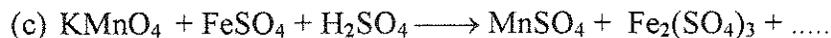
Pasando los coeficientes a la ecuación molecular se debe tener en cuenta que los iones H^+ pertenecen a ambos ácidos:



La ecuación se divide por 2, para obtener finalmente:



Nota : En una reacción de dismutación normalmente se hace necesario realizar este último paso de simplificación de los coeficientes, debido a que se plantean las semirreacciones de oxidación y de reducción a partir de moléculas separadas de N_2O_4 aunque el proceso de transferencia de electrones debe ocurrir entre los átomos de N de una misma molécula del reactante.



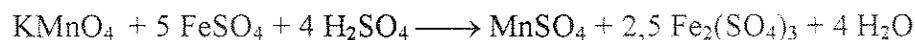
Igualando los electrones y sumando, se obtiene la ecuación iónica:



Para transformar esta ecuación iónica en molecular se debe realizar lo siguiente:

- Hay 1 mol de iones MnO_4^- , por lo tanto corresponde escribir 1 mol de KMnO_4 .
- 5 moles de iones Fe^{2+} estarán en 5 moles de FeSO_4 .
- Los 8 moles de iones H^+ estarán en 4 moles de H_2SO_4 .
- 1 mol de iones Mn^{2+} están en 1 mol de MnSO_4 .
- Para tener 5 moles de iones Fe^{3+} se debe escribir 2,5 moles de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

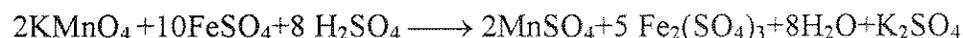
Trasladando los coeficientes a la ecuación molecular y agregando los 4 moles de agua en el lado derecho, se tendrá:



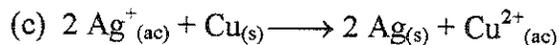
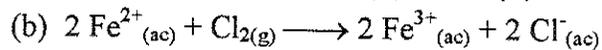
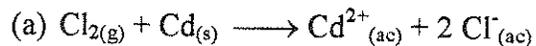
Como uno de los coeficientes resultó fraccionario, se debe amplificar la ecuación por 2 para que todos los coeficientes sean enteros:



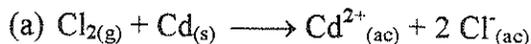
Al analizar esta ecuación se puede observar que los iones potasio sólo aparece entre los reactantes y que además los iones sulfato existentes entre los reactantes (18) no coinciden con los de los productos (17 en total). Ambas situaciones se solucionan agregando 1 mol de sulfato de potasio entre los productos:



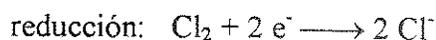
9. Representar las pilas cuyas reacciones son las siguientes:



Solución



A la izquierda de la representación se coloca la semipila donde tiene lugar la oxidación, **ánodo**, que corresponde al electrodo negativo. A la derecha, la semipila donde ocurre la reducción, **cátodo**, que corresponde al electrodo positivo:



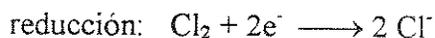
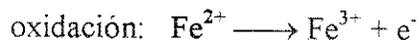
por lo tanto la representación de la pila es:



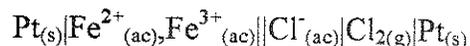
Al ser el ánodo un metal sólido (Cd), puede actuar él mismo como electrodo. Por el contrario, al ser el cátodo un electrodo gaseoso (Cl_2), necesita un soporte material, siendo el $\text{Pt}_{(s)}$ uno de los materiales más utilizados con este fin. Este tipo de soportes se denominan electrodos inertes.

Las barras verticales indican un cambio de fase; por esta razón se incluye una barra vertical entre $\text{Cd}_{(s)}$ y $\text{Cd}^{2+}_{(ac)}$ en el ánodo y en el cátodo se incluyen 2 barras simples: una entre $\text{Cl}^{-}_{(ac)}$ y $\text{Cl}_{2(g)}$ y otra entre éste último y $\text{Pt}_{(s)}$.

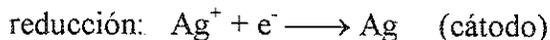
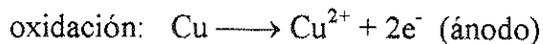
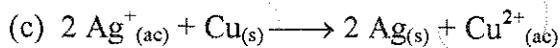
La doble barra vertical indica la existencia de un puente salino entre ambas semipilas.



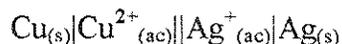
Por lo tanto, la representación de la pila es:



Ambas semipilas necesitan un soporte material para que se pueda llevar a cabo el intercambio electrónico. Nótese que entre ambas especies de hierro se pone una coma solamente, ya que las dos especies están en la misma fase.

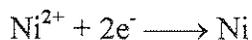
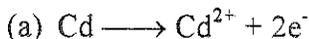


La pila se representa por:



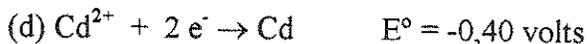
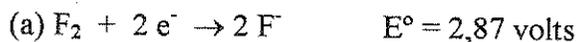
10. Se construye una celda voltaica en la cual un compartimiento consiste en una tira de cadmio colocada en una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y el otro tiene una tira de níquel colocada en una solución de NiCl_2 . Entre ambos compartimientos existe un puente salino de KCl . La reacción total de la celda es: $\text{Cd}_{(s)} + \text{Ni}^{2+}_{(ac)} \rightarrow \text{Cd}^{2+}_{(ac)} + \text{Ni}_{(s)}$
- Escriba ambas semirreacciones.
 - ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo?
 - Indique los signos de los electrodos.
 - Indique el sentido en que fluyen los electrones.
 - Escriba la representación de la celda.

Solución



- El Cd se oxida, por lo tanto es el ánodo. El Ni^{2+} se reduce, por lo tanto esta semirreacción es el cátodo.
- El ánodo (Cd) se define con signo negativo y el signo positivo corresponde al cátodo (Ni).
- Los electrones siempre fluyen desde el electrodo negativo hacia el electrodo positivo, por lo tanto en este caso desde el electrodo de Cd hacia el electrodo de Ni .
- $\text{Cd}_{(s)} | \text{Cd}^{2+}_{(ac)} || \text{Ni}^{2+}_{(ac)} | \text{Ni}_{(s)}$

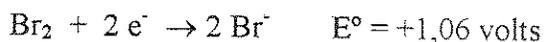
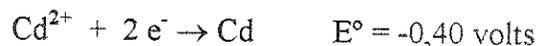
11. Dadas las siguientes semireacciones y sus respectivos potenciales de reducción estándares, ordene las especies oxidantes en orden creciente de facilidad de reducción:



Solución

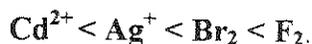
Para resolver este problema se debe tener claro lo siguiente:

- Sólo se pueden comparar los potenciales de reducción medidos en las mismas condiciones de concentración y temperatura. Como estos potenciales están medidos en condiciones estándar (concentración 1 M y 25°C), se puede comparar los valores de E° para determinar el orden creciente de facilidad de reducción.
- Cada una de estas semireacciones representa una reducción. Como se sabe que el agente oxidante es el que sufre una reducción, entonces las especies que aparecen a la izquierda (F_2 , Ag^+ , Br_2 y Cd^{2+}) son las especies oxidantes que se deben ordenar en orden creciente de facilidad de reducción.
- Mientras mayor sea el potencial de reducción, más fácilmente se reducirá una especie, por lo tanto ordenando las semireacciones de acuerdo a la magnitud creciente del E° tenemos:

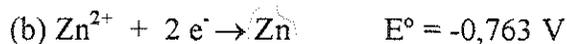
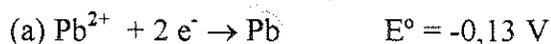


Este ordenamiento indica que la última semireacción ($E^\circ = 2,87$ V) es la que se llevará a cabo más fácilmente mientras que la primera será la reducción que se producirá con menor facilidad que las restantes, por tener el potencial de reducción más bajo ($E^\circ = -0,40$ V). Entonces el Cd^{2+} es la especie que se reducirá con menos facilidad, mientras que el F_2 es la especie que se reducirá más fácilmente de las cuatro.

El orden creciente de facilidad de reducción es por lo tanto:



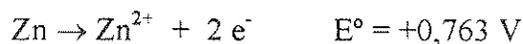
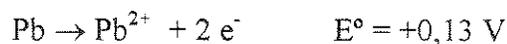
12. Dadas las siguientes semireacciones y sus respectivos potenciales de reducción estándares, ordene las especies reductoras en orden creciente de facilidad de oxidación:



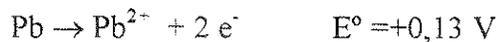
Solución

Estas semireacciones representan procesos de reducción y se desea determinar el orden creciente de facilidad de oxidación de las especies reductoras. Es conveniente entonces reordenar estas semireacciones en orden creciente de potenciales de oxidación.

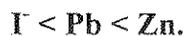
Para expresar una semireacción de reducción como una oxidación se debe invertir el sentido de ésta, con lo cual el potencial cambia de signo:



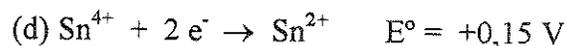
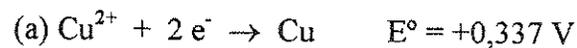
Las semireacciones ahora representan el proceso de oxidación. Las especies que aparecen en el lado izquierdo son las especies reductoras. Igual que en el ejemplo anterior, a mayor potencial estándar de oxidación, mayor facilidad de oxidación. Ordenando las semireacciones en orden creciente de sus potenciales de oxidación estándar, tenemos:



El orden creciente de facilidad de oxidación es:



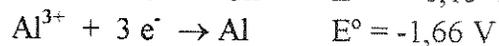
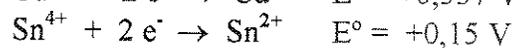
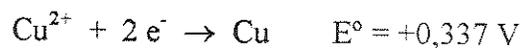
13. Utilizando la información dada a continuación:



para las especies dadas indique: (a) orden decreciente de la capacidad oxidante y reductora de las especies oxidantes y reductoras, respectivamente; (b) ¿cuál es la especie oxidante capaz de oxidar más especies reductoras?; (c) ¿cuál es la especie reductora que puede reducir sólo una especie oxidante?; (d) ¿cuál oxidante no reacciona espontáneamente con ninguno de estos agentes reductores; (e) ¿cuál reductor no reacciona espontáneamente con ninguno de los agentes oxidantes?

Solución

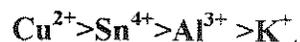
Para hacer cualquier análisis sobre la facilidad de oxidación o reducción es importante ordenar las semireacciones de acuerdo a los valores de E° , ya sea en orden creciente o decreciente:



- (a) Todas las semireacciones representan reducciones, por lo tanto las especies que aparecen a la izquierda (iones metálicos) son las especies oxidantes de cada par redox y las especies que aparecen a la derecha en cada semireacción son las especies reductoras

Si se analiza las especies oxidantes, se puede establecer que el ion Cu^{2+} es el oxidante más fuerte de los cuatro, porque se reduce con mayor facilidad. Ahora bien, como el ion Cu^{2+} es el oxidante más energético su par asociado, Cu , corresponde al reductor más débil, ya que se oxida con más dificultad. Esto se puede comprobar también si se invierten las semireacciones para expresarlas como oxidación, esta semireacción tendría el E° de oxidación más bajo (-0,337 V).

Entonces se puede decir que el poder oxidante decrece de acuerdo a:



Por el contrario el poder reductor de los agentes reductores decrece en el sentido opuesto:

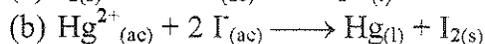


- (b) Una especie oxidante que se encuentra ubicada en una serie electromotriz como la dada es capaz de oxidar cualquier especie reductora que se encuentre por debajo de ella, pero no podrá oxidar a ningún reductor que se encuentre por encima de ella, cuando la serie electromotriz se encuentra ordenada de mayor a menor potencial de reducción.

Por lo tanto, para el ejemplo dado, el ion Cu^{2+} es el oxidante más energético y por lo tanto podrá oxidar a todos los reductores que se encuentran por debajo de él: (Sn^{2+} , Al y K).

- (c) El K, por ser la especie con mayor poder reductor, será capaz de reducir a todas las demás especies oxidantes (Al^{3+} , Sn^{4+} , Cu^{2+}). El ion Sn^{2+} es la especie reductora que puede reducir una sola especie oxidante (al ion Cu^{2+}).
- (d) Al ser el ion K^+ el oxidante más débil de la serie, entonces no reacciona espontáneamente con ninguno de los otros agentes reductores de la serie

14. Utilizando los potenciales estándar de electrodo del Apéndice D, determine si las reacciones siguientes son espontáneas en condiciones estándar:



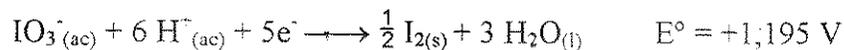
Solución



Método 1:

Analizando la reacción se observa que las semirreacciones corresponden a los cambios de I_2 a IO_3^- y ion Cu^{2+} a Cu.

En la Tabla de potenciales de reducción se obtienen los siguientes valores de E° :

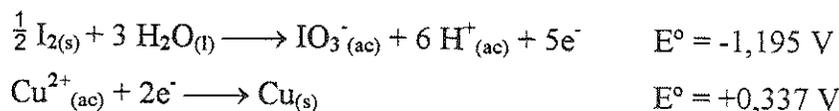


Al comparar los valores de los potenciales estándares, se puede concluir que el ion IO_3^- es un agente oxidante más energético que el ion Cu^{2+} , por lo tanto la reacción espontánea no es la planteada, sino más bien la inversa, en la cual el ion IO_3^- oxida al Cu.

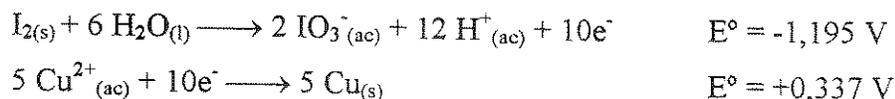
Método 2:

Se ordenan las semirreacciones obtenidas de la Tabla de potenciales de reducción, de modo que representen la reacción planteada:

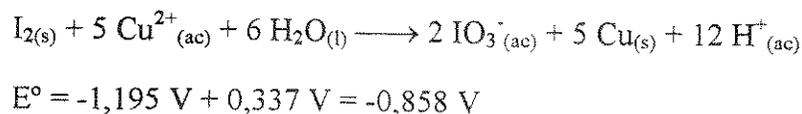
Como el I_2 es un reactante, la primera semirreacción debe invertirse, con lo cual el signo del potencial normal cambia:



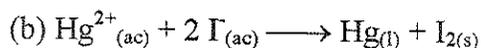
Se amplifican ambas semirreacciones para igualar el número de electrones de ambas, lo que no modifica el E° :



Sumando ambas semirreacciones se obtiene la reacción total. El potencial estándar de la reacción total se obtiene sumando algebraicamente los potenciales de las semirreacciones sumadas:

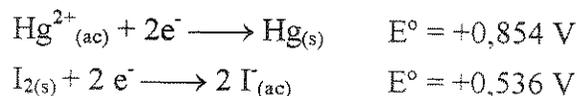


Como el E° calculado resultó negativo, la reacción no es espontánea en la dirección escrita. Sin embargo, en la dirección contraria sí lo es



Método 1

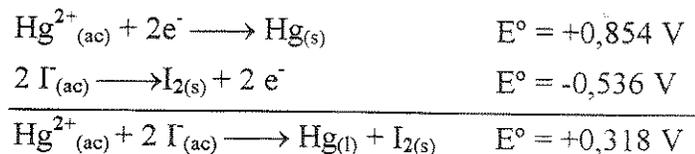
Los potenciales de reducción de las semirreacciones involucradas son:



La reacción planteada es espontánea, ya que precisamente el valor más alto de E° de reducción del ion Hg^{2+} indica que este ion es un oxidante más fuerte que el I_2 , y a su vez, el ion I^- es mejor reductor que el Hg metálico.

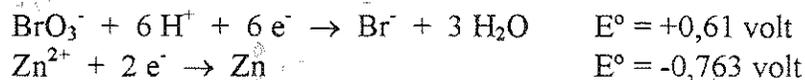
Método 2:

Al escribir ambas semirreacciones en el sentido adecuado y sumando luego las semirreacciones y los respectivos potenciales se obtiene:



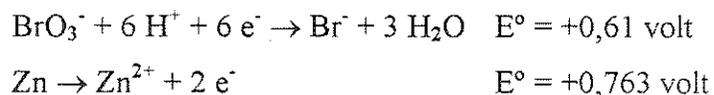
El signo positivo del potencial de la reacción indica que es una reacción espontánea

15. Calcule el potencial normal asociado a la reducción de ion bromato, BrO_3^- , mediante zinc en solución ácida. Los potenciales de reducción normales de las semireacciones son:



Solución

Las dos semireacciones están dadas como reducción, sin embargo en la reacción el Zn sufre oxidación, por lo tanto se debe invertir la semireacción, con lo cual el potencial cambia de signo. Luego sólo hay que sumar ambos potenciales para obtener el potencial de la reacción:



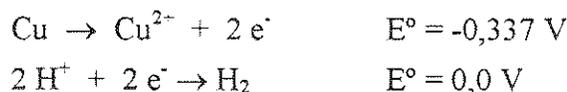
$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{reducción}} + E^\circ_{\text{oxidación}}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = 0,61 \text{ volt} + 0,763 \text{ volt} = 1,37 \text{ volt}$$

16. A través del cálculo de potenciales estándar de celda, determine si los metales Zn y Cu se disolverán en HCl 1M. Los potenciales normales de reducción de los metales son: $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,763 \text{ V}$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,337 \text{ V}$. El potencial normal del hidrógeno es 0,0 V.

Solución

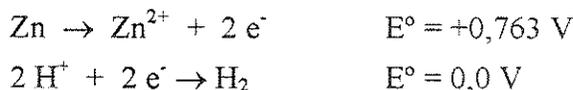
Se plantean las semireacciones correspondientes para cada reacción:



$$E^\circ_{\text{celda}} = -0,337 + 0,0 = -0,337 \text{ V}$$

El potencial normal de la celda es negativo, lo que significa que no es una reacción espontánea: *el Cu no se disuelve en HCl 1M.*

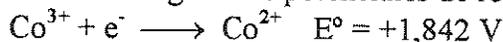
Para el Zn se tiene que



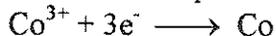
$$E^\circ_{\text{celda}} = +0,763 + 0,0 = +0,763 \text{ V}$$

El potencial de celda resulta positivo en este caso, por lo que se puede concluir que la reacción ocurre espontáneamente y *el Zn se disuelve en HCl 1M.*

17. Dados los siguientes potenciales de reducción:



Determinar el potencial de reducción para la semirreacción:



Solución

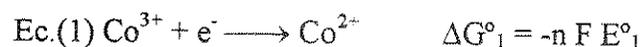
La suma de potenciales de semirreacciones para obtener el potencial de una reacción sólo se puede efectuar cuando al sumar las semirreacciones los electrones se cancelen, es decir, no aparecen electrones en la reacción final.

En este problema, se debe calcular el potencial de una reacción final que contiene electrones (semirreacción) y por lo tanto no se puede sumar directamente los potenciales dados, sino que se debe usar el método de las energías libres.

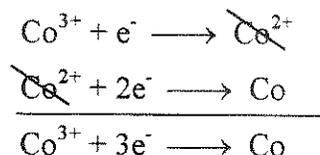
Este método se basa en el hecho de que en reacciones que ocurren en dos o más etapas, el cambio de energía libre para la reacción total, es igual a la suma de los cambios de energía libre de cada etapa. A su vez, el cambio de energía libre (ΔG) y el potencial se relacionan a través de la expresión:

$$\Delta G^{\circ} = -n F E^{\circ}$$

Aplicando esto al presente problema, se tiene que:



Observando la ecuación 3 se puede ver que el ion Co^{3+} es un reactante y por lo tanto la ecuación (1) se debe dejar tal como está. Como la ec.(3) tiene Co como producto, la ec.(2) tampoco debe modificarse. Basta entonces sumar las ec.(1) y (2) para obtener la ec.(3):



Si las dos ecuaciones se deben sumar, entonces se suman las energías libres:

$$\Delta G^{\circ}_3 = \Delta G^{\circ}_1 + \Delta G^{\circ}_2$$

por lo tanto:

$$-n_3 F E^{\circ}_3 = -n_1 F E^{\circ}_1 + (-n_2 F E^{\circ}_2)$$

Como F es constante (constante de Faraday), se puede simplificar esta ecuación multiplicando por $(-1/F)$, quedando:

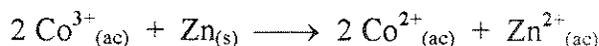
$$n_3 E^{\circ}_3 = n_1 E^{\circ}_1 + n_2 E^{\circ}_2$$

$$3 \times E^{\circ}_3 = [1 \times (+1,842)] + [2 \times (-0,277)]$$

$$E^{\circ}_3 = \frac{(+1,842) + (-0,554)}{3}$$

$$E^{\circ}_3 = +0,429 \text{ V}$$

18. Una celda utiliza la reacción siguiente:



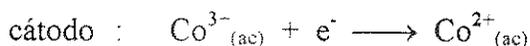
Determine cuál es el efecto sobre la fem de la celda cada uno de los siguientes casos: (a) se disuelve nitrato de Co(II) en el compartimiento del cátodo; (b) se disuelve nitrato de cobalto(III) en el compartimiento del cátodo; (c) se duplica el tamaño del electrodo de Zn; (d) se agrega agua en el compartimiento del ánodo.

Solución.

Primero se debe resolver cuál electrodo corresponde al cátodo y cuál al ánodo:

Para eso se debe recordar que el ánodo corresponde al electrodo donde ocurre la oxidación, y el cátodo es el electrodo donde ocurre la reducción. [Para no olvidar: ánodo/oxidación (vocal con vocal) y cátodo/reducción (consonante con consonante)].

Si se observa la ecuación de la celda, se aprecia que el Co(III) se reduce mientras que el Zn metálico se oxida, por lo tanto los electrodos son:



(a) Disolución de nitrato de Co(II) en el compartimiento del cátodo.

Para responder a esta pregunta se debe aplicar el Principio de Le Chatelier.

El Co(II) es el producto de la reducción por lo tanto al aumentar la concentración de esta especie, se desplazará la reacción hacia la izquierda.

El potencial de este electrodo será menor, es decir, disminuye el potencial de reducción y por ende el potencial de la celda también disminuye.

Por otra parte, se puede deducir esto mismo analizando la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Co}^{2+}]^2 [\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Co}^{3+}]^2}$$

Al observar la ecuación anterior, se puede notar que si se aumenta la $[\text{Co}^{2+}]$, aumentará el valor de la razón de concentraciones, con lo cual aumentará todo el término que se resta de E° y por ende el valor de E resultará menor

- (b) Disolución de nitrato de Co(III) en el compartimiento del cátodo. Esto producirá el efecto exactamente contrario al anterior. Un aumento de la concentración del ion Co(III) desplazará la reacción hacia la derecha porque aumenta el potencial de reducción del cátodo y por lo tanto también aumentará el potencial de celda.
- (c) Duplicar el tamaño del electrodo de Zn: El Zn se encuentra en estado sólido, por lo tanto su concentración es constante. Una variación del tamaño de este electrodo no produce ninguna variación en el potencial de celda.
- (d) Si se agrega agua en el compartimiento del ánodo, disminuye la concentración del Zn^{2+} producto de la dilución, lo que provoca que la reacción se desplace hacia la derecha al aumentar el potencial de oxidación, que se traduce en un aumento del potencial de celda.

19. Dado $\text{Co}^{3+} + e^{-} \longrightarrow \text{Co}^{2+}$ $E^{\circ} = +1,842 \text{ V}$, determine el potencial de electrodo cuando las concentraciones molares son: $[\text{Co}^{3+}] = 0,001 \text{ M}$ y $[\text{Co}^{2+}] = 2,0 \text{ M}$

Solución

La ecuación de Nernst permite determinar como varía el potencial de electrodo cuando varían las concentraciones molares:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Prod.}]}{[\text{Reac.}]}$$

Para este caso,

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co}^{3+}]}$$

siendo en este caso un electrón, $n = 1$

$$E = +1,842 - \left(0,0591 \times \log \frac{2,0}{0,001} \right)$$

Es muy importante realizar las operaciones en el orden correcto, esto se refuerza poniendo la operación de multiplicación entre paréntesis:

$$E = +1,842 - (0,0591 \times \log 2000)$$

$$E = +1,842 - (0,059 \times 3,301)$$

$$E = +1,842 - 0,195$$

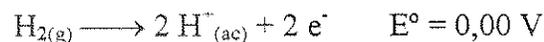
$$E = 1,647 \text{ Volts}$$

Cabe hacer notar que el término entre paréntesis será positivo cuando la razón de concentraciones sea >1 , haciendo que finalmente el potencial disminuya en ese valor. Cuando la razón de concentraciones sea <1 el valor de E° aumentará.

20. Un electrodo de hidrógeno, en el que la presión del hidrógeno es 0,9 atm, se sumerge en una disolución con un electrodo de referencia cuyo potencial es $E = 0,300 \text{ V}$. Se conecta a la disolución mediante un puente salino y el voltaje producido por la pila resultante es 0,689 V. ¿Cuál es el pH de la disolución?

Solución

La semirreacción del electrodo normal de hidrogeno (E.N.H.) es:



y la ecuación de Nernst que la representa es:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p\text{H}_2}$$

En este caso se debe conocer el valor del potencial del electrodo de hidrógeno en las condiciones experimentales, para lo cual se aplican los datos datos en el problema

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{ref}} + E_{\text{ENH}}$$

$$0,689 \text{ V} = 0,300 \text{ V} + E_{\text{ENH}}$$

$$E_{\text{ENH}} = 0,689 \text{ V} - 0,300 \text{ V}$$

$$E_{\text{ENH}} = 0,389 \text{ V}$$

reemplazando este dato en la ecuación de Nernst, se tiene que:

$$0,389 \text{ V} = 0,00 \text{ V} - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{0,9}$$

despejando se obtiene:

$$\frac{0,389 \times 2}{0,0591} = -\log \frac{[\text{H}^+]^2}{0,9}$$

$$13,16 = -[2 \log [\text{H}^+] - \log (0,9)]$$

$$13,16 = 2(-\log [\text{H}^+]) - 0,046$$

$$13,16 + 0,046 = 2 \text{ pH}$$

$$13,21 = 2 \text{ pH}$$

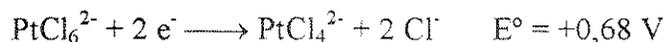
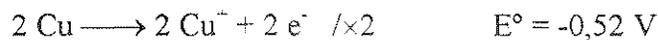
$$\text{pH} = 6,6$$

21. Calcular el valor de la constante de equilibrio a 25°C para la reacción:



Solución

Las dos semirreacciones con sus respectivos potenciales estándar son:



Por lo tanto el potencial estándar de la reacción es:

$$E^\circ = 0,68 - 0,52 = 0,16 \text{ V}$$

Para calcular la constante de equilibrio se debe utilizar la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Cu}^+]^2 [\text{PtCl}_4^{2-}] [\text{Cl}^-]^2}{[\text{PtCl}_6^{2-}]}$$

Cuando la reacción alcanza el estado de equilibrio, el potencial E se hace cero, por lo tanto reemplazando en la ecuación de Nernst, se tiene que:

$$0 = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log K$$

reordenando se tiene:

$$\log K = 16,92 nE^\circ$$

reemplazando:

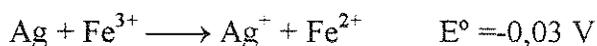
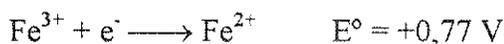
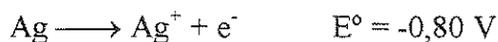
$$\log K = 16,92 \times 2 \times 0,16$$

$$\log K = 5,41$$

$$K = 2,59 \times 10^5$$

22. ¿En qué condiciones el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ podría oxidar al sistema Ag^-/Ag ?

Solución



El valor negativo del potencial normal de la reacción indica que dicho proceso en condiciones estándar no es espontáneo de izquierda a derecha. La espontaneidad de la reacción se puede lograr modificando las concentraciones de las especies presentes.

Aplicando la ecuación de Nernst a este sistema, se tiene que:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

reemplazando el valor de E° :

$$E = -0,03 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Para que el proceso ocurra espontáneamente, se debe cumplir que $E > 0$

$$-0,03 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} > 0$$

$$-0,0591 \log \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} > 0,03$$

$$- \log \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} > \frac{0,03}{0,0591}$$

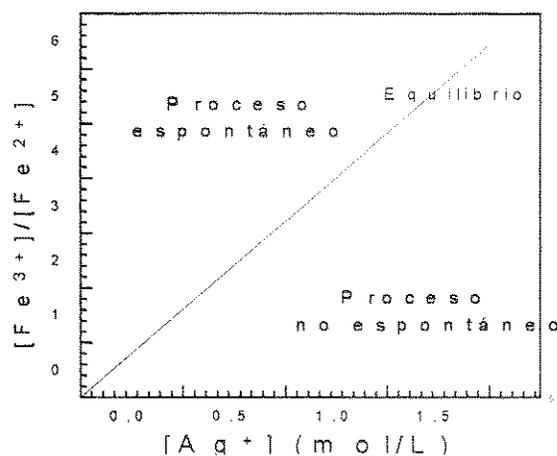
$$- \log \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} > 0,508$$

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} > 0,508$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} > 3,22$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} > 3,22 [\text{Ag}^+]$$

es decir, el proceso será espontáneo siempre que el cociente de las concentraciones de Fe^{3+} y Fe^{2+} sea mayor de 3,22 veces la concentración de Ag^+ (Ver figura)

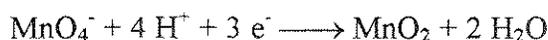


23. El potencial estándar del proceso $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ en medio ácido es +1,67 V. Calcular el potencial estándar del proceso en medio básico.

Solución

Sea E_1° el potencial estándar en medio ácido y E_2° el potencial estándar en medio básico.

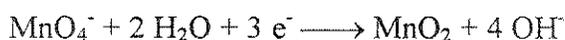
La semirreacción en medio ácido se expresa por:



Reemplazando en la ecuación de Nernst:

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{0,0591}{3} \log \frac{1}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^4}$$

La semirreacción en medio básico se expresa por:



La ecuación de Nernst queda:

$$E_2 = E_2^\circ - \frac{0,0591}{3} \log \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{MnO}_4^-]}$$

Como se trata del mismo proceso, el potencial medido a cualquier pH debe resultar el mismo, independiente de que se ajuste la reacción en medio ácido o básico, es decir, se debe cumplir que:

$$E_1 = E_2$$

Por lo tanto:

$$E_1^\circ - \frac{0,0591}{3} \log \frac{1}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^4} = E_2^\circ - \frac{0,0591}{3} \log \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{MnO}_4^-]}$$

despejando E_2° , se tiene:

$$E_2^\circ = E_1^\circ - \frac{0,0591}{3} \log \frac{1}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^4} + \frac{0,0591}{3} \log \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{MnO}_4^-]}$$

factorizando y reordenando:

$$E_2^{\circ} = E_1^{\circ} + \frac{0,0591}{3} \left(\log \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{MnO}_4^-]} - \log \frac{1}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^4} \right)$$

$$E_2^{\circ} = E_1^{\circ} + \frac{0,0591}{3} \left(\log \frac{[\text{OH}^-]^4 [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^4}{[\text{MnO}_4^-]} \right)$$

simplificando:

$$E_2^{\circ} = E_1^{\circ} + \frac{0,0591}{3} \log ([\text{OH}^-] [\text{H}^+])^4$$

Como en toda solución se cumple que:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

se tiene que:

$$E_2^{\circ} = E_1^{\circ} + \frac{0,0591 \times 4}{3} \log (1 \times 10^{-14})$$

de donde finalmente:

$$E_2^{\circ} = 1,67 - \frac{0,0591 \times 4 \times 14}{3}$$

$$E_2^{\circ} = 0,67 \text{ V}$$

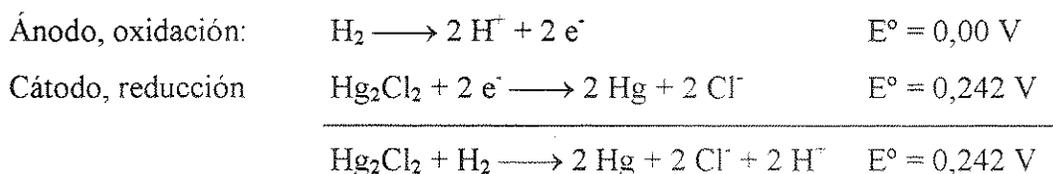
24. Para medir el pH de una disolución se puede utilizar una célula formada por el electrodo de hidrógeno como ánodo y un electrodo de calomelano como cátodo, en el que tiene lugar el siguiente proceso: $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow 2 \text{Hg}_{(l)} + 2 \text{Cl}^-_{(ac)}$. El potencial de electrodo es constante, $E^\circ = 0,242 \text{ V}$, si se mantiene la disolución saturada en KCl. Obtenga una gráfica de la variación del potencial de la célula frente al pH.

Solución

En primer lugar, se puede calcular el potencial estándar de la célula completa.

Dado que un electrodo es el de hidrógeno, que tiene un potencial estándar de 0,00 V, entonces el potencial estándar de la reacción es 0,242 V.

Representando las semirreacciones, se tiene:



Este potencial se mantendrá constante mientras el pH sea cero ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$) y $[\text{Cl}^-] = 1,0 \text{ M}$, lo que se asegura con la solución saturada en KCl.

Si se varía sólo el pH, entonces el potencial cambiará, de acuerdo a la ecuación de Nernst:

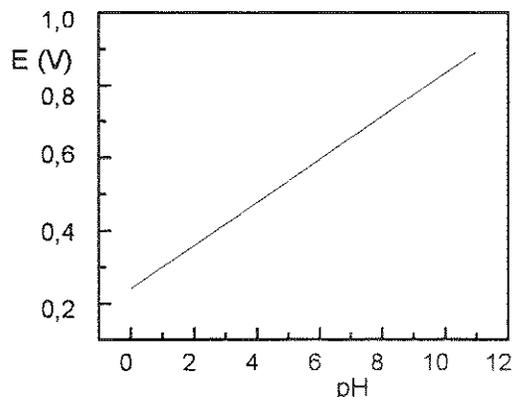
$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

Sustituyendo valores y expresando en función del pH, queda:

$$E = 0,242 + 0,0591 \text{ pH}$$

Es decir, el potencial varía en forma lineal con el pH, como lo muestra el siguiente gráfico:

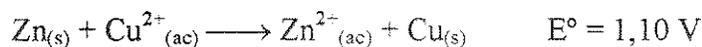
pH	E(V)
0	0,242
1	0,301
2	0,360
3	0,419



25. Para determinar el producto de solubilidad del ZnS se utiliza la pila de Daniell: $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$. La concentración de Cu^{2+} se hace 1 M, mientras que en el ánodo se añade Na_2S hasta que la concentración de ion sulfuro es 1 M y ha precipitado casi todo el Zn^{2+} . En estas condiciones el potencial de la celda es +1,78 V. Calcular el producto de solubilidad del ZnS

Solución

En primer lugar se calcula el E° de la pila de Daniell:



Por lo tanto la ecuación de Nernst es:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

con la cual se puede obtener la concentración de Zn^{2+} libre, ya que la concentración de Cu^{2+} es 1 M:

$$1,78 = 1,10 - \frac{0,0591}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$-\log [\text{Zn}^{2+}] = \frac{(1,78 - 1,10) 2}{0,0591}$$

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = -23,05$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 8,89 \times 10^{-24} \text{ M}$$

Como la concentración de S^{2-} es 1 M, entonces el producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$$

$$K_{ps} = 8,89 \times 10^{-24} \times 1$$

$$K_{ps} = 8,89 \times 10^{-24}$$

26. El potencial estándar de la semirreacción Ag/Ag^+ es $-0,799 \text{ V}$. Analice el efecto producido en el potencial al agregar iones Cl^- .

Solución

La reacción inicial corresponde a:



Al agregar iones Cl^- , éstos reaccionarán con los iones Ag^+ , formando AgCl insoluble. En relación al equilibrio, éste se desplazará hacia la derecha, aumentando por lo tanto el poder reductor de Ag y el potencial será mayor.

Conociendo el K_{ps} del AgCl , se puede calcular el nuevo potencial:

- **Método 1:**

La ecuación de Nernst que rige la semirreacción Ag/Ag^+ es:

$$E = E^\circ - 0,0591 \log [\text{Ag}^+]$$

Al agregar iones cloruro, la $[\text{Ag}^+]$ estará dada por el producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]}$$

reemplazando en la ecuación de Nernst, se tiene:

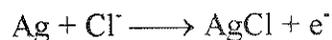
$$E = -0,799 - 0,0591 \log \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

Dado que el $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$ y para determinar el nuevo potencial estándar la $[Cl^-] = 1,0$ M, entonces:

$$E = -0,799 - 0,0591 \log (1,7 \times 10^{-10})$$

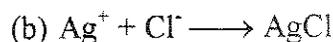
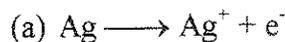
$$E = -0,222 \text{ V}$$

Este valor corresponde al potencial de oxidación de Ag/Ag^+ en presencia de Cl^- 1,0 M, es decir, para la semirreacción:



- **Método 2:**

Si se aplica el sistema de reacciones por etapas, se tiene que:



La semirreacción (a) corresponde a la que describe el poder reductor de la Ag metálica, transformándose en ion Ag^+ , que reaccionarán con los iones Cl^- presentes para formar un compuesto poco soluble, $AgCl$, según la ecuación (b).

La semirreacción (a) tiene asociada un potencial estándar y la semirreacción (b) corresponde al inverso de la expresión del K_{ps} .

A partir del potencial de oxidación de Ag/Ag^+ se puede calcular la K_{ox} asociada al proceso:



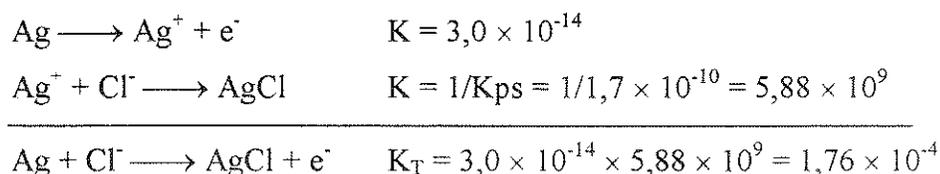
$$\log K = 16,92 n E^\circ$$

$$\log K = 16,92 \times 1 \times (-0,799)$$

$$\log K = -13,52$$

$$K = 3,0 \times 10^{-14}$$

Ahora que se conoce el valor de las constantes de equilibrio de ambas semirreacciones, se suman estas para obtener la ecuación total, cuya constante de equilibrio se obtendrá entonces multiplicando las K de las semirreacciones:



Una vez calculado el valor de K_T , se determina el valor de E° asociada:

$$\log K = 16,92 n E^\circ$$

$$E^\circ = \frac{\log K}{16,92 n}$$

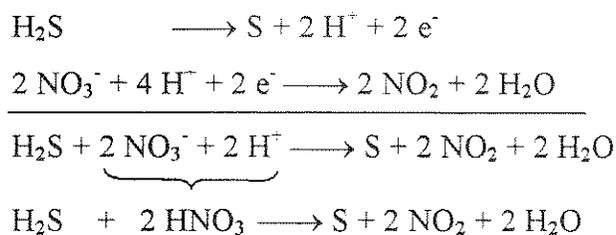
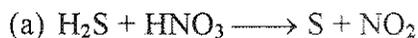
$$E^\circ = \frac{\log (1,76 \times 10^{-4})}{16,92 \times 1}$$

$$E^\circ = \frac{-3,75}{16,92}$$

$$E^\circ = -0,222 \text{ V}$$

27. Cuando se pasa corriente de H_2S por disoluciones acuosas de HNO_3 , se forma azufre elemental y, según las condiciones de reacción, NO_2 , NO ó N_2 . Determinar el peso equivalente de los reactivos en cada proceso.

Solución



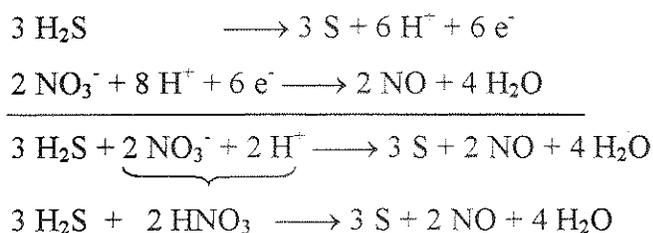
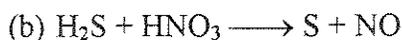
El peso equivalente de las sustancias participantes en reacciones redox es igual a la masa molecular dividida por el número de moles de electrones ganados o cedidos por cada **mol** de sustancia.

Por lo tanto, si los pesos moleculares de los reactantes son: $\text{H}_2\text{S} = 34$ uma y $\text{HNO}_3 = 63$ uma, los pesos equivalentes (PE) son:

$$\text{PE}_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{34}{2} = 17 \text{ g/eq.}$$

En el caso del HNO_3 , la semirreacción indica que 2 moles de NO_3^- ganan $2 e^-$, por lo tanto un mol gana un electrón:

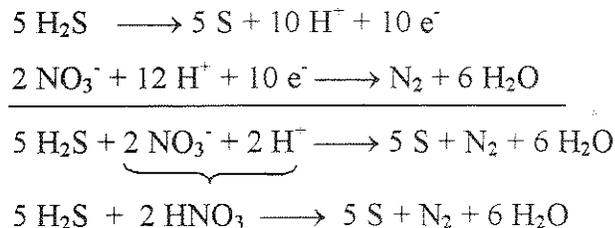
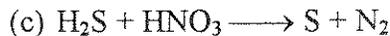
$$\text{PE}_{\text{HNO}_3} = \frac{63}{1} = 63 \text{ g/eq.}$$



El peso equivalente del $\text{H}_2\text{S} = 17$ g/eq., ya que el cambio es el mismo que en (a), y por lo tanto cuando 1 mol de H_2S pasa a S, están involucrados 2 electrones.

Cuando el HNO_3 , pasa a NO hay 3 moles de electrones involucrados por mol de HNO_3 :

$$\text{PE}_{\text{HNO}_3} = \frac{63}{3} = 21 \text{ g/eq.}$$



En este caso, el peso equivalente del H_2S se mantiene (17 g/eq.), ya que la semirreacción es la misma.

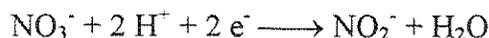
Para el HNO_3 , en cambio aparecen 10 electrones para dos moles de NO_3^- , lo que significa que están involucrados 5 electrones por mol:

$$\text{PE}_{\text{HNO}_3} = \frac{63}{5} = 12,6 \text{ g/eq.}$$

28. Los nitratos en medio ácido se reducen a nitritos. Calcular el peso de KNO_3 que se necesita para preparar 100 mL de una disolución 0,2 N que será utilizada como oxidante.

Solución

La semirreacción de reducción es:



En el proceso de reducción, cada mol de nitrato gana dos moles de electrones, por lo tanto el peso equivalente del KNO_3 (PM = 101 g/mol) es:

$$\text{PE} = \frac{101}{2} = 50,5 \text{ g/eq}$$

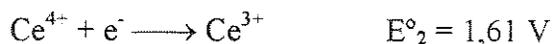
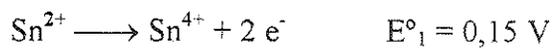
$$\text{Masa de KNO}_3 = V (\text{L}) \times N \times \text{PE}$$

$$\text{Masa de KNO}_3 = 0,100 \text{ L} \times 0,2 \text{ eq L}^{-1} \times 50,5 \text{ g eq}^{-1} = 1,01 \text{ g}$$

29. El Sn^{2+} se puede valorar potenciométricamente con Ce^{4+} , según el equilibrio:
 $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Ce}^{3+}$; $E^\circ (\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}) = +1,61 \text{ V}$.
 Calcular el potencial en el punto de equivalencia.

Solución

Las dos semirreacciones que intervienen en este proceso redox son:



Para una valoración potenciométrica, el potencial en el punto de equivalencia está dado por

$$E_{\text{eq}} = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}$$

Sustituyendo los valores respectivos, se obtiene:

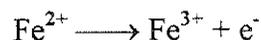
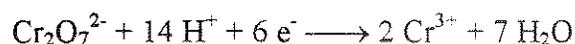
$$E_{\text{eq}} = \frac{(2 \times 0,15) + (1 \times 1,61)}{2 + 1}$$

$$E_{\text{eq}} = 0,64 \text{ V}$$

30. Una muestra de 5 g de un mineral de hierro se valora con una disolución de dicromato potásico, con lo cual se consigue oxidar todo el Fe^{2+} del mineral a Fe^{3+} . Si para la valoración se utilizan 132 mL de disolución 0,35 N de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en medio ácido: (a) escribir y ajustar la ecuación iónica de la reacción que tiene lugar; (b) determinar el porcentaje de hierro en la muestra original.

Solución

- (a) Las semirreacciones involucradas en la valoración son:



Multiplicando la segunda semirreacción por 6 para igualar los electrones y sumando se obtiene:



En el punto de equivalencia se cumple que:

$$N^\circ \text{ eq. reductor} = N^\circ \text{ eq. oxidante}$$

$$N^\circ \text{ eq. reductor} = V_{\text{ox}} \times N_{\text{ox}}$$

$$N^\circ \text{ eq. reductor} = 0,132 \text{ L} \times 0,35 \text{ eq L}^{-1} = 0,0462 \text{ eq.}$$

El reductor es el Fe^{2+} (PA = 55,85 uma) que pasa a Fe^{3+} cediendo 1 electrón por cada mol, por lo tanto el peso equivalente es:

$$PE_{\text{Fe}} = \frac{\text{PA}}{1}$$

$$PE_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g/eq}$$

Si se conoce el N° de equivalentes en la muestra y el peso equivalente de la especie reductora, entonces se puede calcular la masa de Fe contenida en la muestra:

$$\text{Masa Fe} = \text{N}^\circ \text{ eq.} \times \text{PE}$$

$$\text{Masa Fe} = 0,0462 \text{ eq} \times 55,85 \text{ g eq}^{-1} = 2,580 \text{ g}$$

El cálculo del porcentaje se realiza entonces usando el peso de la muestra:

$$\frac{5,0 \text{ g de mineral}}{100\%} = \frac{2,580 \text{ g Fe}}{X\%}$$

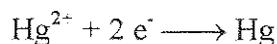
$$X = 51,60 \% \text{ Fe}$$

31. Cuántos Faradays se necesitan para producir un mol de metal libre a partir de los siguientes cationes: (a) Hg^{2+} ; (b) K^+ ; (c) Al^{3+}

Solución

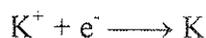
- (a) Por definición, un Faraday corresponde a la cantidad de electricidad necesaria para producir 1 equivalente-gramo de cualquier sustancia.

Ahora bien, para liberar 1 eq-g de una sustancia se requiere 1 mol de electrones, entonces se debe saber cuantos moles de electrones se requieren para liberar un mol del metal:



En este caso se requiere 2 moles de electrones, por consiguiente se requieren 2 Faradays.

- (b) Para el ion K^+ la semirreacción es:



Para producir un mol de K metálico se necesita 1 mol de electrones, entonces se requiere 1 Faraday.

- (c) En este caso, sin escribir la semirreacción, se puede apreciar que el ion Al^{3+} necesita 3 moles de electrones para dar un mol de Al metálico, luego se requiere 3 Faradays.

32. Calcular la masa de oro depositada por electrólisis del sulfato de oro(III) si se aplica una corriente de 0,3 A durante 20 horas.

Solución

Para calcular la masa de oro depositada se debe aplicar la expresión:

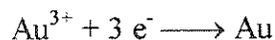
$$m = \frac{\text{Eq-g} \times I \times t}{96.500}$$

donde Eq-g = peso equivalente de la sustancia depositada

I = intensidad de la corriente (en Amperios)

t = tiempo en segundos durante el que circula la corriente.

Se hace necesario entonces calcular el peso equivalente (Au PA = 197)



$$\text{PE}_{\text{Au}} = \frac{\text{PA}}{n} = \frac{197}{3} = 65,67 \text{ g/eq}$$

Además se debe convertir el tiempo a segundos:

$$20 [\text{hr}] \times 60 [\text{min hr}^{-1}] \times 60 [\text{s min}^{-1}] = 72.000 \text{ s}$$

Reemplazando:

$$m = \frac{65,67 \times 0,3 \times 72.000}{96.500}$$

$$m = 14,70 \text{ g}$$

33. La cantidad de carga necesaria para depositar 8,43 g de un metal a partir de una disolución que contiene iones dipositivos es 14.475 C, ¿de qué metal se trata?

Solución

Primero se calcula a cuantos Faradays corresponde la cantidad de carga de 14.475 C:

$$\frac{14.475 \text{ C}}{96.500 \text{ C/F}} = 0,15 \text{ F}$$

Como 1 Faraday corresponde a la cantidad de corriente necesaria para producir 1 eq-g de sustancia, se puede calcular el peso equivalente del metal:

$$\frac{0,15 \text{ F}}{8,43 \text{ g}} = \frac{1 \text{ F}}{X \text{ g}}$$

$$X = 56,2 \text{ g/eq}$$

Como el metal proviene de una solución de iones dipositivos, el peso atómico del metal corresponde al doble del peso equivalente, ya que están involucrados 2 electrones:

$$PA = 56,2 \text{ g eq}^{-1} \times 2 \text{ eq mol}^{-1} = 112,4 \text{ g mol}^{-1}$$

Buscando en una Tabla Periódica, se puede comprobar que este peso atómico corresponde al cadmio (Cd)

34. Una cuba electrolítica contiene 1.500 mL de una disolución de sulfato cúprico. Al pasar una corriente de 1,8 A durante 16 horas, se deposita todo el cobre de la disolución. Calcular la molaridad de la disolución inicial de sulfato cúprico

Solución

La cantidad de carga eléctrica que atraviesa la solución en el tiempo dado es:

$$Q = I \times t = 1,8 \text{ [C s}^{-1}] \times (16 \text{ [h]} \times 60 \text{ [min h}^{-1}] \times 60 \text{ [s min}^{-1}])$$

$$Q = 103.680 \text{ C}$$

Los moles de electrones que hay en estos Coulombs son:

$$\frac{103.680}{96.500} = 1,074 \text{ moles de electrones}$$

Ahora bien, cada mol de iones Cu^{2+} que se reduce utiliza 2 moles de electrones, entonces:

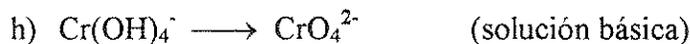
$$\frac{1,074}{2} = 0,537 \text{ moles de } \text{Cu}^{2+}$$

Estos moles de iones Cu^{2+} se encuentran en 1.500 mL de solución, por lo tanto la molaridad de la solución inicial es:

$$\frac{0,537 \text{ moles}}{1,5 \text{ L de solución}} = 0,358 \text{ M}$$

Problemas para Resolver

- 6.1. Indicar el número de oxidación para cada uno de los elementos de las siguientes sustancias, exceptuando el H y O: (a) N_2 ; (b) N_2O_3 ; (c) $HCOONa$; (d) $H_4P_2O_5$; (e) $B_4O_7^{2-}$; (f) $V_3[Fe(CN)_6]_2$; (g) hierro metálico; (h) $AlCl_3$; (i) $NaNO_2$; (j) NO_3^- ; (k) N_2O ; (l) Cr_2O_3 ; (m) CrO_4^{2-} ; (n) $Cr_2O_7^{2-}$.
- 6.2. Clasificar cada una de las siguientes semirreacciones como oxidación o reducción: (a) $Hg \longrightarrow Hg^{2+}$; (b) $OH^- \longrightarrow O_2$; (c) $Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$; (d) $Cl_2 \longrightarrow ClO_3^-$.
- 6.3. Para la reacción: $\overset{b}{ClO_3^-} + \overset{a}{S^{2-}} + H_2O \longrightarrow \overset{c}{Cl^-} + \overset{d}{S} + OH^-$, identificar: (a) especie oxidada; (b) especie reducida; (c) agente oxidante; (d) agente reductor.
- 6.4. En cada uno de los siguientes procesos redox, identifique el oxidante y el reductor. Escribir ambas semirreacciones: (a) $Al + NO_3^- \longrightarrow Al(OH)_3 + NH_3$; (b) $PbS + H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$; (c) $I_2 + Cl_2 \longrightarrow ICl$.
- 6.5. El agua oxigenada en medio ácido puede actuar como oxidante o como reductor. Escribir las semirreacciones en cada caso.
- 6.6. En cada una de las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción, identifique los elementos que experimentan cambios en su número de oxidación e indique la magnitud del cambio en cada caso:
- $3 H_2S + 2 HNO_3 \longrightarrow 3 S + 2 NO + 4 H_2O$
 - $5 H_2SO_3 + 2 MnO_4^- \longrightarrow 5 SO_4^{2-} + 2 Mn^{2+} + 4 H^+ + 3 H_2O$
 - $2 CrO_2^- + 3 ClO^- + 2 OH^- \longrightarrow 2 CrO_4^{2-} + 3 Cl^- + H_2O$
 - $2 Cu^{2+} + H_2O \longrightarrow 2 Cu + O_2 + 4 H^+$
 - $2 KOH + Cl_2 \longrightarrow KCl + KClO + H_2O$
 - $BaSO_4 + 4 C \longrightarrow BaS + 4 CO$
 - $5 PbO_2 + 2 Mn^{2+} + 5 SO_4^{2-} + 4 H^+ \longrightarrow 5 PbSO_4 + 2 MnO_4^- + 2 H_2O$
 - $CH_4 + 2 O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O$
- 6.7. Complete y balancee cada una de las siguientes semirreacciones:
- $H_2O_2 \longrightarrow O_2$ (solución ácida)
 - $NO_3^- \longrightarrow NO$ (solución ácida)
 - $SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$ (solución básica)
 - $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$ (solución básica)
 - $H_2O_2 \longrightarrow H_2O$ (solución ácida)
 - $PbO_2 + Cl^- \longrightarrow PbCl_2$ (solución ácida)
 - $ClO^- \longrightarrow Cl^-$ (solución básica)



6.8. Complete y balancee cada una de las ecuaciones siguientes:

- (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{IO}_3^-$ (sol. ácida)
 (b) $\text{MnO}_4^- + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{HCOOH}$ (sol. ácida)
 (c) $\text{As} + \text{ClO}_3^- \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HClO}$ (sol. ácida)
 (d) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$ (sol. ácida)
 (e) $\text{MnO}_4^- + \text{Br}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{BrO}_3^-$ (sol. básica)
 (f) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{ClO}_2^- + \text{O}_2$ (sol. básica)
 (g) $\text{Pb(OH)}_4^{2-} + \text{ClO}^- \longrightarrow \text{PbO}_2 + \text{Cl}^-$ (sol. básica)
 (h) $\text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{NH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{TlOH} + \text{N}_2$ (sol. básica)
 (i) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{HCOOH} + \text{Cr}^{3+}$ (sol. ácida)
 (j) $\text{NO}_2^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{NO}_3^-$ (sol. ácida)
 (k) $\text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (sol. ácida)
 (l) $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (sol. básica)
 (m) $\text{Zn} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + \text{H}_2$ (sol. básica)

6.9. Complete y balancee cada una de las siguientes ecuaciones:

- $\text{KBr} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{KCl} + \text{Br}_2$
- $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{NaI}$
- $\text{Zn} + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-} + \text{NH}_3$
- $\text{NO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{IO}_3^- + \text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{I}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$
- $\text{ClO}_3^- + \text{Co}^{2+} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NO} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{P} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_3\text{PO}_4$
- $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KOH} + \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Br}_2 + \text{KAsO}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{Na}_3\text{AsO}_4 \longrightarrow \text{NaAsO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$
- $\text{H-CHO} + \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H-COO}^- + \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3 + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{Mn}^{2+}$
- $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO} + \text{Ag(NH}_3)_2^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^- + \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KNO}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{SCN}^- + \text{Al} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{NH}_4^+ + \text{C} + \text{H}_2\text{S}$
- $\text{Pt} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{PtCl}_6^{2-} + \text{NO}_2$
- $\text{Al} + \text{OH}^- + \text{AsO}_2^- \longrightarrow \text{AsH}_3 + \text{Al(OH)}_4^-$

27. $\text{KIO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KIO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
28. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
29. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$
30. $\text{KIO}_3 + \text{Al} + \text{HCl} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
31. $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
32. $\text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{KMnO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$
33. $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
34. $\text{As} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NaCl}$
35. $\text{KMnO}_4 + \text{NO}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
36. $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NaBr} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
37. $\text{MnCl}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{KMnO}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
38. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
39. $\text{AgNO}_3 + \text{Ag}_3\text{As} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HNO}_3$
40. $\text{Ag}^+ + \text{AsO}_3^{3-} + \text{Zn} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{As}^{3-} + \text{Ag} + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
41. $\text{P} + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag}_3\text{P} + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{HNO}_3$
42. $\text{P} + \text{KOH} \longrightarrow \text{PH}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_2$
43. $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
44. $\text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
45. $\text{S} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

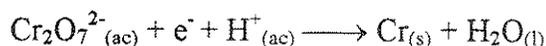
- 6.10. Escriba e iguale las ecuaciones correspondientes a las siguientes reacciones redox: (a) nitrato potásico + sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico para dar óxido nítrico + sulfato férrico + sulfato potásico + agua; (b) permanganato potásico + dióxido de azufre + agua, para dar sulfato de manganeso(II) + sulfato potásico + ácido sulfúrico; (c) bromuro potásico + dicromato potásico + ácido clorhídrico para dar cloruro de cromo(III) + cloruro potásico + bromo + agua; (d) permanganato potásico + yoduro potásico + hidróxido potásico para dar manganato potásico, yodato potásico y agua.
- 6.11. Determine el peso equivalente de los siguientes oxidantes en los procesos que se indican: (a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{Cr}^{3+}$; (b) $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$; (c) $\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NO}$; (d) $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$.
- 6.12. Los iones nitrato en medio ácido se reducen a ion nitrito. Calcular el peso de nitrato de potasio necesario para preparar 100 mL de solución 0,2 N que será usada como oxidante.
- 6.13. El dióxido de manganeso reacciona con ácido clorhídrico formando cloruro de manganeso(II) y cloro molecular: (a) determinar el peso equivalente de oxidante y reductor de este proceso; (b) calcular las cantidades estequiométricas de ambos reactivos para obtener 16 litros de cloro medidos en condiciones normales.
- 6.14. Determinar si en condiciones estándar los iones Cr^{3+} oxidan al cobre metálico, o por el contrario, los iones Cu^{2+} oxidan al Cr metálico a Cr^{3+} . $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^\circ = -0,74 \text{ V}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,337 \text{ V}$.

- 6.15. A partir de los potenciales normales, determinar si el Fe^{3+} puede oxidar el I^- a I_2 en condiciones estándar.
- 6.16. Deducir si el cloro o el yodo pueden reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en iones Fe^{3+} en medio acuoso, a partir de los siguientes datos: $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V}$;
 $E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$.
- 6.17. Utilizando los potenciales del Apéndice D predecir si el siguiente proceso ocurrirá en forma espontánea: $\text{Sn}^{2+} + \text{I}^- \longrightarrow \text{Sn} + \text{I}_2$.
- 6.18. Busque los potenciales estándar de reducción en el Apéndice D para determinar si: (a) el cloro, Cl_2 , puede oxidar al manganeso; (b) el ion permanganato puede oxidar al ácido clórico; (c) el manganeso puede reducir al ácido clórico.
- 6.19. El ácido nítrico en disolución 1 M reacciona con cadmio metálico produciendo nitrato de cadmio y monóxido de nitrógeno. Calcular el potencial normal de la reacción y deducir si habrá reacción con cobre metálico. Indicar los agentes oxidante y reductor en cada caso. Datos: $E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0,96 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$.
- 6.20. El oro se encuentra en dos estados de oxidación comunes, +1 y +3. Los potenciales estándar de reducción son: $E^\circ_{\text{Au}^+/\text{Au}} = 1,69 \text{ V}$ y $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1,60 \text{ V}$. Utilice estos datos para determinar el potencial estándar de reducción $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}$.
- 6.21. Los potenciales normales de los pares redox Cl_2/Cl^- , Br_2/Br^- y I_2/I^- son 1,36 V, 1,06 V y 0,53 V, respectivamente. Justificar si serán o no espontáneas las siguientes reacciones en medio acuoso: (a) cloro + yoduro potásico \longrightarrow cloruro potásico + yodo; (b) bromo + cloruro potásico \longrightarrow bromuro potásico + cloro.
- 6.22. El agua oxigenada en medio ácido puede actuar como oxidante o como reductor. Consultando la Tabla de potenciales de reducción (Apéndice D), indicar como se comportaría frente a los siguientes reactivos: MnO_4^- , I_2 .
- 6.23. Utilizando los datos del Apéndice D, indicar si la dismutación del ion Hg_2^{2+} es espontánea o no.
- 6.24. En base a los potenciales del Apéndice D indique: (a) cual de los siguientes oxidantes es más fuerte y cual es el más débil en solución ácida: Ce^{4+} , Br_2 , H_2O_2 , Zn^{2+} ; (b) cual reductor es el más fuerte y cual es el más débil en solución ácida: F^- , Zn , N_2H_5^+ , I_2 , NO .
- 6.25. Utilizando datos del Apéndice D, indicar que ocurre cuando en una disolución de sulfato de hierro(II) se introduce una lámina de los siguientes metales: (a) Cd; (b) Zn; (c) Cu.

- 6.26. Utilizando los potenciales estándar del Apéndice D sugiera uno o más agentes capaces de reducir el Eu^{3+} a Eu^{2+} bajo condiciones normales ($E^\circ_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}} = -0,43 \text{ V}$).
- 6.27. Dadas las siguientes semirreacciones y sus correspondientes potenciales normales de electrodo: (a) $\text{AuBr}_4^- + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au} + 4\text{Br}^-$ ($E^\circ = -0,858 \text{ V}$); (b) $\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Eu}^{2+}$ ($E^\circ = -0,43 \text{ V}$); (c) $\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{I}^- + 2\text{OH}^-$ ($E^\circ = +0,49 \text{ V}$); (d) $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}$ ($E^\circ = -0,14 \text{ V}$). Escriba la combinación de reacciones que producen la mayor fem y determine este valor y escriba además la combinación de reacciones que den el menor valor para la fem.
- 6.28. Una celda utiliza la reacción siguiente: $2\text{Co}^{3+} + \text{Zn} \longrightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$. ¿Cuál es el efecto sobre la fem de la celda cada una de las siguientes situaciones: (a) se disuelve nitrato de cobalto(II) en el compartimiento del cátodo; (b) se disuelve nitrato de cobalto(III) en el compartimiento del cátodo; (c) se duplica el tamaño del electrodo de Zn; (d) se agrega agua en el compartimiento del ánodo.
- 6.29. Se construye una celda voltaica que consiste en un compartimiento electrodo que consta de una tira de cadmio sumergida en una solución de nitrato de cadmio y otro compartimiento que tiene una tira de níquel colocada en una solución de cloruro de níquel(II). La reacción total de la celda es: $\text{Cd}_{(s)} + \text{Ni}^{2+}_{(ac)} \longrightarrow \text{Ni}_{(s)} + \text{Cd}^{2+}_{(ac)}$. Para esta pila indique: (a) la semirreacción que ocurre en cada uno de los compartimientos electrodo; (b) cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo; (c) los signos de los electrodos; (d) sentido en que fluyen los electrones.
- 6.30. Representar las pilas cuyas reacciones de pila son las siguientes:
 (a) $\text{Cl}_{2(g)} + \text{Cd}_{(s)} \longrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^-$
 (b) $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$
 (c) $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$
- 6.31. Escribir las semirreacciones del ánodo y del cátodo:
 (a) $\text{Pt}_{(s)} | \text{H}_{2(g)} | \text{H}^+ || \text{Ag}^+ | \text{Ag}_{(s)}$
 (b) $\text{Zn}_{(s)} | \text{Zn}^{2+} || \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}_{(s)}$
- 6.32. Calcular la fem de una pila cuya reacción global es: $\text{Ag}^+ + \text{Cr}^{2+} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cr}^{3+}$ y las concentraciones iónicas son 1 M para todos los iones.
- 6.33. Hallar la fem normal de la pila: $\text{Pt}_{(s)} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} || \text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}_{(s)}$.
- 6.34. Se tiene una pila formada por un electrodo de cobre y otro de zinc, sumergidos en soluciones de sus mismos iones: (a) indicar cuál electrodo es el polo positivo y cuál el polo negativo; (b) calcular la f.e.m. si la concentración de ambos iones es 1 M; (c) calcular la fem si la concentración de Cu^{2+} es 2 M y la de Zn^{2+} es 0,3 M
- 6.35. Hallar el potencial de reducción para el electrodo $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ si la concentración de Fe^{2+} es 3 veces mayor que la concentración de Fe^{3+} .

- 6.36. Calcular la fem de la pila : $2\text{Co}^{3+} + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$, bajo las siguientes condiciones: $[\text{Co}^{3+}] = 0,25 \text{ M}$; $[\text{Co}^{2+}] = 0,040 \text{ M}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 0,023 \text{ M}$
- 6.37. Calcular el potencial de reducción para el electrodo $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$ cuando la presión parcial de Cl_2 es 8 atm y la concentración de ion Cl^- es 10^{-2} M .
- 6.38. Calcular el potencial de una pila formada por la semipila $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$, en la que la concentración de Fe^{3+} es 1 M y la concentración de Fe^{2+} es 0,01 M y la otra semipila $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ en solución ácida con una concentración de iones MnO_4^- de 10^{-4} M , de iones Mn^{2+} 10^{-2} M y de iones H^+ 0,01 M.
- 6.39. Se construye una celda voltaica basada en la reacción: $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Sn}$. Si la concentración de Sn^{2+} en el compartimiento del cátodo es 1,00 M y la celda genera una fem de 0,22 V, ¿cuál es la concentración de ion Pb^{2+} en el compartimiento del ánodo? Si el compartimiento del ánodo contiene una concentración de ion SO_4^{2-} de 1,00 M en equilibrio con $\text{PbSO}_{4(s)}$, ¿cuál es el Kps del PbSO_4 ?
- 6.40. Hallar la constante de equilibrio para la reacción: $\text{Sn}_{(s)} + \text{Pb}^{2+}_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}_{(ac)} + \text{Pb}_{(s)}$ a partir de los correspondientes potenciales de electrodo.
- 6.41. Utilizando los potenciales de electrodo estándar del Apéndice D, calcule la constante de equilibrio para la desproporción del ion cobre(I).
- 6.42. Utilizando los potenciales estándar del Apéndice D, calcule la constante de equilibrio para cada una de las reacciones siguientes, a 298 K: (a) $\text{Zn} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Sn}$; (b) $\text{Co} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Co}^{2+}$; (c) $10 \text{Br}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Br}_2$.
- 6.43. Calcular la constante de equilibrio, a 25° C, para la siguiente reacción: $2 \text{Cu} + \text{PtCl}_6^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+ + \text{PtCl}_4^{2-} + \text{Cl}^-$.
- 6.44. Calcular la constante de equilibrio de la reacción: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$.
- 6.45. En una reacción redox sencilla: $\text{ox}_1 + \text{red}_2 \rightleftharpoons \text{red}_1 + \text{ox}_2$, en la que tiene lugar el intercambio de un electrón, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que: $[\text{red}_1]/[\text{ox}_1] = [\text{ox}_2]/[\text{red}_2] = 1.000$. Calcular E° del proceso.
- 6.46. A una solución de cloruro cúprico 0,05 M se le añade una lámina de Zn metálico. Calcular las concentraciones de Cu^{2+} y Zn^{2+} en el equilibrio.
- 6.47. Sea el proceso de pila: $\text{Br}_2 + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{Br}^-$. A partir de los potenciales normales de reducción, determinar: (a) el valor del potencial; (b) el valor de la constante de equilibrio.

- 6.48. En presencia de Br^- , el Cu(II) se puede reducir a $\text{CuBr}_{(s)}$: $\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- \longrightarrow \text{CuBr}_{(s)}$ ($E^\circ = +0,640 \text{ V}$). Utilizando este valor de E° , junto con otro potencial de electrodo tomado del Apéndice D, calcule el valor del K_{ps} del CuBr .
- 6.49. El valor del K_{ps} para el PbS es $8,0 \times 10^{-28}$. Utilizando este valor, junto con un potencial de electrodo del Apéndice D, determine el valor del potencial estándar para la reacción: $\text{PbS}_{(s)} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}_{(s)} + \text{S}^{2-}_{(ac)}$.
- 6.50. Sabiendo que el ΔG° es -460 kJ , a 25° C , para la reacción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 \text{ I}^- \rightleftharpoons 2 \text{ Cr}^{3+} + 3 \text{ I}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O}$. Determinar: (a) el potencial normal de la pila; (b) la constante de equilibrio.
- 6.51. El valor de ΔG° para la reacción: $\text{Hg}_2\text{Br}_2 + \text{Ni} \rightleftharpoons 2 \text{ Hg} + 2 \text{ Br}^- + \text{Ni}^{2+}$ es -72.300 J . ¿Cuál será el voltaje de la pila que utilice esta reacción si la concentración de NiBr_2 es $0,30 \text{ M}$?
- 6.52. A partir de los potenciales normales, determinar (a) ΔG° de electrodo para el proceso: $3 \text{ Sn}^{4+} + 2 \text{ Cr} \longrightarrow 3 \text{ Sn}^{2+} + 2 \text{ Cr}^{3+}$; (b) la constante de equilibrio.
- 6.53. Dadas las fem de las siguientes celdas: $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}; \text{KCl}||\text{PbCl}_2_{(s)}|\text{Pb}$ $E^\circ = +0,49 \text{ V}$; $\text{Ag}|\text{AgI}_{(s)}; \text{KCl}||\text{PbI}_2_{(s)}|\text{Pb}$ $E^\circ = +0,21 \text{ V}$, determinar el valor de ΔG° de la reacción: $\text{PbI}_2_{(s)} + 2\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2_{(s)} + 2 \text{ AgI}_{(s)}$.
- 6.54. Considere la electrólisis de cloruro de bario fundido, BaCl_2 . (a) Escriba las semirreacciones; (b) ¿cuántos gramos de bario metálico pueden producirse haciendo pasar una corriente de $0,50 \text{ A}$ por 30 minutos.
- 6.55. ¿Cuántos Faradays de electricidad se requieren para producir: (a) $0,84 \text{ L}$ de O_2 exactamente a 1 atm y 25° C a partir de una solución acuosa de H_2SO_4 ; (b) $1,50 \text{ L}$ de Cl_2 a 750 mm de Hg y 20° C a partir de NaCl fundido; (c) $6,0 \text{ g}$ de Sn a partir de SnCl_2 fundido?
- 6.56. En la electrólisis de una solución acuosa de AgNO_3 , se depositan $0,67 \text{ g}$ de Ag después de un cierto tiempo. (a) Escriba la semirreacción para la reducción de Ag^+ ; (b) ¿cuál es la semirreacción de oxidación probable?; (c) calcule la cantidad de electricidad usada, en coulombs.
- 6.57. El cromado se aplica por electrólisis de objetos sustentados en una disolución de dicromato, de acuerdo a la siguiente semirreacción sin balancear:



Calcule el tiempo (en horas) que tomaría aplicar una capa de cromo de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mm}$ de espesor al parachoques de un auto que tiene una superficie de $0,25 \text{ m}^2$, en una celda electrolítica por la que pasa una corriente de $25,0 \text{ A}$? La densidad del cromo es $7,19 \text{ g/mL}$.

- 6.58. La oxidación de 25,0 mL de una solución que contiene Fe^{2+} requiere 26,0 mL de una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0250 M en medio ácido. Balancee la siguiente ecuación y calcule la concentración molar de Fe^{2+} :



- 6.59. Una muestra de mineral de hierro de 0,2792 g de peso se disolvió en un exceso de ácido diluido. Todo el Fe(II) se convirtió a Fe(III). La titulación requirió 23,30 mL de KMnO_4 0,0194 M. Calcule el porcentaje en peso de Fe en la muestra.
- 6.60. El ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) está presente en muchos vegetales. (a) Balancee la siguiente ecuación en medio ácido: $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2$; (b) Si una muestra de ácido oxálico de 1,00 g requiere 24,0 mL de solución de KMnO_4 0,0100 M para alcanzar el punto de equivalencia, calcule el porcentaje en masa de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en la muestra.
- 6.61. El oxalato de calcio (CaC_2O_4) es insoluble en agua. Esta propiedad ha sido usada para determinar la cantidad de iones calcio en la sangre. El oxalato de calcio precipitado de la sangre, se disuelve en ácido y se titula con una solución estandarizada de KMnO_4 , como se describe en el problema anterior. En un ensayo se encontró que el oxalato de calcio obtenido de una muestra de sangre de 10,0 mL requiere 24,2 mL de KMnO_4 $9,56 \times 10^{-4}$ M. Calcule el número de miligramos de calcio por mililitro de sangre.

Respuestas a los Problemas para Resolver

Apendice A

CAPÍTULO 1

1.1. (a) $-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$;

(b) $-\frac{\Delta[\text{MnO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{MnO}]}{\Delta t}$;
 $\frac{\Delta[\text{Mn}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{MnO}]}{\Delta t}$

(c) $-\frac{\Delta[\text{C}_6\text{H}_{14}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = \frac{1}{7} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$
 $-\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{13}{12} \frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = \frac{13}{14} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$;

(d) $-\frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{OH}]}{\Delta t}$;
 $\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{2\Delta[\text{CH}_3\text{OH}]}{\Delta t}$

(e) $-\frac{\Delta[\text{MgO}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{MgSO}_4]}{\Delta t}$;
 $-\frac{\Delta[\text{SO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{MgSO}_4]}{\Delta t}$;
 $-\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{MgSO}_4]}{\Delta t}$

1.2. $2,28 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $1,90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$;
 $1,39 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $0,95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

1.3. $t = 100 \text{ min}$, $v = 1,9 \times 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$;
 $t = 500 \text{ min}$, $v = 9,4 \times 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$.

1.4. (a) $1,2 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$; (b) k da constante cuando se reemplazan datos en ecuación de 1^{er} orden; (c) $5,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

1.5. $-\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = 0,40 \text{ Ms}^{-1}$; $-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = 0,80 \text{ Ms}^{-1}$

1.6. -100 mmHg/hr

1.7. (a) $6,08 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$;
 (b) $1,85 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$

1.8. (a) $0,04 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (b) $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
 (c) v se triplica.

1.9. (a) 2; (b) $\text{M}^{-2} \text{ s}^{-1}$; (c) v disminuye a 1/4.

1.10. (a) $v = k[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$; (b) $1,2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$; (c) $-\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NOBr}]}{\Delta t}$;
 (d) $67,5 \text{ M s}^{-1}$; (e) 25 M s^{-1} .

1.11. (a) $v = k [\text{BF}_3] [\text{NH}_3]$; (b) orden 2;
 (c) $3,41 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

1.12. $7,84 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$.

1.13. (a) $v = k [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{H}_2\text{O}]$; (b) orden 3; (c) $181,6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

1.14. (a) $v = k [\text{HgCl}_2] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$;
 (b) $7,55 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$;
 (c) $6,04 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$.

1.15. 192,5 s.

1.16. 0,0468 días.

1.17. $1,02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

1.18. 3,125 %.

1.19. (a) $4,28 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$; (b) 0;
 (c) $1,61 \times 10^{-7} \text{ s}$

1.20. $1,56 \times 10^{-4} \text{ g}$.

1.21. $0,25 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

1.22. Orden 2, $k = 1,95 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

1.23. 2,32 hr.

1.24. $k = 2,07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = 55,8 \text{ min}$.

1.25. Primer orden, $k = 3,58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

1.26. (a) $4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$;
 (b) 1,08 año; (c) 0,42 año.

1.27. (a) 2^{do} orden, $k = 0,167 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
 (b) 1^{er} orden, $k = 0,0106 \text{ s}^{-1}$.

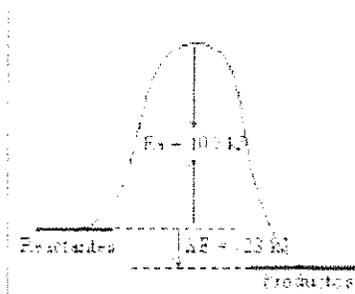
1.28. (a) $1,49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (b) 466,3 s.

1.29. $k = 10,14 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

1.30. $k = 1,94 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

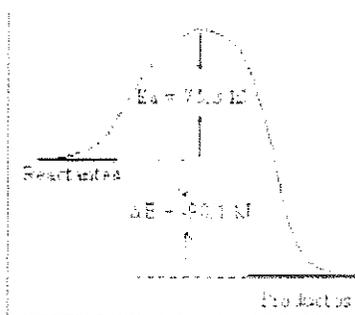
1.31. Primer orden.

1.32. (a)



(b) 123 kJ/mol.

1.33.(a)



(b) 173,4 kJ/mol

1.34. No, porque el valor de k queda determinado por E_a y el factor de frecuencia, A .

1.35. $E_a = 23,14 \text{ kcal/mol}$; $\ln A = 32,06$.

1.36. $E_a = 15,47 \text{ kcal/mol}$.

1.37. $E_a = 31,7 \text{ kcal/mol}$; $A = 1,1 \times 10^{10}$.

1.38. $E_a = 65,45 \text{ kJ/mol}$.

1.39. $k = 0,0983 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

1.40. $E_a = 5253 \text{ cal/mol}$.

1.41. $k_2 = 2,8 \text{ s}^{-1}$.

1.42. 11,3 kcal/mol.

1.43. 33,1 kJ/mol.

1.44. 63,8°C.

1.45. 8,6 veces más rápida.

1.46. (a) $v = k [\text{O}_3]$; (b) $v = k [\text{A}][\text{B}]^2$;
(c) $v = k[\text{KClO}]^2$.

1.47. $v = k[\text{NO}_2]^2$; NO_3 ; detectando experimentalmente el intermediario.

1.48. $v = k [\text{AB}] [\text{B}_2]^{1/2}$.

1.50. Etapa 1: $2 \text{ AB} \rightarrow \text{A}_2\text{B}_2$ (rápida)
Etapa 2: $\text{A}_2\text{B}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2 \text{ AB}_2$ (lenta).

1.52. (a) $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{AuPH}_3$

(b) $(\text{CH}_3)_3\text{Au}$; PH_3 ; CH_3Au .

(c) 1, 1, 2.

(d) etapa 2.

(e) $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3]$

(f) disminuye.

CAPÍTULO 2

2.1. (a) $K_c = \frac{[\text{SnCl}_4]}{[\text{Cl}_2]^2}$; $K_p = \frac{P_{\text{SnCl}_4}}{P_{\text{Cl}_2}^2}$

(b) $K_c = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3}$; $K_p = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2}^3}$

(c) $K_c = [\text{NH}_3][\text{HCl}]$; $K = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{HCl}}$

2.2. (a) $2\text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(g)} + \text{S}_{2(g)}$

(b) $2\text{BrCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Br}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$

(c) $\text{CS}_{2(g)} + 4\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(g)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(g)}$

2.3. (a) \leftarrow , no tiene efecto; (b) \leftarrow , no tiene efecto; (c) \rightarrow , \leftarrow ; (d) \rightarrow , \leftarrow ;
(e) \leftarrow , \leftarrow ; (f) \leftarrow , \rightarrow ; (g) \rightarrow , \leftarrow ; (h) \rightarrow , \leftarrow ; (i) \leftarrow , \rightarrow .

2.4. (a) \rightarrow , \leftarrow , (b) \leftarrow , (c) no tiene efecto.

2.5. (a) $\sqrt{K_c}$, (b) $1/K_c$.

2.6. (a) 64,2, (b) 0,125.

2.7. 18

2.8. 0,077

2.9. 4

2.10. $K = 748$.

2.11. $[\text{HI}] = 0,79 \text{ mol/L}$

2.12. $K_p = 0,0153$; $K_c = 6,22 \times 10^{-4}$

- 2.13. $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$; $K_c = 0,5$
- 2.14. $K_c = 0,42$
- 2.15. $K_c = 23,6$
- 2.16. 0,85 moles de SO_3 ; $K_c = 279,2$
- 2.17. (a) 0,0703; (b) $n_{PCl_5} = 1,48$;
 $n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = 1,02$; (c) $A > T > P$
 el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
- 2.18. $[NH_3] = 2,8 \text{ M}$
- 2.19. $K_c = 0,016$
- 2.20. $K_c = 4,04 \times 10^{-4}$
- 2.21. $[I_2] = 0,4 \text{ M}$
- 2.22. $[CO] = 0,01 \text{ M}$
- 2.23. (a) $[NH_3] = 2,0 \text{ M}$; (b) 33 %
- 2.24. $K_c = 0,258$
- 2.25. (a) 3,06 M; (b) 55 %
- 2.26. $K_c = 4,73$
- 2.27. 154,1 g
- 2.28. 10 %
- 2.29. $K_c = 0,077$
- 2.30. $X_{CO_2} = 0,324$
- 2.31. (a) 28 %; (b) $[HI] = 1,44 \text{ M}$; $[H_2] = [I_2] = 0,28 \text{ M}$
- 2.32. (a) $[H_2O] = [CO] = 0,135 \text{ M}$,
 $[H_2] = [CO_2] = 0,065 \text{ M}$;
 (b) $[H_2O] = [CO] = 0,135 \text{ M}$,
 $[H_2] = [CO_2] = 0,065 \text{ M}$;
 (c) $[H_2O] = 0,311 \text{ M}$, $[CO] = 0,111 \text{ M}$,
 $[H_2] = [CO_2] = 0,089 \text{ M}$;
 (d) $[H_2O] = 0,311 \text{ M}$, $[CO] = 0,111 \text{ M}$,
 $[H_2] = [CO_2] = 0,089 \text{ M}$
- 2.33. $K_c = 0,0472$
- 2.34. $\alpha = 0,176$
- 2.35. (a) 0,167; (b) 0,543
- 2.36. (a) 0,315; (b) 0,042
- 2.37. $\alpha = 0,684$; $K_p = 1,83$
- 2.38. (a) $X_{N_2} = X_{O_2} = 0,45$; $X_{NO} = 0,10$
 (b) $K_c = K_p = 0,05$
- 2.39. (a) 0,54 %; (b) $[HBr] = 1,99 \text{ M}$; $[H_2] = [Br_2] = 5,39 \times 10^{-3} \text{ M}$
- 2.40. (a) 0,509; (b) 0,214
- 2.41. (a) 0,0415; (b) 0,13
- 2.42. $K_c = 1,84 \times 10^{-4}$
- 2.43. (a) 0,68; (b) $P_{CO_2} = 0,34 \text{ atm}$;
 $P_{CO} = 1,16 \text{ atm}$; $P_{H_2O} = 0,16 \text{ atm}$
- 2.44. $\alpha = 0,173$
- 2.45. (a) 0,0121 M; (b) no varía la composición del sistema, porque $\Delta n_g = 0$
- 2.46. (a) $K_p = 0,099$; $K_c = 2,65 \times 10^{-3}$;
 (b) 0,176 atm
- 2.47. $[H_2O] = [CO] = 0,145 \text{ M}$,
 $[H_2] = [CO_2] = 0,069 \text{ M}$
- 2.48. (a) $[Br_2] = [CO] = 0,41 \text{ M}$,
 $[Br_2CO] = 0,84 \text{ M}$; (b) 32,8 %;
 (c) $[Br_2] = 0,26 \text{ M}$, $[CO] = 0,76 \text{ M}$,
 $[Br_2CO] = 0,99 \text{ M}$
- 2.49. (a) $[N_2] = 0,87 \text{ M}$, $[H_2] = 2,61 \text{ M}$,
 $[NH_3] = 4,26 \text{ M}$; (b) 1,17;
 (c) 6,65 moles
- 2.50. $[SO_3] = 0,8 \text{ M}$
- 2.51. $[H_2] = [Br_2] = 1,35 \times 10^{-5} \text{ M}$,
 $[HBr] = 0,02 \text{ M}$
- 2.52. $[I_2] = 0,0147 \text{ M}$, $[H_2] = 0,053 \text{ M}$,
 $[HI] = 0,0206 \text{ M}$
- 2.53. $[NO] = 0,419 \text{ M}$, $[SO_3] = 0,719 \text{ M}$,
 $[NO_2] = 0,331 \text{ M}$; $[SO_2] = 0,181 \text{ M}$
- 2.54. (a) $[Cl_2] = [PCl_3] = 0,0727 \text{ M}$,
 $[PCl_5] = 0,127 \text{ M}$;
 (b) $[Cl_2] = [PCl_3] = 0,093 \text{ M}$,
 $[PCl_5] = 0,0207 \text{ M}$
- 2.55. (a) 0,30 moles CO_2 , 0,10 moles H_2 ,
 0,20 moles CO y 0,20 moles H_2O ;
 (b) $K_c = 1,33$;
 (c) 0,262 moles CO_2 , 0,162 moles H_2 ,
 0,238 moles CO y 0,238 moles H_2O .
- 2.56. (a) $1,29 \times 10^{-19}$, (b) $1,02 \times 10^{-15}$,

- (c) $8,7 \times 10^2$.
- 2.57. $K_c = 0,0816$; $K_p = 7,5 \times 10^{-6}$
- 2.58. $K_c = 0,0257$; $K_p = 0,67$
- 2.59. (a) $[H_2] = [I_2] = 1,25 M$,
 $[HI] = 1,25 M$; (b) 50 %
- 2.60. (a) $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P_T + K_p}}$
 (b) Si $P_T \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$
 Si $P_T \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 0$
- 2.61. $K_c = 5,93 \times 10^{-5}$, $K_p = 1,95 \times 10^{-8}$
- 2.62. (a) $K_p = 0,737$, (b) $p_{H_2} = 0,737 \text{ atm}$
- 2.63. (a) $K_p = 0,343$; (b) 0,564
- 2.64. (a) $K_p = 123,6$; (b) 0,795 mol %
 CO y 0,205 mol % CO_2
- 2.65. $[O_2] = 2,92 \times 10^{-3} M$;
 $[Hg] = 5,84 \times 10^{-3}$
- 2.66. 0,0927 moles $CaCO_3$
- 2.67. $p_{N_2} = 2 \text{ atm}$; $p_{O_2} = 2 \text{ atm}$
- 2.68. (a) 0,0331; (b) 150 atm;
 (c) $p_{H_2} = 73,8 \text{ atm}$, $p_{N_2} = 61,5 \text{ atm}$,
 $p_{NH_3} = 14,7 \text{ atm}$;
 (d) $K_p = 8,74 \times 10^{-6}$
- 2.69. (a) 0,938 atm; (b) $p_{CO_2} = 0,470$
 atm, $p_{CO} = 0,312 \text{ atm}$, $p_{O_2} = 0,156$
 atm; (c) 0,0687
- 2.70. (a) $K_p = K_c = 60,17$; (b) 0,0635 mol
- 2.71. (a) 0,193; (b) 40%. Hay mayor pro-
 porción de O_2 y el equilibrio se
 desplaza a la derecha.
- 2.72. (a) $p_{H_2} = 0,400 \text{ atm}$, $p_{N_2} = 0,133$
 atm, $p_{NH_3} = 0,400 \text{ atm}$; (b) 3,52
 moles NH_3 , 1,18 moles N_2 y 3,52
 moles H_2 ; (c) 165 L; (d) 0,0532
- 2.73. (a) 0,188; (b) 1,489 atm;
 (c) $K_p = 0,319$, $K_c = 0,0126$
- 2.74. $K_c = 0,05$; (a) $[PCl_3] = [Cl_2] = 0,223$
 M, $[PCl_5] = 0,97 M$; (b) $[PCl_3] =$
 $[Cl_2] = 0,29 M$, $[PCl_5] = 0,29 M$; (c)
 $[PCl_3] = 0,114 M$, $[Cl_2] = 0,314 M$,
 $[PCl_5] = 0,886 M$
- 2.75. 1,04 moles CO, 1,46 moles CO_2 ,
 3,04 moles Fe_3O_4 , 6,88 moles FeO

- 2.76. (a) 0,0336; (b) 0,032 moles HgO
- 2.77. $\Delta H = 14.560 \text{ cal/mol}$
- 2.78. $\Delta H = -22.458 \text{ cal/mol}$
- 2.79. (a) 0,62; (b) $\Delta H = 35.817 \text{ cal/mol}$
- 2.80. $K_p = 1,91 \times 10^{-7}$; $K_p = 0,681$
- 2.81. 1.370 K
- 2.82. $\Delta H = 111,9 \text{ kJ/mol}$
- 2.83. $K_p = 0,105 \text{ atm}$
- 2.84. $T = 505 \text{ K}$
- 2.85. $T = 702$
- 2.86. (a) $\Delta H = 25,68 \text{ kcal}$; (b) $1,93 \times 10^{-3}$
 atm; (c) $2,14 \times 10^{-5} \text{ mol}$.
- 2.87. $K_p = 2,1 \times 10^{16}$.
- 2.88. $\Delta H = 58,4 \text{ kcal/mol}$

CAPÍTULO 3

- 3.1. (a) $HClO|ClO^-$; $CH_3NH_2|CH_3NH_3^+$;
 (b) $CO_3^{2-}|HCO_3^-$; $H_2O|OH^-$; (c)
 $H_2PO_4^-|HPO_4^{2-}$; $NH_3|NH_4^+$.
- 3.2. (a) H_2CO_3 ; (b) HPO_4^{2-} ; (c) H_2SO_4 ;
 (d) HSO_3^- .
- 3.3. (a) IO_4^- ; (b) CH_2ClCOO^- ; (c) SO_4^{2-} ;
 (d) OH^- .
- 3.4. (a) $1,51 \times 10^{-9} M$; (b) $6,62 \times 10^{-6}$
 M; (c) $pOH = 5,18$.
- 3.5. (a) $7,4 \times 10^{-10} M$; (b) $1,35 \times 10^{-5} M$.
- 3.6. $pH = 11,48$
- 3.7. $1,4 \times 10^{-3} \text{ g}$
- 3.8. (a) 9,60; (b) 4,40; (c) $3,98 \times 10^{-5} M$.
- 3.9. (a) 0,2 M; $5 \times 10^{-14} M$; 0,70; 13,30.
 (b) 0,02 M; $5 \times 10^{-13} M$; 1,70; 12,30;
 (c) 0,2 M; $5 \times 10^{-14} M$; 0,70; 13,30;
 (d) 0,002 M; $5 \times 10^{-12} M$; 2,70; 11,30.
- 3.10. $pOH = 0,62$; $pH = 13,38$.
- 3.11. $1 \times 10^{-12} M$
- 3.12. (a) 3,46; (b) 13,57; (c) 13,3.
- 3.13. 11,83.
- 3.14. 11,91.

- 3.15. (a) CN^- , ClO_2^- , NO_2^- , SO_3^{2-} .
 (b) $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$
 $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{OH}^-$
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$
 (c) $2,03 \times 10^{-5}$; $9,1 \times 10^{-13}$; $1,6 \times 10^{-7}$
- 3.16. (a) pH = 2,87; (b) pH = 10,98
- 3.17. $3,01 \times 10^{-3}$
- 3.18. 1,34 %
- 3.19. (a) $2,1 \times 10^{-4}$; (b) 4,48 %
- 3.20. 0,162 M; pH = 2,49
- 3.21. 0,178 M
- 3.22. 11,42
- 3.23. 1,41 %
- 3.24. (a) 4×10^{-4} ; (b) 12,45.
- 3.25. (a) $2,26 \times 10^{-5}$ M; (b) 9,35.
- 3.26. $2,83 \times 10^{-6}$; 99,99 %
- 3.27. 3×10^{-3} M
- 3.28. 2,38 ; $4,3 \times 10^{-3}$
- 3.29. pH = 1,7; pH = 4,44.
- 3.30. 9×10^{-6} M
- 3.31. (a) $3,6 \times 10^{-5}$; (b) 0,1 M; (c) 1,3;
 (d) $3,6 \times 10^{-4}$
- 3.32. (a) 11,13 ; 1,34%; $3,43 \times 10^{-5}$ %.
- 3.33. 2,74
- 3.34. 2,2
- 3.35. 8,48.
- 3.36. 10,25
- 3.37. 0,47 N; 0,575 g.
- 3.38. 122 g/eq.
- 3.39. incolora; 7,98
- 3.40. 2,87; 4,74; 6,43; 8,72; 11,00.
- 3.41. 4,83; 7,00; 2,51.
- 3.42. 8,60; Fenolftaleína - Púrpura de metacresol.
- 3.43. 0mL = 1; 5mL = 1,18; 10 mL = 1,37;
 15 mL = 1,60; 20 mL = 1,95; 25 mL = 7,00; 30 mL = 11,96; 35 mL = 12,22; 40 mL = 12,36; 45 mL = 12,46; 50 mL = 12,52.
- 3.44. 10 N.

- 3.45. 4,57; 4,92; 5,35.
- 3.46. pH = 2,01.
- 3.47. $[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}] = 10$.
- 3.48. 5,14; 5,17; 5,11.
- 3.49. 4,74; 4,77; 4,72.
- 3.50. $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,0964$ M; $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,204$ M; $[\text{H}^+] = 3,55 \times 10^{-3}$ M; $[\text{HPO}_4^{2-}] = 3,6 \times 10^{-6}$ M; $[\text{PO}_4^{3-}] = 1 \times 10^{-15}$ M.
- 3.51. $\Delta\text{pH} = 0,09$; $\Delta\text{pH} = 5,29$.
- 3.52. En ambos casos el pH varía 0,12 unidades
- 3.53. 7,92 g.
- 3.54. 61,2 mL HAc + 138.8 mL NaAc.
- 3.55. (a) pH = 4,34; (b) 0,91 moles.
- 3.56. $1,04 \times 10^{-14}$.
- 3.57. pH = 1,7.
- 3.58. pH = 3,67.
- 3.59. pH = 0,58.
- 3.60. $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,913$ M; $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 8,66 \times 10^{-2}$; $[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,2 \times 10^{-8}$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 2,6 \times 10^{-19}$; $[\text{H}^+] = 0,0866$ M; pH = 1,06.
- 3.61. 0,010 M.
- 3.62. $K_1 = 2,54 \times 10^{-4}$; $K_2 = 5,6 \times 10^{-8}$; $K_3 = 2,5 \times 10^{-8}$.

CAPÍTULO 4

- 4.1. (a) $K_{ps} = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}]$; (b) $K_{ps} = [\text{Ce}^{3+}][\text{F}^-]^3$;
 (c) $K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]^2$; (d) $K_{ps} = [\text{Ce}^{4+}][\text{OH}^-]^4$.
- 4.2. $1,7 \times 10^{-6}$.
- 4.3. 9,7
- 4.4. $1,1 \times 10^5$ n⁵.
- 4.5. $2,15 \times 10^{-4}$ mol/L.
- 4.6. (a) $2,04 \times 10^{-4}$ M; (b) 10,61.
- 4.7. $9,3 \times 10^{-14}$; 13,03.
- 4.8. 0,092 L
- 4.9. $3,4 \times 10^{-13}$.
- 4.10. (a) $3,97 \times 10^{-5}$ M; (b) $2,5 \times 10^{-13}$.
- 4.11. 2×10^{-18} .

- 4.12. 0,2 g.
 4.13. $4,4 \times 10^{-6}$ M
 4.14. $2,2 \times 10^{-9}$ M
 4.15. (a) $5,3 \times 10^{-4}$ M; (b) 0,0182 g Ba^{2+} y 0,0465 g IO_3^- ; (c) 0,00106 N
 4.16. $9,4 \times 10^{-3}$ M.
 4.17. 5×10^{-7} M.
 4.18. $1,35 \times 10^{-5}$ M
 4.19. 0,055 M
 4.20. 0,012 M
 4.21. (a) $6,3 \times 10^{-8}$ M; (b) 2×10^{-12} M.
 4.22. 6×10^{-24} g.
 4.23. 0,008 g.
 4.24. $3,5 \times 10^{-6}$ M.
 4.25. $2,5 \times 10^{-4}$ M.
 4.26. 1,95 M.
 4.27. (a) $\text{PI} = 1,5 \times 10^{-11}$: no pp.; (b) 2×10^{-7} : hay pp.
 4.28. $[\text{Ag}^+] = 3,2 \times 10^{-5}$ M; $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,00106$ M.
 4.29. No precipita
 4.30. $\text{PI} = 1,6 \times 10^{-8}$ M : precipita.
 4.31. $\text{PI} = 2,25 \times 10^{-8}$: precipita.
 4.32. $[\text{Cl}^-] = 2 \times 10^{-9}$ M; $[\text{Ag}^+] = 0,05$ M.
 4.33. $1,7 \times 10^{-5}$ g Hg_2Cl_2 ; $[\text{Hg}_2^{2+}] = 2,52 \times 10^{-6}$ M; $[\text{Cl}^-] = 7,2 \times 10^{-7}$ M.
 4.34. $\text{PI} = 1,1 \times 10^{-4}$: no precipita.
 4.35. 0,25 mL.
 4.36. ion Ca^{2+} .
 4.37. 0,408 g NaCl.
 4.38. $1,7 \times 10^{-8}$ M.
 4.39. $1,46 \times 10^{-3}$ M.
 4.40. (a) 1×10^{-4} M; (b) $2,742 \times 10^{-3}$ M.
 4.41. (a) 2×10^{-10} M; (b) 4×10^{-23} M.
 4.42. $3,1 \times 10^{-8}$ M.
 4.43. (a) $1,63 \times 10^{-6}$; (b) 0,002 M.
 4.44. (a) $8,7 \times 10^{-16}$ M; (b) 2×10^{-13} g/L.
 4.45. $4,87 \times 10^{-7}$ g.

- 4.46. $2,1 \times 10^{-11}$ M.
 4.47. PbCO_3 .
 4.48. CaF_2 s = $1,2 \times 10^{-5}$ M;
 SrF_2 s = $8,9 \times 10^{-4}$ M.
 4.49. 71,02 % KCl.
 4.50. (a) ion Ca^{2+} ; (b) 0,1 M.
 4.51. 9,22 y 9,51 respectivamente.
 4.52. Precipita CuS .
 4.53. 0,193 M.
 4.54. 3×10^{-4} mg.
 4.55. 672,5 mg.

CAPÍTULO 5

- 5.1. Ru = +2; (b) Cr = +3; (c) Fe = +2.
 5.2. (a) $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$; (b) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$; (c) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; (d) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; (e) $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$; (f) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$; (g) $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^{2-}$; (h) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; (i) $\text{Cs}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$
 5.3. (a) ion dibromobis(etiléndiamina)-cobalto(III); (b) cloruro de pentaaminocloroplatinato(IV); (c) trioxalatovanadato(IV) de potasio; (d) trioxalatocromato(III) de potasio; (e) ion tetracianoniquelato(II); (f) ion hexafluoroferrato(III); (g) ion hexa-acuocromo(III); (h) diamintetrabromocromato(III) de bis(etiléndiamina)paladio(II); (i) ion tetraaminzinc(II).
 5.4. $K_i = 1,4 \times 10^{-20}$.
 5.5. $[\text{Ag}^+] = 8 \times 10^{-4}$ M; $[\text{NH}_3] = 1,6 \times 10^{-3}$ M; se disocia 2,67 %.
 5.6. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-] = 3,87 \times 10^{-3}$ M; $[\text{NH}_3] = 0,0923$ M.
 5.7. $K_i = 2,8 \times 10^{-7}$.
 5.8. $K_i = 0,013$.
 5.9. $K_i = 5,02 \times 10^{-14}$.
 5.10. $K_i = 1,1 \times 10^{-47}$.

- 5.11. $[\text{HgCl}_4^{2-}] = 0,5\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}] = 2,78 \times 10^{-4}\text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 1,11 \times 10^{-3}$.
- 5.12. 0,014 %; (b) $[\text{Hg}^{2+}] = 1,4 \times 10^{-5}\text{ M}$; $[\text{SCN}^-] = 5,6 \times 10^{-5}\text{ M}$; $[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 0,100\text{ M}$.
- 5.13. $[\text{Pb}^{2+}] = 1,32 \times 10^{-14}\text{ M}$; $[\text{OH}^-] = 0,992\text{ M}$; $[\text{Pb}(\text{OH})_3^-] = 7,64 \times 10^{-3}\text{ M}$; (b) $7,64 \times 10^{-3}\text{ M}$.
- 5.14. $K_{\text{eq}} = 2,2 \times 10^{30}$; (b) 0,114 M.
- 5.15. 85 %.
- 5.16. $9,75 \times 10^{-15}$.
- 5.17. $6,2 \times 10^{-4}\text{ M}$.
- 5.18. (a) $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{F}^-] = 2 \times 10^{-4}\text{ M}$; (b) $4,08 \times 10^{-6}$.
- 5.19. $5,6 \times 10^{-4}\text{ M}$.
- 5.20. (a) 12,1 g; (b) 0,214 M.
- 5.21. $5,1 \times 10^{-30}$.
- 5.22. (a) $K_h = K_w/K_i$; (b) $1,0 \times 10^{-8}$.
- 5.23. (a) $4,86 \times 10^{-12}$; (b) $[\text{NH}_3]/[\text{CN}^-] = 2,2 \times 10^6$.

CAPÍTULO 6

- 6.1. (a) N = 0; (b) N = +3; (c) C = +2; Na = +1; (d) P = +3; (e) B = +3; (f) V = +2; Fe = +3; C = -4; N = +3; (g) Fe = 0; (h) Al = +3; Cl = -1; (i) Na = +1; N = +3; (j) N = +5; (k) N = +1; (l) Cr = +3; (m) Cr = +6; (n) Cr = +6.
- 6.2. (a) oxidación; (b) reducción; (c) reducción; (d) oxidación.
- 6.3. (a) S^{2-} ; (b) ClO_3^- ; (c) ClO_3^- ; (d) S^{2-} .
- 6.4. (a) oxid. = NO_3^- ; red. = Al; semirreac. oxidación: $\text{Al} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^-$; semirreac. reducción: $\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$ (b) oxid. = H_2O_2 ; red. = S^{2-} ; semireac. oxidación: $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+$; semireac. reducción: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; (c) oxid. = Cl_2 ; red. = I_2 ; semirreac. oxidación: $\text{I}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{ICl} + 2\text{e}^-$; semireac. reducción: $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{ICl}$.

- 6.5. Oxidante: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; reductor: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$.
- 6.6. (a) S = -2 a 0; N = +5 a +2; (b) S = +4 a +6; Mn = +7 a +2; (c) Cr = +3 a +6; Cl = +1 a -1; (d) Cu = +2 a 0; O = -2 a 0; (e) Cl = 0 a -1; Cl = 0 a +1; (f) S = +6 a -2; C = 0 a +2; (g) Pb = +4 a +2; Mn = +2 a +7; (h) C = -4 a +4; O = 0 a -2.
- 6.7. (a) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$; (b) $\text{NO}_3^- + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O}$; (d) $\text{MnO}_4^- + 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$; (e) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; (f) $\text{PbO}_2 + 2\text{Cl}^- + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; (g) $\text{ClO}^- + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$; (h) $\text{Cr}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O}$.
- 6.8. (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + \text{IO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $4\text{MnO}_4^- + 5\text{CH}_3\text{OH} + 12\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn}^{2+} + 5\text{HCOOH} + 11\text{H}_2\text{O}$; (c) $4\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{HClO}$; (d) $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$; (e) $2\text{MnO}_4^- + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + \text{BrO}_3^- + 2\text{OH}^-$; (f) $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2\text{O}_7 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{ClO}_2^- + 4\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$; (g) $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$; (h) $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 4\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow 2\text{TiOH} + 2\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$; (i) $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{CH}_3\text{OH} + 16\text{H}^+ \rightarrow 3\text{H-COOH} + 4\text{Cr}^{3+} + 11\text{H}_2\text{O}$; (j) $3\text{NO}_2^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O}$; (k) $\text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; (l) $2\text{NaCrO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; (m) $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + \text{H}_2$.
- 6.9. (1) $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{Br}_2$; (2) $2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; (3) $6\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$; (4) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$; (5) $4\text{Zn} + \text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 7\text{OH}^- \rightarrow 4\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{NH}_3$; (6) $2\text{NO}_3^- + 6\text{I}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; (7) $2\text{IO}_3^- + 5\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$;

- (8) $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$; (9) $\text{ClO}_3^- + 6\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{Co}^{3+} + 6\text{OH}^-$; (10) $3\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 10\text{NO} + 6\text{HIO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; (11) $3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{NO} + 3\text{H}_3\text{PO}_4$; (12) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; (13) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{NaNO}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 5\text{NaNO}_3 + 2\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$; (14) $2\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 + 12\text{NaOH} \rightarrow 3\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$; (15) $16\text{KOH} + 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 12\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$; (16) $\text{Br}_2 + \text{KAsO}_2 + 4\text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{AsO}_4 + 2\text{KBr} + 2\text{H}_2\text{O}$; (17) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 3\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{NaAsO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{NaOH}$; (18) $\text{H-CHO} + 2\text{Cu}^{2+} + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$; (19) $5\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + 2\text{MnO}_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow 10\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$; (20) $3\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 16\text{HCl} \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CrCl}_3 + 4\text{KCl} + 14\text{H}_2\text{O}$; (21) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$; (22) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; (23) $2\text{KNO}_3 + 8\text{Zn} + 10\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 8\text{ZnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$; (24) $3\text{SCN}^- + 4\text{Al} + 18\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_4^+ + 3\text{C} + 3\text{H}_2\text{S}$; (25) $\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 6\text{Cl}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{PtCl}_6^{2-} + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; (26) $2\text{Al} + \text{OH}^- + \text{AsO}_2^- \rightarrow \text{AsH}_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-$; (27) $\text{KIO}_3 + \text{Cl}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KIO}_4 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$; (28) $5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$; (29) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$; (30) $6\text{KIO}_3 + 10\text{Al} + 36\text{HCl} \rightarrow 3\text{I}_2 + 10\text{AlCl}_3 + 6\text{KCl} + 18\text{H}_2\text{O}$; (31) $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; (32) $2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 6\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$; (33) $3\text{Cl}_2 + 6\text{NaOH} \rightarrow 5\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; (34) $2\text{As} + 5\text{NaClO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NaCl}$; (35) $\text{KMnO}_4 + 3\text{NO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + 3\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; (36) $3\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NaBr} + 6\text{NaOH} \rightarrow 6\text{NaNO}_2 + \text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; (37) $2\text{MnCl}_2 + 6\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{KMnO}_3 + 4\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$; (38) $3\text{Cu}_2\text{S} + 20\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{SO}_2 + 6\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{NO} + 10\text{H}_2\text{O}$; (39) $3\text{AgNO}_3 + \text{Ag}_3\text{As} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HNO}_3$; (40) $2\text{Ag}^+ + \text{AsO}_3^{3-} + 4\text{Zn} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{As}^{3+} + 2\text{Ag} + 4\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$; (41) $4\text{P} + 3\text{AgNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_3\text{P} + 3\text{H}_3\text{PO}_2 + 3\text{HNO}_3$; (42) $4\text{P} + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$; (43) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$; (44) $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; (45) $4\text{S} + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- 6.10. (a) $2\text{KNO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$; (c) $6\text{KBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 8\text{KCl} + 3\text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$; (d) $6\text{KMnO}_4 + \text{KI} + 6\text{KOH} \rightarrow 6\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- 6.11. (a) 49,0 g/eq; (b) 31,6 g/eq; (c) 21,0 g/eq; (d) 17 g/eq.
- 6.12. 1,011 g.
- 6.13. (a) oxidante : 43,45 g/eq; reductor: 36,5 g/eq; (b) 62,07 g MnO_2 y 52,14 g HCl.
- 6.14. Cu^{2+} oxida el Cr a Cr^{3+} .
- 6.15. Sí, el Fe^{3+} puede oxidar el I^- a I_2 .
- 6.16. El Cl_2 sí, el I_2 no.
- 6.17. No espontáneo.
- 6.18. Si puede oxidar al Mn.
- 6.19. También puede oxidar al Cu.
- 6.20. $E^\circ = 1,56\text{ V}$.
- 6.21. (a) espontánea; (b) no espontánea
- 6.22. Reductor frente a MnO_4^- ; Oxidante frente a I_2 .
- 6.23. No espontánea.
- 6.24. (a) $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Ce}^{4+} > \text{Br}_2 > \text{Zn}^{2+}$; (b) $\text{Zn} > \text{N}_2\text{H}_5^+ > \text{NO} > \text{I}_2 > \text{F}^-$.
- 6.25. (a) No espontánea; (b) reacción espontánea; (c) no espontánea.

- 6.26. Cr, Ca, Ba, entre otros. En general, cualquier reductor cuyo $E^\circ > 0,5$ V.
- 6.27. $3\text{IO}^- + 2\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} + 8\text{Br}^- \rightarrow 3\text{I}^- + 2\text{AuBr}_4^- + 6\text{OH}^-$, $E^\circ = +1,348$ V; $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Eu}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \text{Sn}$, $E^\circ = +0,29$ V.
- 6.28. (a) disminuye; (b) aumenta; (c) no afecta; (d) aumenta.
- 6.29. (a) $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$; $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$;
 (b) Ánodo: Cd/Cd^{2+} ; cátodo: Ni^{2+}/Ni ;
 (c) ánodo: (+); cátodo: (-); (d) electrones fluyen de ánodo a cátodo.
- 6.30. (a) $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+} // \text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-/\text{Pt}$;
 (b) $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} // \text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-/\text{Pt}$
 (c) $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} // \text{Ag}^+/\text{Ag}$
- 6.31. (a) ánodo: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 cátodo: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$
 (b) ánodo: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
 cátodo: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
- 6.32. $E^\circ = 1,209$ V.
- 6.33. $E^\circ = 0,589$ V.
- 6.34. (a) Zn es positivo, Cu es negativo;
 (b) $E^\circ = 1,100$ V; (c) $E = 1,124$ V.
- 6.35. $E^\circ = 0,743$ V.
- 6.36. $E^\circ = +2,70$ V.
- 6.37. $E = +1,503$ V.
- 6.38. $E = +0,409$ V.
- 6.39. $[\text{Pb}^{2+}] = 1,59 \times 10^{-8}$ M ; $K_{\text{ps}} = 1,59 \times 10^{-8}$.
- 6.40. $K = 2,17$.
- 6.41. $K = 1,68 \times 10^6$.
- 6.42. (a) $K = 1,65 \times 10^{21}$; (b) $K = 2,36 \times 10^9$; (c) $K = 2 \times 10^{75}$.
- 6.43. $K = 2,4 \times 10^5$.
- 6.44. $K = 1,6 \times 10^{14}$.
- 6.45. $E^\circ = +0,354$ V.
- 6.46. $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \times 10^{-39}$ M; $[\text{Zn}^{2+}] = 0,05$ M.
- 6.47. (a) $E^\circ = +0,529$ V; (b) $K = 8 \times 10^{17}$.
- 6.48. $K_{\text{ps}} = 5,75 \times 10^{-9}$.
- 6.49. $E^\circ = +0,927$ V.
- 6.50. (a) $E^\circ = -0,794$ V; (b) $K = 2,2 \times 10^{-81}$.
- 6.51. $E = -0,346$ V.
- 6.52. (a) 517,6 kJ; (b) $K = 5,7 \times 10^{90}$.
- 6.53. -54 kJ.
- 6.54. (a) $\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$; $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
 (b) 0,64 g
- 6.55. (a) 0,14 F; (b) 0,121 F; (c) 0,10 F.
- 6.56. (a) $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$; (b) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$;
 (c) $6,0 \times 10^2$ C.
- 6.57. 2,3 h
- 6.58. 0,156 M
- 6.59. 45,1 %
- 6.60. 5,40 %
- 6.61. 0,231 mg Ca^{2+}/mL

Constantes de disociación de ácidos débiles

Apendice B

Ácido	Base Conjugada	K_a	pK_a	T (°C)	Ácido	Base Conjugada	K_a	pK_a	T (°C)
HIO ₃	IO ₃ ⁻	$1,9 \times 10^{-1}$	0,72	25	H ₂ SeO ₃	HSeO ₃ ⁻	$3,5 \times 10^{-3}$	2,46	25
HIO	IO ⁻	1×10^{-11}	11,00	25	HSeO ₃ ⁻	SeO ₃ ²⁻	5×10^{-8}	7,31	25
H ₄ P ₂ O ₇	H ₃ P ₂ O ₇ ⁻¹	$1,4 \times 10^{-1}$	0,85	25	H ₂ Te	HTe ⁻	$2,3 \times 10^{-2}$	2,64	25
H ₃ P ₂ O ₇ ⁻	H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻	$1,1 \times 10^{-2}$	1,96	18	HTe ⁻	Te ²⁻	1×10^{-5}	5,00	25
H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻	HP ₂ O ₇ ³⁻	$2,9 \times 10^{-7}$	6,54	18	HF	F ⁻	$7,2 \times 10^{-4}$	3,14	25
HP ₂ O ₇ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	$3,6 \times 10^{-9}$	8,44	18	HNO ₂	NO ₂ ⁻	$4,5 \times 10^{-4}$	3,35	25
H ₂ CrO ₄	HCrO ₄ ⁻	$1,8 \times 10^{-1}$	0,74	25	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	$3,5 \times 10^{-7}$	6,46	25
HCrO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻	$3,2 \times 10^{-7}$	6,49	25	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	6×10^{-11}	10,22	25
H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻	$5,9 \times 10^{-2}$	1,23	25	HSCN	SCN ⁻	1×10^{-4}	4,00	25
HC ₂ O ₄ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	$6,4 \times 10^{-5}$	4,19	25	H ₂ S	HS ⁻	$9,1 \times 10^{-8}$	7,04	18
H ₃ PO ₃	H ₂ PO ₃ ⁻	5×10^{-2}	1,30	25	HS ⁻	S ²⁻	$1,1 \times 10^{-12}$	11,96	18
H ₂ PO ₃ ⁻	HPO ₃ ²⁻	2×10^{-5}	4,70	25	HBrO	BrO ⁻	$2,06 \times 10^{-9}$	8,69	25
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	$1,2 \times 10^{-2}$	1,77	25	HCN	CN ⁻	$7,2 \times 10^{-10}$	9,14	25
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	$6,24 \times 10^{-8}$	7,20	25	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	$5,8 \times 10^{-10}$	9,24	25
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	$1,2 \times 10^{-2}$	1,96	18	H ₂ BO ₃ ⁻	HBO ₃ ²⁻	$1,8 \times 10^{-13}$	12,74	20
H ₃ PO ₂	H ₂ PO ₂ ⁻	1×10^{-2}	2,00	25	HBO ₃ ²⁻	BO ₃ ³⁻	$1,6 \times 10^{-14}$	13,80	20
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	$7,5 \times 10^{-3}$	2,12	18	NH ₄ ⁺	NH ₃	$3,3 \times 10^{-10}$	9,48	18
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	$5,9 \times 10^{-8}$	7,23	18	Al(OH) ₃	AlO ₂ ⁻	$6,3 \times 10^{-13}$	12,20	25
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	$3,6 \times 10^{-13}$	12,44	18	H ₂ O	OH ⁻	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00	24
HClO ₂	ClO ₂ ⁻	1×10^{-2}	2,00	25	Cr(OH) ₃	CrO ₂ ⁻	9×10^{-17}	16,1	25
HClO ⁻	ClO ⁻	$3,7 \times 10^{-8}$	7,43	18	HCOOH	HCOO ⁻	$1,77 \times 10^{-4}$	3,75	20
H ₃ AsO ₄	H ₂ AsO ₄ ⁻	$5,62 \times 10^{-3}$	2,25	18	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	$6,31 \times 10^{-5}$	4,2	25
H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻	$1,70 \times 10^{-7}$	6,77	18	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	$1,9 \times 10^{-5}$	4,72	25
HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	$3,95 \times 10^{-12}$	11,60	18	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	C ₆ H ₅ NH ₂	$2,51 \times 10^{-5}$	4,60	25

Constantes del Producto de Solubilidad

Apéndice C

Compuesto	Nombre	Kps
AgBr	Bromuro de plata	5×10^{-13}
AgCl	cloruro de plata	$1,8 \times 10^{-10}$
AgI	yoduro de plata	$8,3 \times 10^{-17}$
AgBrO ₃	bromato de plata	4×10^{-5}
AgIO ₃	yodato de plata	$3,0 \times 10^{-8}$
Ag ₂ S	sulfuro de plata	$2,1 \times 10^{-49}$
Ag ₃ PO ₄	fosfato de plata	$1,3 \times 10^{-20}$
Ag ₂ CO ₃	carbonato de plata	$6,2 \times 10^{-12}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	dicromato de plata	$2,7 \times 10^{-11}$
Ag ₂ SO ₄	sulfato de plata	$1,6 \times 10^{-5}$
Ag ₃ AsO ₄	arseniato de plata	$1,0 \times 10^{-22}$
AgCN	cianuro de plata	$1,2 \times 10^{-16}$
Ag ₂ CrO ₄	cromato de plata	$1,9 \times 10^{-12}$
Al(OH) ₃	hidróxido de aluminio	5×10^{-33}
AuCl	cloruro de oro(I)	$2,0 \times 10^{-13}$
AuCl ₃	cloruro de oro(III)	$3,2 \times 10^{-25}$
BaCO ₃	carbonato de bario	$8,1 \times 10^{-9}$
BaC ₂ O ₄	oxalato de bario	$1,7 \times 10^{-7}$
BaCrO ₄	cromato de bario	$1,2 \times 10^{-10}$
BaF ₂	fluoruro de bario	$2,4 \times 10^{-5}$
Ba(IO ₃) ₂	yodato de bario	$6,0 \times 10^{-10}$
Ba(OH) ₂	hidróxido de bario	5×10^{-3}
BaSO ₄	sulfato de bario	$1,1 \times 10^{-10}$
Be(OH) ₂	hidróxido de berilio	$2,0 \times 10^{-18}$
Bi ₂ S ₃	sulfuro de bismuto(III)	$3,0 \times 10^{-96}$
CaCO ₃	carbonato de calcio	$4,8 \times 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	oxalato de calcio	$2,6 \times 10^{-9}$

CaCrO_4	cromato de calcio	$7,1 \times 10^{-4}$
CaF_2	fluoruro de calcio	$4,0 \times 10^{-11}$
Ca(OH)_2	hidróxido de calcio	$5,5 \times 10^{-6}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	fosfato de calcio	$2,0 \times 10^{-29}$
CaSO_4	sulfato de calcio	$2,0 \times 10^{-4}$
CdCO_3	carbonato de cadmio	$5,2 \times 10^{-12}$
Cd(OH)_2	hidróxido de cadmio	$2,5 \times 10^{-14}$
CdS	sulfuro de cadmio	$1,6 \times 10^{-28}$
CeF_3	fluoruro de cerio(III)	8×10^{-16}
$\text{Ce(IO}_3)_3$	yodato de cerio(III)	$3,5 \times 10^{-10}$
Ce(OH)_3	hidróxido de cerio(III)	$1,5 \times 10^{-20}$
CoCO_3	carbonato de cobalto(II)	$1,4 \times 10^{-13}$
Co(OH)_2	hidróxido de cobalto(II)	$1,6 \times 10^{-15}$
CoS	sulfuro de cobalto(II)	5×10^{-22}
CrF_3	fluoruro de cromo(III)	$6,6 \times 10^{-11}$
Cr(OH)_3	hidróxido de cromo(III)	7×10^{-31}
CuBr	bromuro de cobre(I)	6×10^{-9}
CuCO_3	carbonato de cobre(II)	$1,4 \times 10^{-10}$
CuCl	cloruro de cobre(I)	$1,2 \times 10^{-6}$
CuI	yoduro de cobre(I)	1×10^{-12}
Cu(OH)_2	hidróxido de cobre(II)	$2,2 \times 10^{-20}$
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	fosfato de cobre(II)	$1,3 \times 10^{-37}$
CuS	sulfuro de cobre(II)	4×10^{-36}
FeCO_3	carbonato de hierro(II)	$3,2 \times 10^{-11}$
Fe(OH)_3	hidróxido de hierro(III)	$4,0 \times 10^{-38}$
Fe(OH)_2	hidróxido de hierro(II)	$8,0 \times 10^{-16}$
FeS	sulfuro de hierro(II)	4×10^{-17}
Gd(OH)_3	hidróxido de gadolinio(III)	$1,8 \times 10^{-23}$
Hg_2Br_2	bromuro de mercurio(I)	$1,3 \times 10^{-22}$
$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$	oxalato de mercurio(I)	2×10^{-13}
Hg_2Cl_2	cloruro de mercurio(I)	$1,3 \times 10^{-18}$
Hg_2I_2	yoduro de mercurio(I)	$3,2 \times 10^{-28}$
Hg(OH)_2	hidróxido de mercurio(II)	$3,0 \times 10^{-26}$
HgS	sulfuro de mercurio(II)	$1,6 \times 10^{-54}$
LaF_3	fluoruro de lantano(III)	4×10^{-17}

MgCO ₃	carbonato de magnesio	1×10^{-5}
MgC ₂ O ₄	oxalato de magnesio	$8,6 \times 10^{-5}$
MgF ₂	fluoruro de magnesio	$7,1 \times 10^{-9}$
Mg(OH) ₂	hidróxido de magnesio	$1,8 \times 10^{-11}$
MnCO ₃	carbonato de manganeso(II)	$1,8 \times 10^{-11}$
Mn(OH) ₂	hidróxido de manganeso(II)	$1,9 \times 10^{-13}$
MnS	sulfuro de manganeso(II)	1×10^{-5}
NiCO ₃	carbonato de níquel(II)	$6,6 \times 10^{-9}$
Ni(OH) ₂	hidróxido de níquel(II)	$1,6 \times 10^{-14}$
NiS	sulfuro de níquel(II)	$3,2 \times 10^{-19}$
PbCl ₂	cloruro de plomo(II)	$1,6 \times 10^{-5}$
PbBr ₂	bromuro de plomo(II)	9×10^{-6}
PbCO ₃	carbonato de plomo(II)	$3,3 \times 10^{-14}$
PbF ₂	fluoruro de plomo(II)	$2,7 \times 10^{-8}$
PbI ₂	yoduro de plomo(II)	$7,1 \times 10^{-9}$
Pb(IO ₃) ₂	yodato de plomo(II)	$1,2 \times 10^{-13}$
Pb(OH) ₂	hidróxido de plomo(II)	$1,2 \times 10^{-15}$
PbS	sulfuro de plomo(II)	8×10^{-28}
PbSO ₄	sulfato de plomo(II)	$1,6 \times 10^{-8}$
Sb ₂ S ₃	sulfuro de antimonio(III)	$1,7 \times 10^{-93}$
Sn(OH) ₂	hidróxido de estaño(II)	$1,4 \times 10^{-28}$
SnS	sulfuro de estaño(II)	$1,0 \times 10^{-25}$
SrCO ₃	carbonato de estroncio	$1,6 \times 10^{-9}$
SrSO ₄	sulfato de estroncio	$2,8 \times 10^{-7}$
TlBrO ₃	bromato de talio(I)	$8,5 \times 10^{-5}$
TlCl	cloruro de talio(I)	$1,7 \times 10^{-4}$
TlI	yoduro de talio(I)	$4,0 \times 10^{-9}$
TlIO ₃	yodato de talio(I)	4×10^{-7}
Tl ₂ S	sulfuro de talio(I)	$5,0 \times 10^{-22}$
ZnCO ₃	carbonato de zinc	$1,4 \times 10^{-11}$
Zn(OH) ₂	hidróxido de zinc	$1,2 \times 10^{-17}$
ZnS	sulfuro de zinc	$1,2 \times 10^{-23}$
ZrF ₄	fluoruro de zirconio(IV)	1×10^{-3}

Constantes de Inestabilidad

Apéndice D

Complejo	Ecuación de equilibrio	K_{in}	pK_{in}
AlF_6^{3-}	$AlF_6^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6 F^-$	$1,5 \times 10^{-20}$	19,8
$Al(OH)^{2+}$	$Al(OH)^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+} + OH^-$	$7,9 \times 10^{-10}$	9,1
$Al(C_2O_4)_3^{3-}$	$Al(C_2O_4)_3^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 C_2O_4^{2-}$	5×10^{-17}	16,3
$Ag(NH_3)_2^+$	$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2 NH_3$	$6,3 \times 10^{-8}$	7,2
$AgCl_2^-$	$AgCl_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2 Cl^-$	$2,0 \times 10^{-5}$	4,7
$Ag(CN)_2^-$	$Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2 CN^-$	$1,8 \times 10^{-19}$	18,7
$Ag(SO_3)_2^{3-}$	$Ag(SO_3)_2^{3-} \rightleftharpoons Ag^+ + 2 SO_3^{2-}$	3×10^{-9}	8,5
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$Ag(S_2O_3)_2^{3-} \rightleftharpoons Ag^+ + 2 S_2O_3^{2-}$	6×10^{-14}	13,2
$Bi(OH)^{2+}$	$Bi(OH)^{2+} \rightleftharpoons Bi^{3+} + OH^-$	4×10^{-13}	12,4
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$Cd(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4 NH_3$	$2,5 \times 10^{-7}$	6,6
CdI_4^{2-}	$CdI_4^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4 I^-$	5×10^{-7}	6,3
$CdCl_3^-$	$CdCl_3^- \rightleftharpoons Cd^{2+} + 3 Cl^-$	4×10^{-3}	2,4
$Cd(CN)_4^{2-}$	$Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4 CN^-$	$1,4 \times 10^{-19}$	18,9
$Cd(C_2O_4)_2^{2-}$	$Cd(C_2O_4)_2^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2 C_2O_4^{2-}$	2×10^{-6}	5,7
$Co(CN)_4^{2-}$	$Co(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 4 CN^-$	1×10^{-22}	22,0
$Co(OH)^+$	$Co(OH)^+ \rightleftharpoons Co^{2+} + OH^-$	$2,5 \times 10^{-5}$	4,6
$Co(NH_3)_6^{2+}$	$Co(NH_3)_6^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6 NH_3$	$1,2 \times 10^{-5}$	4,9
$Co(C_2O_4)_2^{2-}$	$Co(C_2O_4)_2^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 2 C_2O_4^{2-}$	2×10^{-7}	6,7
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$Co(NH_3)_6^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6 NH_3$	$2,2 \times 10^{-34}$	33,7
$Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+}$	$Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 5 NH_3 + H_2O$	$1,6 \times 10^{-35}$	34,8
$Co(NH_3)_5Cl^{2+}$	$Co(NH_3)_5Cl^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 5 NH_3 + Cl^-$	1×10^{-38}	38,0
$Cu(NH_3)^+$	$Cu(NH_3)^+ \rightleftharpoons Cu^+ + NH_3$	7×10^{-7}	6,2
$Cu(NH_3)_2^+$	$Cu(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Cu^+ + 2 NH_3$	$1,4 \times 10^{-11}$	10,8
$Cu(CN)_2^-$	$Cu(CN)_2^- \rightleftharpoons Cu^+ + 2 CN^-$	1×10^{-16}	16,0
$Cu(CN)_3^{2-}$	$Cu(CN)_3^{2-} \rightleftharpoons Cu^+ + 3 CN^-$	5×10^{-28}	27,3
$Cu(CN)_4^{3-}$	$Cu(CN)_4^{3-} \rightleftharpoons Cu^+ + 4 CN^-$	2×10^{-27}	26,7
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4 NH_3$	$4,7 \times 10^{-15}$	14,3
$Cu(OH)^+$	$Cu(OH)^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + OH^-$	1×10^{-6}	6,0
$Cu(C_2O_4)_2^{2-}$	$Cu(C_2O_4)_2^{2-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 C_2O_4^{2-}$	$4,8 \times 10^{-11}$	10,3
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6 CN^-$	1×10^{-37}	37,0
$Fe(OH)^+$	$Fe(OH)^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^-$	2×10^{-6}	5,7
$FeBr^+$	$FeBr^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + Br^-$	$2,5 \times 10^{-1}$	0,6
$FeCl^{2+}$	$FeCl^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Cl^-$	5×10^{-2}	1,3

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^-$	1×10^{-42}	42,0
FeF_5^{2-}	$\text{FeF}_5^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 5 \text{F}^-$	5×10^{-16}	15,3
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$2,5 \times 10^{-12}$	11,6
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	6×10^{-21}	20,2
$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$	$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^-$	$9,4 \times 10^{-4}$	3,03
$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	$\text{Fe}(\text{SCN})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{SCN}^-$	$2,6 \times 10^{-6}$	5,6
$\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6 \text{SCN}^-$	8×10^{-10}	9,1
$\text{Hg}(\text{OH})^+$	$\text{Hg}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,0 \times 10^{-9}$	9,0
$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	$5,2 \times 10^{-20}$	19,3
HgBr_4^{2-}	$\text{HgBr}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4 \text{Br}^-$	$2,3 \times 10^{-22}$	21,6
HgCl_4^{2-}	$\text{HgCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4 \text{Cl}^-$	$8,3 \times 10^{-16}$	15,1
HgCl_3^-	$\text{HgCl}_3^- \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 3 \text{Cl}^-$	$8,3 \times 10^{-15}$	14,1
HgCl_2	$\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{HgCl}^+ + \text{Cl}^-$	$3,3 \times 10^{-7}$	6,5
HgCl^+	$\text{HgCl}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^-$	$1,8 \times 10^{-7}$	6,7
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4 \text{CN}^-$	4×10^{-42}	41,4
HgI_4^{2-}	$\text{HgI}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4 \text{I}^-$	$5,3 \times 10^{-31}$	30,3
HgS_2^{2-}	$\text{HgS}_2^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2 \text{S}^{2-}$	2×10^{-55}	54,7
$\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$	$\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4 \text{SCN}^-$	5×10^{-20}	19,3
$\text{Mg}(\text{OH})^+$	$\text{Mg}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	5×10^{-3}	2,3
$\text{Mn}(\text{OH})^+$	$\text{Mn}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,3 \times 10^{-4}$	3,9
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	5×10^{-8}	7,3
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6 \text{NH}_3$	$1,8 \times 10^{-9}$	8,7
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^-$	1×10^{-22}	22,0
$\text{Ni}(\text{OH})^+$	$\text{Ni}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{OH}^-$	1×10^{-5}	5,0
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4^{2-}$	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 4 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	8×10^{-3}	2,1
PbCl^+	$\text{PbCl}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^-$	$7,8 \times 10^{-1}$	0,1
PbCl_3^-	$\text{PbCl}_3^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 3 \text{Cl}^-$	$4,2 \times 10^{-2}$	1,4
$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 4 \text{CN}^-$	5×10^{-11}	10,3
$\text{Pb}(\text{OH})^+$	$\text{Pb}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,6 \times 10^{-8}$	7,8
PbI_3^-	$\text{PbI}_3^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 3 \text{I}^-$	$3,6 \times 10^{-6}$	5,4
SnCl_6^{2-}	$\text{SnCl}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 6 \text{Cl}^-$	$3,2 \times 10^{-2}$	1,5
SnF_6^{2-}	$\text{SnF}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 6 \text{F}^-$	1×10^{-18}	18,0
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	$3,4 \times 10^{-10}$	9,5
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4 \text{CN}^-$	1×10^{-18}	18,0
$\text{Zn}(\text{OH})^+$	$\text{Zn}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	4×10^{-5}	4,4
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^-$	$3,5 \times 10^{-16}$	15,5

Potenciales Estándar de Reducción

Apéndice E

Semi-reacción	E° (Volt)
$\text{Ag}^+_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$	+0,799
$\text{AgBr}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Br}^-_{(\text{ac})}$	+0,095
$\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-_{(\text{ac})}$	+0,222
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + 2 \text{CN}^-_{(\text{ac})}$	-0,31
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{CrO}_4^{2-}_{(\text{ac})}$	+0,446
$\text{AgI}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{I}^-_{(\text{ac})}$	-0,151
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{ac})}$	+0,01
$\text{Al}^{3+}_{(\text{ac})} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}_{(\text{s})}$	-1,66
$\text{H}_3\text{AsO}_4_{(\text{ac})} + 2 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3_{(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0,559
$\text{Ba}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}_{(\text{s})}$	-2,90
$\text{BiO}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0,32
$\text{Br}_{2(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-_{(\text{ac})}$	+1,065
$\text{BrO}_3^-_{(\text{ac})} + 6 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Br}_{2(\text{l})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,52
$2 \text{CO}_2_{(\text{g})} + 2 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4_{(\text{ac})}$	-0,49
$\text{Ca}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_{(\text{s})}$	-2,87
$\text{Cd}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0,403
$\text{Ce}^{4+}_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}_{(\text{ac})}$	+1,61
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-_{(\text{ac})}$	+1,359
$\text{HClO}_{(\text{ac})} + \text{H}^+_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,63
$\text{ClO}^-_{(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-_{(\text{ac})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{ac})}$	+0,89
$\text{ClO}_3^-_{(\text{ac})} + 6 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Cl}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,47
$\text{Co}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{s})}$	-0,277

$\text{Co}^{3+}_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}_{(\text{ac})}$	+1,842
$\text{Cr}^{3+}_{(\text{ac})} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{s})}$	-0,74
$\text{Cr}^{3+}_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}_{(\text{ac})}$	-0,41
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{ac})} + 14 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{ac})} + 7 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,33
$\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{ac})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 5 \text{OH}^-_{(\text{ac})}$	-0,13
$\text{Cu}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,337
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+_{(\text{ac})}$	+0,153
$\text{Cu}^+_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,521
$\text{CuI}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{I}^-_{(\text{ac})}$	-0,185
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-_{(\text{ac})}$	+2,87
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,440
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(\text{ac})}$	+0,771
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}_{(\text{ac})}$	+0,36
$2 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	0,000
$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{ac})}$	-0,83
$\text{HO}_2^-_{(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{OH}^-_{(\text{ac})}$	+0,88
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ac})} + 2 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,776
$\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{(\text{l})}$	+0,789
$2 \text{Hg}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}_{(\text{ac})}$	+0,920
$\text{Hg}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_{(\text{l})}$	+0,854
$\text{I}_{2(\text{s})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-_{(\text{ac})}$	+0,536
$\text{IO}_3^-_{(\text{ac})} + 6 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{I}_{2(\text{s})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,195
$\text{K}^+_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}_{(\text{s})}$	-2,925
$\text{Li}^+_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{(\text{s})}$	-3,05
$\text{Mg}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2,37
$\text{Mn}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}_{(\text{s})}$	-1,18
$\text{MnO}_{2(\text{s})} + 4 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,23

$\text{MnO}_4^-_{(\text{ac})} + 8 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}_{(\text{ac})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,51
$\text{MnO}_4^-_{(\text{ac})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(\text{s})} + 4 \text{OH}^-_{(\text{ac})}$	+0,59
$\text{HNO}_{2(\text{ac})} + \text{H}^+_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,00
$\text{N}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-_{(\text{ac})} + \text{N}_2\text{H}_{4(\text{ac})}$	-1,16
$\text{N}_{2(\text{g})} + 5 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+_{(\text{ac})}$	-0,23
$\text{NO}_3^-_{(\text{ac})} + 4 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0,96
$\text{Na}^+_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}_{(\text{s})}$	-2,71
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0,28
$\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,23
$\text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-_{(\text{ac})}$	+0,40
$\text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{2(\text{ac})}$	+0,68
$\text{O}_{3(\text{g})} + 2 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+2,07
$\text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{s})}$	-0,126
$\text{PbO}_{2(\text{s})} + \text{HSO}_4^-_{(\text{ac})} + 3 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,685
$\text{PbSO}_{4(\text{s})} + \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{s})} + \text{HSO}_4^-_{(\text{ac})}$	-0,356
$\text{PtCl}_4^{2-}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}_{(\text{s})} + 4 \text{Cl}^-_{(\text{ac})}$	+0,73
$\text{S}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	+0,141
$\text{H}_2\text{SO}_{3(\text{ac})} + 4 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_{(\text{s})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0,45
$\text{HSO}_4^-_{(\text{ac})} + 3 \text{H}^+_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_{3(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0,17
$\text{Sn}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{s})}$	-0,136
$\text{Sn}^{4+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}_{(\text{ac})}$	+0,154
$\text{VO}_2^+_{(\text{ac})} + 2 \text{H}^+_{(\text{ac})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,00
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,763

Bibliografía

- ATKINS, P.W.: *General Chemistry*. Scientific American Books, 1989.
- BROWN, T.L.; LeMAY, H.E.; BURSTEN, B.E.: *Química: La Ciencia Central*. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 5ta Edición, 1993.
- CHANG, R.: *Chemistry*. McGraw-Hill, 6th Edition, 1998.
- CHIPMAN W.: *Guía para el estudio de principios básicos de Química*. Ed. Reverté, 1970.
- GANUZZA, J.L.; CASAS, M.P.; QUEIPO, M.P.: *Química*. Ed. Mc Graw-Hill, 1991.
- GEBAUER, C.: *Clasificación y Nomenclatura Inorgánica*. Ed. Universitaria, 1978.
- GRAY, H.; HAIGHT, G.Jr.: *Principios básicos de Química*. Ed. Mc Graw-Hill, 1970.
- HILLER, J.; HERBER, R.: *Principles of Chemistry*. Ed. Mc Graw-Hill, 1960.
- HOGG, J.C.; BICKEL, C.; NICHOLSON, M.; WIK, H.: *Química, un enfoque moderno*. Ed. Reverté, 1968.
- IBARZ, J.: *Problemas de Química General*. Ed. Marín, 1985.
- LAGOWSKI, J.J.: *Química Inorgánica Moderna*. Ed. Reverté, 1976.
- MAHAM, B.H.: *Química, Curso Universitario*. Fondo Educativo Interamericano, 1977.
- MASTERTON; SLOWINSKY; STANISKI: *Química General Superior*. Ed. Mc Graw-Hill, 1987.
- MOORE, J.; DAVIES, W.; COLLINS, R.: *Química*. Ed. Mc Graw-Hill, 1981.
- NYMAN, C.J.; KING, G.B.; WEYN, J.A.: *Problems for General Chemistry and Qualitative Analysis*. Ed. John Wiley and Sons, 1980.
- ROSEMBERG, J.L.: *Química General*. Ed. Mc Graw-Hill, 1989.
- SANTAMARÍA, F.: *Curso de Química General*. Ed. Universitaria, 1972.

SIENKO, M.; PLANE, R.: *Química*. Ed. Mc Graw-Hill, 1966.

SIENKO, M.; PLANE, R.: *Química, Principios y Aplicaciones*. Ed. Mc Graw-Hill, 1985.

SIENKO, M.: *Problemas de Química*. Ed. Reverté, 1971.

WHITTEN; GAILEY; DAVIS: *General Chemistry with Qualitative Analysis*. Ed.
Saunders College Publishing, 1988.

WHITTEN; GAILEY; DAVIS: *Química General*. Ed. Mc Graw-Hill, 1992.