

# EQUILIBRIO QUÍMICO

## Consideraciones generales

Es un hecho ya conocido para nosotros que las reacciones químicas entre algún tipo de especies químicas (**reactivos**) para formar otras diferentes (**productos**), ocurren debido a que existe una "fuerza impulsora" para este cambio. Esta tiene que ver con el estado energético tanto de los reactivos como de los productos. Se podría decir que una reacción química ocurrirá en el sentido de formar especies químicas energéticamente más favorables (o más estables) bajo las condiciones de presión, temperatura, etc., que se impongan. No obstante ello, muchas reacciones químicas parecen haber finalizado antes de que se alcance la reacción completa (desde un punto de vista estequiométrico). En estas condiciones en que todavía queda parte de los reactivos sin reaccionar (no importa que sea grande o pequeña) junto a todo el producto formado y las concentraciones de reactivos y productos no cambian más en el tiempo, se dice que el sistema ha llegado a un estado de **equilibrio**.

El *equilibrio químico* se alcanza cuando la velocidad con que se forman los productos (directa) se iguala a la velocidad con que los reactivos se forman a partir del producto formado (inversa). Algunos casos de equilibrios simples de carácter físico los observamos en la existencia indefinida de un témpano de hielo (agua sólida) flotando en el mar (agua líquida). En este caso la velocidad (cantidad de moléculas por unidad de tiempo) con la cual las moléculas de agua "escapan" de la fase sólida para convertirse en agua líquida es igual a la velocidad con que moléculas de agua en la fase líquida chocan contra el sólido y quedan "retenidas" en su estructura rígida. Como otro ejemplo sencillo tenemos lo que ocurre en una solución saturada de cloruro de sodio, donde los cristales de cloruro de sodio sólido se encuentran en equilibrio con sus iones correspondientes disueltos en la fase líquida. La velocidad con la cual los iones dejan la superficie de la red cristalina es igual a la velocidad con la que los iones presentes en solución dejan la fase líquida y pasan a formar parte del sólido.

## Fundamentos

Dijimos que una reacción alcanza el **equilibrio químico** cuando la reacción directa (React  $\rightarrow$  Prod) y la inversa (Prod  $\rightarrow$  React) están ocurriendo con la misma velocidad. Esto significa que se trata de un proceso dinámico.

Cuando un sistema alcanza el equilibrio, si no hay efectos externos, no cambia con el tiempo y se lo puede definir a través de la **constante de equilibrio, K**. La constante de equilibrio en concentración  $K_c$  es igual al producto de las concentraciones molares de todos los productos de la reacción, cada uno elevado a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada, dividida por el producto de las concentraciones molares de todos los reactivos, cada uno elevado a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada. Si la reacción se representa genéricamente como:



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

La constante de equilibrio cambia con la temperatura pero no es afectada por cambios en las concentraciones relativas de las especies que participan de la reacción, por cambios de presión o por la presencia de un catalizador.

En equilibrios heterogéneos, las concentraciones de sólidos o líquidos puros están ausentes en la expresión de la constante de equilibrio.

Cuando el equilibrio involucra una especie gaseosa, la constante puede expresarse en función de la presión parcial de cada gas y se denomina  $K_p$  y las unidades deben estar expresadas en atmósferas.  $K_c$  y  $K_p$  están relacionadas por la ecuación:

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

donde  $\Delta n$  es la diferencia en el número de moles gaseosos de productos y reactivos en la ecuación química balanceada. Un valor grande para  $K_c$  o  $K_p$  indica que la mezcla de equilibrio contiene más productos que reactivos. Un valor pequeño indica, por el contrario, que el equilibrio se ubica sobre el lado de los reactivos.

Cuando una reacción no ha llegado aún al equilibrio, se puede definir para un instante dado, el **cociente de reacción, Q**. Se obtiene colocando en la expresión de la constante de equilibrio las concentraciones de reactivos y productos en un instante dado. Si el sistema se encuentra en el equilibrio entonces  $Q = K$ . Sin embargo si  $Q \neq K$ , el sistema se encuentra en condiciones de no equilibrio. Cuando  $Q < K$  la reacción seguirá transcurriendo hacia el equilibrio formando más productos (la reacción ocurrirá en forma neta de izquierda a derecha); si  $Q > K$  la reacción procederá de derecha a izquierda.

El **Principio de Le Chatelier** indica que si perturbamos un sistema que se encuentra en equilibrio, la posición del equilibrio se modificará buscando minimizar la influencia perturbadora. Los efectos de adicionar (o retirar) reactivos o productos y de cambiar la presión, volumen o temperatura pueden ser predichos utilizando este principio. Un catalizador afecta a la velocidad con la cual la reacción alcanza el

equilibrio (afectando simultáneamente en igual medida las velocidades de reacción en ambos sentidos) disminuyendo la energía necesaria para que la reacción se produzca, pero no afecta la posición del equilibrio por lo que no afecta al valor de K.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

**1. Explique** el significado de:

- un valor de K muy elevado,
- un valor de K muy pequeño y
- un valor de K aproximadamente igual a la unidad.

**2.** Si las sustancias que intervienen en la reacción son gaseosas, la K puede expresarse en función de ..... cada gas. Esta K se denomina ..... y se relaciona con  $K_c$  mediante la expresión .....

**3.** El valor de K para un sistema en equilibrio es constante para una ..... dada. A diferentes ..... el valor de K .....

**4. Escriba las expresiones** de  $K_c$  y  $K_p$  para cada una de las reacciones siguientes:

- $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{Ni}(\text{s}) + 4 \text{CO}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$
- $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})_2(\text{ac}) \leftrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{AgCl}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{Ag}^+(\text{ac})$

**5. Ordene** las reacciones siguientes según aumente su tendencia a ocurrir en forma completa (a  $T = 298\text{K}$ ) e interprete su significado físico.

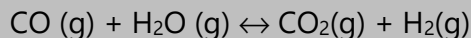
- $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_p = 1.10^{228}$
- $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) \quad K_p = 5.10^{-31}$
- $2 \text{HF}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \quad K_p = 1.10^{-13}$
- $2 \text{NOCl}(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad K_p = 4,7.10^{-4}$
- $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{IH}(\text{g}) \quad K_p = 49,5$

**6.** En un recipiente cerrado cuyo volumen es de 10 litros se encuentra el siguiente sistema en equilibrio:



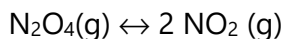
Un análisis del contenido del reactor en el equilibrio dio las siguientes cantidades: 4,5 moles de  $\text{PCl}_5$ ; 0,96 moles de  $\text{PCl}_3$ ; y 68,16 gramos de  $\text{Cl}_2$ . Calcule el valor de la constante de equilibrio  $K_c$  a la temperatura del ensayo.

7. La constante de equilibrio para la reacción:



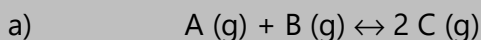
es  $K_c = 1,2$  a una cierta temperatura. Calcule los valores de las concentraciones de todas las especies una vez alcanzado el equilibrio cuando se colocan en un recipiente de 5 litros 4 moles de CO y  $24,08 \cdot 10^{23}$  moléculas de agua.

8. Una mezcla de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  está en equilibrio a  $25^\circ\text{C}$  según la reacción:



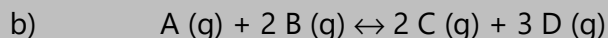
El sistema tiene una presión total de 0,844 atm y una presión de  $\text{N}_2\text{O}_4$  de 0,563 atm. Calcule  $K_p$  y  $K_c$  a 298 K.

9. Las siguientes ecuaciones representan sistemas en equilibrio. Los datos indicados corresponden a concentraciones iniciales. **Plantee** cuáles serán las concentraciones en el equilibrio:



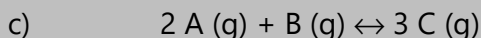
Inic. 1 M    3M    0

Equil. ....    ....    ....



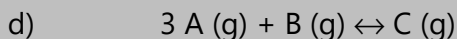
Inic. 3 M    3 M    0    0

Equil. ....    ....    .....    .....



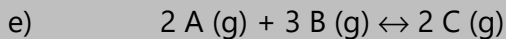
Inic. 3 M    2 M    0

Equil. ....    .....    .....



Inic. 1 M    2M    0

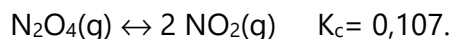
Equil. ....    .....    .....



Inic. 0    0    0,5 M

Equil. ....    .....    .....

10. A una temperatura de  $55^\circ\text{C}$ , la constante de equilibrio para la reacción:



Si en un recipiente de 10 litros se introducen 0,6 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  calcule:

- el número de moles de cada uno de los componentes una vez alcanzado el equilibrio.
- la concentración de  $\text{NO}_2$  expresada en gramos/litro de solución.
- el valor de  $K_p$ .

d) la presión total del sistema.

**11.** En una mezcla de 10 litros de  $H_2$ ,  $I_2$  y  $IH$  en equilibrio a  $425^\circ C$  hay 0,1 mol de  $H_2$ , 0,1 mol de  $I_2$  y 0,74 moles de  $IH$ . Si se agregan 0,5 moles de  $IH$  a este sistema, cuál será la concentración de cada una de las sustancias una vez que se haya restablecido el equilibrio?

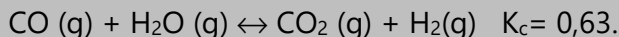
**12.** Para el equilibrio siguiente:



a  $230^\circ C$  el valor de  $K_c$  es 0,020 . Si se introducen en un balón de 5 litros 417 gramos de  $PCl_5$  calcule:

- el valor de  $K_p$ ,
- el número de moles de  $PCl_3$  presentes en el equilibrio,
- la concentración de  $PCl_5$  en el equilibrio,
- el número de moléculas de cloro contenidas en el recipiente.

**13.** A 1259 K, la constante de equilibrio para la reacción:

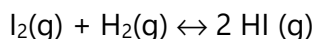


En determinado momento se miden las concentraciones de todos los componentes obteniéndose los siguientes resultados:

$$[H_2O] = [CO] = 1.2 \text{ M}; [CO_2] = 0,5 \text{ M}, [H_2] = 0,8 \text{ M}.$$

- Determine si en el momento indicado el sistema se encuentra en equilibrio,
- En caso de no hallarse en equilibrio indique hacia dónde está desplazado. Justifique su respuesta.
- Calcule el valor de  $K_p$  a la temperatura indicada.

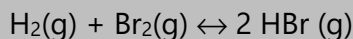
**14.** En un recipiente de 6 litros se introducen 0,54 moles de iodo y 0,54 moles de hidrógeno a  $448^\circ C$ . Al alcanzar el sistema el equilibrio se determinó que la concentración de  $HI$  es 0,14 M.



Calcule:

- el valor de  $K_c$  a dicha temperatura,
- el valor de  $K_p$  a la misma temperatura,
- la presión total del sistema en equilibrio.

**15.** La constante de equilibrio para la siguiente reacción:



es de  $1,6 \cdot 10^5$  a 1297 K y  $3,5 \cdot 10^4$  a 1495 K.

Indique:

- a) el valor de  $\Delta H$  para esta reacción será + ó -?  
b) cuál es el valor de K para la reacción:  $1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{Br}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{HBr}(\text{g})$   
a cada temperatura?

**16.** Para los siguientes sistemas:

- a)  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -$   
b)  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g}) + \text{Q}$   
c)  $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{Q} \leftrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$   
d)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) \quad \Delta H = +$

indique si se desplazará el equilibrio o no, en qué sentido y por qué, cuando:

- I. Se disminuye la presión total.
- II. Se aumenta la temperatura.
- III. Se agrega un exceso de:
  - oxígeno gaseoso en el sistema a,
  - $\text{H}_2$  gaseoso al sistema b,
  - amoníaco gaseoso al sistema c,
  - carbonato de calcio sólido en el sistema d.
- IV. Se agrega un catalizador.

## Resultados

**5.** b c d e a

**6.** 0,020

**7.**  $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,418 \text{ M}$   
 $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,38 \text{ M}$

**8.**  $K_p = 0,140 \quad K_c = 0,006$

**10.**

a) 0,326 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y 0,552 moles de  $\text{NO}_2$

b) 2,539 g/l

c) 2,878 d) 2,361

**11.**  $[\text{I}_2] = [\text{H}_2] = 0,015 \text{ M} \quad [\text{IH}] = 0,113 \text{ M}$

**12.**

a)  $K_p = 0,825$

b) 0,400 moles

c) 0,320 M

d)  $2,41 \cdot 10^{23}$  moléculas de  $\text{Cl}_2$

**13.**

a) no

b) Derecha,  $Q < K_c$

c)  $K_p = K_c = 0,630$

**14.**

a)  $K_c = 49$

b)  $K_c = K_p = 49$

c) 10,642 atm

**15.**

a)  $\Delta H = -$

b)  $K_c' = \sqrt{K_c}$  para cada valor de temperatura.





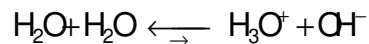


# EQUILIBRIO IÓNICO EN SOLUCIONES ACUOSAS

## Consideraciones generales

El agua es el más común y más importante solvente sobre nuestro planeta. Toda la materia viviente contiene agua como el constituyente principal de sus células y resultaría muy difícil imaginar cómo la materia viviente en toda su complejidad podría existir con algún otro líquido diferente del agua como solvente. Dado que el agua es un líquido altamente polar tiene una excepcional capacidad para disolver una amplia cantidad de materiales; por otra parte, muchas sustancias reaccionan con agua para formar iones en solución.

El agua tiene una característica, así como otros solventes puros ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , etc.), que sus moléculas reaccionan entre si según la siguiente expresión:



Esta reacción se conoce como de **autoprotólisis** y los solventes con esta característica se denominan **anfipróticos**

Cuando un soluto se disuelve (mezcla homogénea) en agua, *si se disocia* en sus iones es capaz de conducir la corriente eléctrica. Este tipo de solutos se conoce como **electrolito**.

## Fundamentos

El agua se ioniza espontáneamente en un grado muy escaso (autoionización o autoprotólisis), formando  $\text{H}^+$  (ac) y  $\text{OH}^-$  (ac). La extensión de la ionización es expresada por la **constante de producto iónico para agua**:

$$K_w = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Esta expresión describe no sólo al agua pura sino también al agua en soluciones acuosas. Debido a que la concentración de agua es efectivamente constante en soluciones acuosas diluidas, el término  $[\text{H}_2\text{O}]$  es omitido en la expresión de la constante de equilibrio de autoionización, como también de todas otras asociadas con reacciones en soluciones acuosas.

La concentración de  $H^+$ (ac) se expresa a menudo como pH :

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

pH = 7 , equivalente a agua pura a T= 25 °C. Soluciones de pH menores de 7 son ácidas, aquellas con pH mayores que 7 son básicas.

De acuerdo a la teoría de ácidos y bases de **Brönsted-Lowry** un ácido es un donador de protones ( $H^+$ ) y una base es un aceptor de protones. La reacción de un ácido con agua resulta en la formación de  $H_3O^+$ (ac) (**hidronio**) y la base conjugada del ácido. Los ácidos fuertes tienen bases conjugadas que son aceptores de protones (bases) más débiles que el  $H_2O$ . Estos ácidos son electrolitos fuertes y se ionizan completamente en solución. Los ácidos más comunes son HCl, HBr, HI,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$  y  $H_2SO_4$ . Los ácidos débiles son sustancias para las cuales la reacción con agua es incompleta y por lo tanto se establece un equilibrio. Este equilibrio se define a partir de la **constante de disociación ácida**,  $K_a$ . Los **ácidos polipróticos** son ácidos tales como el  $H_2SO_3$  o  $H_2SO_4$  , que tienen más de un protón ionizable. Estos ácidos tienen más de una constante:  **$K_{a1}$ ,  $K_{a2}$** , etc., las cuales disminuyen en magnitud en el orden  **$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$** .

Del mismo modo que los hidróxidos iónicos como el NaOH, las bases producen un aumento de  $OH^-$  por reacción con agua. Las **bases fuertes** tienen **ácidos conjugados** que son más débiles que el agua, como donadores de protones. Las bases fuertes comunes son los hidróxidos y los óxidos de los metales alcalinos y alcalinos térreos. Las bases débiles incluyen al  $NH_3$ , las aminas y los aniones de ácidos débiles. Una base débil reacciona con agua para generar  $OH^-$  y el ácido conjugado de la base, y se define a través de la **constante de disociación básica**,  $K_b$ .

Cuanto más fuerte es un ácido más débil es su base conjugada y cuanto más débil es un ácido más fuerte es su base conjugada. Esta observación cualitativa es expresada cuantitativamente por la expresión  **$K_a \cdot K_b = K_w$**  (donde  $K_a$  y  $K_b$  son las constantes de disociación para los pares ácido-base conjugados). Las propiedades ácido-base de las sales pueden ser asociadas al comportamiento de sus respectivos aniones y cationes. La reacción de iones con agua y el cambio de pH resultante, se denomina **hidrólisis**. Los cationes de las bases fuertes (los iones de metales alcalinos y alcalinos térreos) y los aniones de ácidos fuertes no sufren hidrólisis.

La tendencia de una sustancia a mostrar características ácidas o básicas en agua puede ser correlacionada razonablemente bien con su estructura química. Un carácter ácido requiere la presencia de un enlace X-H altamente polar, permitiendo una pérdida fácil de hidrógeno como  $H^+$  al reaccionar con agua. El carácter básico, por otra parte, requiere de la presencia de un par de electrones disponibles. Considerando los efectos de cambios en estructura es posible predecir como un dado cambio estructural dentro de una molécula puede alterar su acidez o basicidad.

La teoría de ácidos y bases de **Lewis** pone énfasis en el par de electrones compartidos más que en el protón. Un ácido se define como un aceptor de par de electrones y una base como un donador de par de electrones. La teoría de Lewis es más general que el modelo de Brønsted-Lowry debido a que ella se aplica a casos en los cuales el protón es el ácido y a otros casos también.

La disociación de ácidos y bases débiles es contrarrestada por la presencia de un electrolito fuerte que aporta un ión común al equilibrio. Este fenómeno es un ejemplo del **efecto de ión común**.

Una clase particularmente importante de mezclas ácido-base es un par ácido-base conjugado débil. Tales mezclas funcionan como **soluciones reguladoras de pH (buffer)**. La adición de pequeñas cantidades de ácido o base adicional a una solución buffer provoca sólo pequeños cambios en el pH. Esto se debe a que los  $\text{OH}^-$  o  $\text{H}^+$  de la base o el ácido, respectivamente, son captados por los equilibrios propios de la solución reguladora. Recuerde que las reacciones entre ácido fuerte y base fuerte, entre ácido fuerte y base débil y entre ácido débil y base fuerte ocurren en forma esencialmente completa. Las soluciones buffer son comúnmente preparadas a partir de un ácido débil y una sal de ese ácido, o desde una base débil y una sal de esa base. Dos características importantes de una solución buffer son su capacidad buffer y su pH.

El gráfico del pH de un ácido (o una base) en función del volumen de base (o ácido) agregada se denomina **curva de titulación**. La curva de titulación de la titulación de ácido fuerte con base fuerte muestra un gran cambio de pH en la cercanía inmediata al punto de equivalencia; el punto de equivalencia para esta titulación se encuentra a  $\text{pH}=7,0$ . Para titulaciones de ácido fuerte-base débil o de ácido débil-base fuerte el cambio de pH en la vecindad del punto de equivalencia no es tan grande. Además, el pH en este punto no es 7,0 en estos casos porque en ese punto se forma una solución de la sal que resulta de la reacción de neutralización y esta hidroliza.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

**1.** Clasifique cada una de las siguientes especies como ácido o base de Bronsted, o como ambos: a)  $\text{H}_2\text{O}$ , b)  $\text{OH}^-$ , c)  $\text{H}_3\text{O}^+$ , d)  $\text{NH}_3$ , e)  $\text{NH}_4^+$ , f)  $\text{NH}_2^-$ , g)  $\text{HBr}$ .

**2.** Identifique los pares conjugados ácido-base en cada una de las siguientes reacciones:

- a)  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCN} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CN}^-$
- b)  $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$
- c)  $\text{HClO} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{ClO}^-$

3. Calcule  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[Cl^-]$ , pH y pOH, suponiendo disociación total de una solución de:

- a) HCl 0,1 M    b) NaOH 0,2 M

4. Calcule la  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  para soluciones que tienen los siguientes valores de pH:

- a) pH = 2    b) pOH = 13    c) pH = 4,3

5. Escriba las ecuaciones de disociación electrolítica de las siguientes sustancias. Suponiendo concentraciones iniciales 1M, indique cuál será la concentración molar de cada uno de los iones que ellas producen, si se disocian totalmente.

- a) HCl    b)  $CaCl_2$     c)  $K_2SO_4$     d) KOH    e)  $H_2SO_4$     f)  $Na_2CO_3$

6. Dados los siguientes compuestos: HF,  $H_2S$ ,  $NH_3$ , HCN y AgOH, si se disuelve 1 mol de cada uno de ellos en un litro de solución:

- a) Indique qué compuestos darán soluciones de pH menor de 7 y/o mayor que 7.  
 b) Ordene las soluciones según aumente el pH, sin realizar el cálculo del mismo (utilice el valor de las constantes de disociación).

7. Complete el siguiente cuadro:

SOLUCION	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
a) $10^{-3}$ M de $HNO_3$				
b) 10 g de HCN en 500 mL de solución.				
c) 10 g de NaOH en 500 mL de solución.				
d) 4,9 % P/V de $H_2SO_4$				
e) $10^{-6}$ M de HCl				
f) $10^{-2}$ M de $HClO_4$				
g) $10^{-2}$ M de KOH				
h) $10^{-3}$ M de HClO				
i) 6 % P/V de $CH_3COOH$				

8. Se disuelven 6 g de ácido sulfúrico en 750 g de agua. La densidad de la solución obtenida es de 1,05 g/mL. Calcule el pH de dicha solución.

10. Se tienen 2 mL de solución 0,2 M de ácido nítrico. Se añade agua hasta obtener un volumen final de 500 mL. ¿Cuál es el pH de la solución?

11. ¿Qué volumen de HCl 0,1 M debe agregarse a 100 mL de agua para que el pH sea igual a 5,0?

**12.** ¿Qué volumen de solución de NaOH  $10^{-4}$ M debe agregarse a agua para obtener 150 mL de solución cuyo pH sea igual a 9,0?

**13.** ¿Cuántos gramos de ácido nítrico deberán estar presentes en un litro de solución acuosa para que el pH de la misma sea igual a 2,0?

**14.** Calcule la  $[OH^-]$  y el pH de una solución de hidróxido de amonio 0,09M.

**15.** Calcule el pH de la solución que resulta de mezclar 50 mL de  $HNO_3$  0,2 M con 0,025 L de HCl 0,6 M.

**16.** Se disuelven 9,7 g de ácido acético en suficiente cantidad de agua para hacer 100 mL de solución. Calcular el pH de la solución resultante.

**17.** Dados 20 mL de una solución 0,2 M en  $NH_3$ , se puede afirmar que:

- a) el pH es menor que 7,
- b) si se diluye la solución el pH aumenta,
- c) el aporte de  $OH^-$  del agua es menor que el de  $H_3O^+$  del agua,
- d) la concentración de iones  $NH_4^+$  es menor que 0,00001 M?

**18.** Para las siguientes sales escriba las ecuaciones iónicas de hidrólisis (cuando correspondan) y determine si sus soluciones acuosas serán ácidas, básicas o neutras:

- |               |               |               |
|---------------|---------------|---------------|
| a) NaAc       | b) $NH_4CN$   | c) $Na_2SO_4$ |
| d) $KMnO_4$   | e) $Na_3PO_4$ | f) KCl        |
| g) $NH_4NO_3$ | h) KCN        | i) $NH_4Cl$   |

**19.** Dadas las siguientes soluciones:

- I) 100 mL de NaCl 0,2 M,
- II) 250 mL de  $NH_4Cl$  1 M,
- III) 50 mL de KCN 0,1 M.

Indique cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas:

- a) las soluciones I y II son básicas debido a la hidrólisis del ión  $Cl^-$ .
- b) la solución III es alcalina porque el KCN se disocia completamente.
- c) la solución I tiene  $pH = 7$  a cualquier Temperatura.
- d) la solución II tiene pH menor que 7 porque uno de los iones de la sal es el ácido conjugado de una base débil.

**20.** De las siguientes afirmaciones diga cuáles son verdaderas y cuales falsas:

- a) una solución de KCl es neutra,
- b) una solución de  $NH_4ClO_4$  tiene  $pH = 7$ ,
- c) una solución de sulfuro de sodio es alcalina,
- d) una solución de  $NaNO_3$  es alcalina,

e) una solución de  $\text{NH}_4\text{CN}$  tiene pH mayor que 7.

**21.** Dadas las siguientes soluciones, todas 1 M, ordénalas según que su pH aumente:

- a) KOH      b) NaCN      c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
d) Na Ac    e)  $\text{KNO}_3$       f)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**22.** Calcular el pH de las siguientes soluciones:

- a) 25 mL  $\text{ClNH}_4$  0,1 M,  
b) 75 mL NaCN 0,3 M,  
c) 30 mL NaCl 0,2 M.

**23.** Justifique sobre la base de equilibrios, el mecanismo de regulación del pH de un buffer frente al agregado de un ácido o una base fuerte.

**24.** Calcule el pH de las soluciones preparadas como sigue:

- a) 10 mL de solución HAc 0,2 N con 15 mL de solución de NaAc 0,2 N,  
b) 1 L solución de HF 0,3 N y 3 L de solución 0,054 M de NaF,  
c) 1 ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M con 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M,  
d) 100 mL de NaOH 0,1 M y 150 mL de HAc 0,2 M,

**25.** ¿Cuántos moles de ácido acético debe agregarse a una solución 0,1 M de acetato de sodio para obtener una solución de pH = 5?

**26.** ¿Qué volumen de solución de HAc 0,3 M y solución de NaAc 0,1 M es necesario mezclar para obtener un litro de solución buffer de pH 4,7?

**27.** Calcular el pH de las siguientes soluciones:

- a) 50 mL HAc 0,10 M con 50 mL NaOH 0,10 M,  
b) 50 mL HAc 0,05 M con 50 mL NaOH 0,10 M,  
c) 50 mL HAc 0,10 M con 50 mL NaOH 0,05 M.

**28.** Calcular el pH de las siguientes soluciones:

- a) 50 mL HCl 0,10 M con 50 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,10 M,  
b) 50 mL HCl 0,05 M con 50 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,10 M,  
c) 50 mL HCl 0,10 M con 50 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,05 M.

**29.** Calcular el peso equivalente de las siguientes sustancias suponiendo que cada una de ellas reacciona neutralizando totalmente sus protones u oxidrilos:

- a) KOH      b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$       c)  $\text{Al}(\text{OH})_3$   
d) HCl      e)  $\text{HClO}_4$       f)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**30.**Cuál es el peso equivalente del  $\text{K}_3\text{PO}_4$  para reacciones con HCl en las que el producto final es:

- a)  $K_2HPO_4$  b)  $KH_2PO_4$  c)  $H_3PO_4$

**31.**

- a) Calcule qué volumen de solución de ácido sulfúrico 2 M se necesitan para neutralizar 20 mL de solución 3 N de hidróxido de calcio.  
b) Calcule cuántos equivalentes-gramo y cuántos gramos de sulfato de calcio se forman.

**32.** Calcule qué volumen de solución de hidróxido de sodio 1,2 N neutralizarán exactamente 80 mL de solución al 10% P/V de HCl.

**33.** Se desea conocer la normalidad exacta de una solución de hidróxido de sodio. Para ello se titulan 10 mL de esta solución con una solución de biftalato de potasio (droga patrón de PM – 204) cuya concentración es de 20,4 g por litro de solución. De esta última se gastan 9 mL. Calcule la normalidad de la solución de NaOH.

**34.** 20 mL de una solución de  $H_2SO_4$  concentrado se diluyen a 500 mL. De esta solución se toman 50 mL y se titulan con NaOH 0,75 N gastándose 48 mL. Calcule:

- a) normalidad de la solución diluida,  
b) molaridad de la solución concentrada.

**35.** Se tiene una solución de ácido ortofosfórico al 32,7% P/P y de densidad 1,17 g/mL. Calcule:

- a) Qué volumen de esa solución se necesita para preparar 2 litros de solución 0,1 N de dicho ácido,  
b) Qué volumen de solución de KOH 0,12 M se gastaría para titular 20 mL de la solución diluida.

**36.** Se neutralizan 0,185 g de  $Ca(OH)_2$  con una solución de  $HNO_3$ , calcule:

- a) el número de equivalentes de ácido que reaccionan,  
b) la normalidad y molaridad de la solución de  $HNO_3$ , si se utilizaron 20 mL de dicha solución para neutralizar completamente el  $Ca(OH)_2$ .

**37.** Se sabe que el NaOH contenido en 40 mL de solución 0,131 N se neutralizan totalmente con 20 mL de solución de HAc. Indique:

- a) la concentración del HAc,  
b) el pH de la solución que resulta cuando está totalmente neutralizado el NaOH.  
c) el pOH cuando se ha neutralizado el 10%, 25% y el 50% del NaOH.

## Resultados

3.

a) pH – 1

b) pH = 13,3

**4.**

a)  $[H^+] = 10^{-2} M$

b)  $[H^+] = 10^{-1} M$

c)  $[H^+] = 5 \cdot 10^{-5} M$

**6.**

a) HF, H<sub>2</sub>S y HCN: pH < 7, NH<sub>3</sub> y AgOH: > 7

b) HF, H<sub>2</sub>S, HCN, NH<sub>3</sub> y AgOH

**8.** pH = 0,77

**10.** pH = 3,1

**11.** 0,01 ml

**12.** 15 ml.

**13.** 0,63 g

**14.**  $[OH] = 1,27 \cdot 10^{-3}$ ; pH = 11,101

**15.** pH = 0,48

**16.** pH = 2,3

**17.**

a) F

b) F

c) F

d) F

**18.** básicas: a,b,e,h - neutras: c,d,f ácidas: g,i.

**19.** a,b,c Falso d Verdadero

**20.** a,c,e Verdadero b,d Falso

**21.** f,c,e,d,b,a.

**22.** pH = :

a) 5,128

b) 11,437

c) 7

**24.**

a) 4,921

b) 2,875

c) 9,255

d) 4,444

**25.** 0,055 moles/litro

**26.** 270 mL de ácido y 730 mL de sal

**27.**

a) 8,722

b) 12,398

c) 4,745

**28.**

a) 5,278

b) 9,255

c) 1,602

**29.**

a) 56

b) 37

c) 26

d) 36,5

e) 100,5

f) 49

**30.**

a) 212

b) 106

c) 46

**31.**

a) 15 mL

b) 0,06 eq-g y 4,08 g de CaSO<sub>4</sub>

**32.** 182,648 mL

**33.** 0,090N

**34.**

a) 0,720 N

b) 9 M

**35.**

a) 17 mL

b) 16,666 mL

**36.**

a) 0,005 eq.

b) 0,250 M - 0,250 N

**37.**

a) 0,262 N



b) 8,389

c) pOH = 10% 0,95, 25% 1,05 50% 1,35

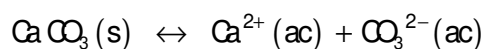


# EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

## Consideraciones generales

La mayoría de las sales minerales son solubles en agua, pero no todas lo hacen con igual facilidad. En este capítulo estudiaremos las sales llamadas "poco solubles". Estas sales son importantes en el estudio de los fenómenos naturales. Nuestros dientes requieren para su formación y durabilidad de una sal poco soluble como la fluoro-apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ). Muchos seres vivos construyen su caparazón por la precipitación de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Desde el punto de vista geológico esas sales no son otra cosa que minerales, los mismos que por procesos similares son capaces de dar origen a formaciones tan pintorescas como estalactitas, estalagmitas o sumideros. Entonces surge la pregunta ¿porqué algunos minerales precipitan en un ambiente dado y otros no? ¿Porque algunos lo hacen primero y otros después?

Para responder a estas preguntas es posible aplicar la noción de equilibrio, en este caso referido a una reacción de disolución como:

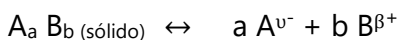


$$K_{\text{ps CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

A la constante de equilibrio asociada a esta ecuación se la conoce como **constante de producto de solubilidad,  $K_{\text{ps}}$** . Desde el punto de visto geológico podríamos expresar que la posibilidad de que un mineral se disuelva en una solución acuosa, como el agua de un río, depende de la concentración, en la solución, de los iones involucrados en la formación dicho mineral.

## Fundamentos

El equilibrio entre una sal sólida y sus iones en solución nos da un ejemplo de equilibrio heterogéneo. La disolución permanece saturada en las especies que forman el sólido, de forma que se cumple el producto de solubilidad,  $K_{\text{ps}}$



$$K_{\text{ps}} = [\text{A}^{u-}]^a [\text{B}^{\beta+}]^b$$

La **constante de producto de solubilidad,  $K_{ps}$** , es una constante de equilibrio que define cuantitativamente el producto iónico, cuando se establece un equilibrio heterogéneo. De su expresión se deduce que para que el  $K_{ps}$  tenga sentido, necesariamente el sólido debe estar en contacto con sus iones en solución. El valor de  $K_{ps}$  da una idea de la solubilidad de la sal, cuanto menor sea su valor menos soluble será el compuesto (menos iones de la sal en solución).

Por otra parte, la **solubilidad** se define como la máxima concentración de la sal que se puede disolver en un determinado solvente. En el caso anterior, si el sólido  $A_a B_b$  se pone en contacto con agua destilada, la solubilidad será:

$$s = [A^{v-}] / a = [B^{\beta+}] / b \quad (\text{una vez alcanzado el equilibrio sólido - líquido})$$

Por lo tanto habrá relación entre  **$K_{ps}$  y  $s$  como sigue:**

$$K_{ps} = (a s)^a (b s)^b$$
$$s = (K_{ps} / (a^a b^b))^{1/(a+b)}$$

Es fácilmente observable que si variamos la concentración de uno de los iones en solución y alcanzamos de nuevo el estado de equilibrio de solubilidad, la concentración del otro ión se verá disminuida debido al efecto de ión común (efecto de acción de masa). La adición de un ión común a la solución en equilibrio de solubilidad establecido, provoca que la solubilidad de la sal disminuya. Este fenómeno es otro ejemplo del efecto de ión común. Si se agrega sólido a la misma solución, el equilibrio se mantiene inalterado (las concentraciones de los iones no se modifican), lo que se deduce claramente de la expresión del  $K_{ps}$ .

La comparación del producto iónico,  $Q$ , con el valor de  $K_{ps}$  puede ser utilizado para juzgar si se formará un sólido (precipitado) al mezclar dos soluciones dadas o si una sal poco soluble se disolverá bajo ciertas condiciones. La solubilidad es afectada por el efecto del ión común, por el pH y por la presencia de ciertas bases de Lewis que reaccionan con los iones metálicos para formar **iones complejos** estables.

La solubilidad es afectada por el pH cuando uno o más de los iones en el equilibrio de solubilidad es un ácido o una base. **Los hidróxidos metálicos anfóteros** son aquellos hidróxidos metálicos escasamente solubles que se disuelven con el agregado de un ácido o de una base. Las reacciones que dan lugar al anfoterismo son reacciones ácido-base que involucran los grupos  $OH^-$  o  $H^+$  unidos al ión metálico. La formación de iones complejos en soluciones acuosas involucra el desplazamiento de las moléculas de agua unidas al ión metálico por parte de bases de Lewis tales como  $NH_3$  o  $CN^-$ . La mayor o menor estabilidad con que se forman estos complejos está expresada cuantitativamente por la **constante de formación,  $K_f$** .

El hecho de que los iones de diferentes elementos metálicos tengan sales que difieren marcadamente en sus solubilidades, en su comportamiento ácido-base y en sus

tendencias para formar iones complejos puede ser utilizado para separar y detectar la presencia de iones metálicos en mezclas, constituyendo esto la base del análisis cualitativo de los iones metálicos en el campo de la química.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1. Escriba las expresiones de las constantes de producto de solubilidad para los equilibrios de solubilidad de los siguientes compuestos:

- a) CdS      b)  $MgC_2O_4$       c)  $CeF_3$       d)  $Fe_3(AsO_4)_2$       e)  $Cu_2S$       f)  $Co(OH)_3$

2. La solubilidad molar del  $CaF_2$  a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  es  $1,24 \times 10^{-3}$  mol/L. ¿Cuál es su  $K_{ps}$  a esta temperatura?.

3. El  $K_{ps}$  del  $SrCO_3$  es  $1,1 \times 10^{-10}$ . ¿Cuál es la solubilidad molar para esta sustancia en agua?

4. Para cada solución listada debajo se dan las solubilidades en g/L a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule el valor de  $K_{ps}$  para cada caso.

- a)  $AgIO_3$  0,0503;      b)  $Ag_2CO_3$  0,0215;      c)  $CaF_2$  0,016;      d)  $CaSO_4$  0,955

5. Busque los valores de  $K_{ps}$  en tablas y calcule la solubilidad en g/L de solución para cada una de las siguientes sustancias:

- a)  $MnCO_3$ ;      b)  $Mg(OH)_2$

6. Calcule la solubilidad molar de AgI en:

- a) agua pura.  
b) solución de NaI  $3,0 \times 10^{-3}$  M.  
c) solución de  $AgNO_3$  0,02 M.

7. Calcule la solubilidad molar de  $Ag_2SO_4$  en:

- a) agua pura.  
b) solución de  $Na_2SO_4$  0,10 M.  
c) solución de  $AgNO_3$  0,02 M.

8. ¿Precipitará  $Mg(OH)_2$  si el pH de una solución de  $MgCl_2$  0,050 M es ajustado a 8,0? Justifique mediante cálculos.

9. El  $K_{ps}$  de  $AgIO_3$  es  $3,0 \times 10^{-8}$ . ¿Se formará un precipitado de  $AgIO_3$  cuando 100 mL de solución de  $AgNO_3$  0,010 M se mezcla con 10 mL de solución de  $NaIO_3$  0,010 M? Justifique mediante cálculos.

10. ¿Cuál es la relación de  $[Ca^{2+}]$  a  $[Fe^{2+}]$  en un lago en el cual el agua está en equilibrio con su lecho constituido de depósitos de ambos  $CaCO_3$  y  $FeCO_3$ ?

**11.** Indique cuáles de las siguientes sales serán sustancialmente más solubles en solución ácida que en agua pura:

- a)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ; b)  $\text{CeF}_3$ ; c)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ; d)  $\text{PbI}_2$ ; e)  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

**12.** Calcule la solubilidad molar de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en solución de:

- a) pH 7,0  
b) pH 9,0.

**13.** Calcule la solubilidad molar de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en solución de:

- a) pH 9,5.  
b) pH 11,8.

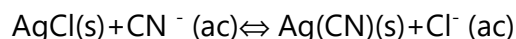
**14.** Calcule la solubilidad en una solución de  $\text{H}_2\text{S}$  0,10 M de:

- a)  $\text{ZnS}$  si el pH de la solución es 2,40.  
b)  $\text{CdS}$  si el pH de la solución es 1,0.

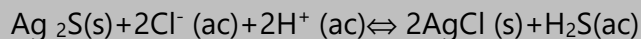
**15.** Complete y balancee las siguientes reacciones e indique en cada caso qué especie puede ser considerada una base o un ácido de Lewis:

- a)  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons$   
b)  $\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{s}) + \text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons$   
c)  $\text{CrF}_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons$   
d)  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons$   
e)  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac}) \rightleftharpoons$   
f)  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons$

**16.** Utilizando el valor de  $K_{ps}$  para  $\text{AgCl}$  y de  $K_f$  para  $\text{Ag}(\text{CN})$ , calcule la constante de equilibrio para la reacción:



**17.** Utilizando el valor de  $K_{ps}$  para  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$  para  $\text{H}_2\text{S}$  y  $K_f = 1,1 \times 10^{-5}$  para  $\text{AgCl}$ , calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción:



No considerar el valor de  $K_f$  de  $\text{AgCl}$  que aparece en el ejercicio,  
buscarlo en tablas

## Resultados

2.  $7,63 \times 10^{-9}$

3.  $1,049 \times 10^{-5}$

4.

a)  $3,17 \times 10^{-8}$

- b)  $8,46 \times 10^{-12}$
- c)  $3,45 \times 10^{-11}$
- d)  $4,93 \times 10^{-5}$

**5.**

- a)  $4,0 \times 10^{-4}$
- b) 0,00933

**6.**

- a)  $1,22 \times 10^{-8}$
- b)  $5 \times 10^{-14}$

- c)  $7,5 \times 10^{-15}$

**7.**

- a)  $1,6 \times 10^{-2}$
- b)  $6,5 \times 10^{-3}$
- c)  $4,25 \times 10^{-2}$

**8.** no,  $Q < K_{ps}$

**9.** sí,  $Q > K_{ps}$

**10.** 11,7





# REACCIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN

## Consideraciones generales

Muchos procesos químicos importantes emplean electricidad para poder ocurrir, mientras que otros procesos químicos la producen (recuerde la batería que alimenta su calculadora, su reloj o su radio). Debido a la importancia de la electricidad en la sociedad moderna será útil para nosotros examinar el área de la electroquímica, que trata de las relaciones que existen entre la electricidad y las reacciones químicas. Así podremos tener una visión de temas tan diversos como construcción y operación de baterías, electrodeposición de metales y corrosión de materiales. Debido a que la electricidad involucra un flujo de electrones, la electroquímica se enfoca sobre reacciones de óxido-reducción (o reacciones redox) donde los electrones se transfieren desde una sustancia química a otra. Este tipo de reacciones ocurre en una amplia variedad de condiciones (en fase gaseosa o sólida, por ejemplo) pero las más numerosas e importantes ocurren en solución acuosa. Una reacción de óxido-reducción es aquella en que una o más sustancias sufren un cambio en su estado de oxidación (o número de oxidación). Esto implica entonces que exista una especie que pierda electrones (y que por ello su estado de oxidación final sea más positivo) junto con otra especie que tome electrones (y que por ello su estado de oxidación final sea más negativo). De la primera especie se dice que se oxida, y de la segunda se dice que se reduce.

El poder oxidante, así como la acidez, son los dos parámetros más importantes de un ambiente sedimentario, determinando conjuntamente los límites de estabilidad de todos los minerales allí presentes.

## Fundamentos

Una reacción particular puede involucrar iones, no-electrolitos, gases, líquidos inmiscibles o sólidos, como también sustancias disueltas. Las ecuaciones que escribimos para este tipo de reacciones pueden ser **ecuaciones moleculares** o pueden, explícitamente, mostrar que los electrolitos fuertes se encuentran presentes como iones. Los iones que no sufren cambios en el curso de la reacción suelen denominarse **iones espectadores** ya que ellos aparecen en la misma forma en ambos lados de la ecuación química. **La ecuación iónica neta** muestra sólo aquellas sustan-

cias que sufren algún cambio en la reacción; es decir los iones espectadores son eliminados de ambos lados de la ecuación. La ecuación iónica neta expresa el proceso esencial que ocurre en la reacción.

Las **reacciones de oxido-reducción** son aquellas reacciones que involucran un cambio en el estado de oxidación de uno o más elementos. Cada reacción de oxido-reducción tiene una sustancia que es oxidada, esto es, que sufre un aumento en su estado de oxidación. La sustancia que sufre la oxidación es considerada como un **agente reductor**, debido a que ella provoca la reducción de alguna otra sustancia. En forma similar, una sustancia que sufre una reducción en su estado de oxidación es referida como un **agente oxidante**, debido a que causa la oxidación de otra sustancia.

En uno de los métodos para balancear las reacciones de oxidación-reducción, denominada **método del número de oxidación**, se identifican primero los cambios en el número de oxidación de todas las especies participantes y se balancean dentro de la ecuación global. Otro método, denominado de las **hemi-reacciones**, divide el proceso global en dos medias reacciones, una para la oxidación y la otra para la reducción. Cada media reacción es balanceada por separado y luego son sumadas con coeficientes apropiados para obtener un balance de electrones ganados y perdidos.

Una amplia variedad de sustancias sirven como agentes oxidantes y reductores útiles en soluciones acuosas. Peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) y ácido nítrico son ejemplos de agentes oxidantes; ácido sulfuroso y el ión estaño (II) son ejemplos de agentes reductores.

Las reacciones redox espontáneas pueden ser utilizadas para generar electricidad en **celdas voltaicas**; inversamente, la electricidad puede utilizarse para generar sustancias químicas mediante reacciones que son no espontáneas en **celdas electrolíticas**. En cualquiera de estos casos, el electrodo donde ocurre la oxidación se denomina **ánodo** y donde ocurre la reducción se denomina **cátodo**. **Potenciales de electrodo estándar** se encuentran tabulados para una gran cantidad de hemi-reacciones, usualmente escritos en forma de reducción. Estos potenciales indican la tendencia de reactivos en condiciones estándar a transformarse en productos en condiciones estándar. El potencial de una hemi-reacción de oxidación es de igual magnitud pero de signo opuesto que dicha hemi-reacción escrita como reducción. La suma de los potenciales de oxidación y de reducción de las dos hemi-reacciones acopladas para dar una reacción global constituye la **fuerza electromotriz (fem)** de dicha reacción. Cuanto más positivo sea este valor más espontánea será la tendencia a producirse para dicha reacción. Por el contrario, un valor negativo indica que la reacción no ocurrirá espontáneamente. La fem estándar de una reacción está relacionada con la constante de equilibrio de la reacción según:

$$E^0 = (2,303RT/nF) \times \log K$$

donde "n" es el número de electrones transferidos en la reacción global y F es la **constante de Faraday** ( $F = 96.484 \text{ coulombios/mol e}^-$ ). Este valor corresponde a la carga contenida en un mol de electrones. La fem de la celda está relacionada con la concentración (en condiciones no estándar) de las especies intervinientes a través de la **ecuación de Nerst**:

$$E = E^\circ + - (2,303RT/nF) \times \log Q$$

donde Q es el cociente de reacción para las condiciones de concentración dadas. Cuando se alcanza un estado de equilibrio ocurre que  $E=0$ .

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1. Deduzca los números de oxidación de cada uno de los átomos en las siguientes especies:

- |                           |                           |                                      |                                      |
|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| a) Zn                     | b) $\text{Co}^{+2}$       | c) $\text{H}_2\text{O}$              | d) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ |
| e) $\text{HNO}_3$         | f) $\text{NO}$            | g) $\text{KMnO}_4$                   | h) $\text{NH}_3$                     |
| i) $\text{H}_2\text{O}_2$ | j) $\text{N}_2\text{O}_3$ | k) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | l) $\text{N}_2$                      |

2. Indique cuáles de las siguientes reacciones corresponden a procesos redox. Justifique su respuesta:

- $\text{HCl (ac)} + \text{NaOH (ac)} \rightarrow \text{NaCl (ac)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
- $2\text{Mg (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{MgO (s)}$
- $\text{Br}_2 \text{ (l)} + 2 \text{NaI (ac)} \rightarrow 2\text{NaBr (ac)} + \text{I}_2 \text{ (g)}$
- $\text{AgNO}_3 \text{ (ac)} + \text{NaCl (ac)} \rightarrow \text{AgCl (s)} + \text{NaNO}_3 \text{ (ac)}$
- $\text{Zn (s)} + 2 \text{HCl (ac)} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{ZnCl}_2 \text{ (ac)}$

3. Igualar las siguientes ecuaciones redox por el método del ión-electrón. Indique en todos los casos: el agente oxidante, el agente reductor y la sustancia o ión que se oxida. (Utilice la tabla y el cuadro adjuntos al final de la guía)

### I. Medio Acido

- $\text{HNO}_3 \text{ (ac)} + \text{Zn (s)} \leftrightarrow \text{Zn(NO}_3)_2 \text{ (ac)} + \text{NO}_3 \text{ (NH}_4) \text{ (ac)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
- $\text{SH}_2 \text{ (g)} + \text{HNO}_3 \text{ (ac)} \leftrightarrow \text{S (s)} + \text{NO (g)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
- $\text{MnO}_2 \text{ (s)} + \text{HBr (ac)} \leftrightarrow \text{Br}_2 \text{ (ac)} + \text{MnBr}_2 \text{ (ac)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
- $\text{NO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} \leftrightarrow \text{HNO}_3 \text{ (ac)} + \text{NO (g)}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=2} \text{ (ac)} + \text{H}_3\text{AsO}_3 \text{ (ac)} \leftrightarrow \text{Cr}^{+3} \text{ (ac)} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \text{ (ac)}$
- $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
- $\text{HNO}_3 \text{ (ac)} + \text{Zn (s)} \leftrightarrow \text{Zn(NO}_3)_2 \text{ (ac)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
- $\text{KMnO}_4 \text{ (ac)} + \text{HCl (ac)} \leftrightarrow \text{MnCl}_2 \text{ (ac)} + \text{KCl (ac)} + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$

### II. Medio Alcalino

- a)  $\text{CrO}_2^- (\text{ac}) + \text{ClO}^- (\text{ac}) \leftrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$
- c)  $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$
- d)  $\text{MnO}_4^- (\text{ac}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{ac}) \leftrightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- e)  $\text{P}_4 (\text{s}) + \text{OHNa} (\text{ac}) \leftrightarrow \text{PH}_3 (\text{g}) + \text{PO}_3\text{H}_2\text{Na} (\text{ac})$
- f)  $\text{Al} (\text{s}) + \text{OH}^- (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AlO}_2^- (\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$

4.

a) De los siguientes pares indique cuál sustancia es el mejor agente oxidante en condiciones estándar:

- i)  $\text{Li}^+ / \text{Ca}^{+2}$       ii)  $\text{Br}_2 / \text{H}_2\text{O}$       iii)  $\text{Cl}_2 / \text{F}_2$       iv)  $\text{Cl}_2 / \text{ClO}_3^-$

b) Idem como mejor agente reductor de cada par:

- i)  $\text{Ni} / \text{Fe}$       ii)  $\text{H}_2 / \text{Mg}$       iii)  $\text{SO}_4^{2-} / \text{F}^-$       iv)  $\text{Sn} / \text{Mn}$

5. Dados los siguientes potenciales estándar:

- a)  $\text{BrO}_3^- (\text{ac}) + 6 \text{H}^+ (\text{ac}) + 5 \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{Br}_2 (\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{O}$        $E^\circ = 1,52\text{V}$
- b)  $\text{Pb}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} (\text{s})$        $E^\circ = -1,52\text{V}$
- c)  $\text{Al}^{+3} (\text{ac}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al} (\text{s})$        $E^\circ = -1,66\text{V}$
- d)  $\text{MnO}_4^- (\text{ac}) + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{ac}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$        $E^\circ = 1,51\text{V}$

6. Diga cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas y cuáles falsas:

- I. En condiciones estándar si a una solución de permanganato de potasio en medio ácido se le agrega plomo, se produce  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ .
- II. En condiciones estándar el aluminio es capaz de reducir al ión  $\text{BrO}_3^-$  pero no al  $\text{Pb}^{2+}$ .
- III. La reacción que se produce espontáneamente en la celda galvánica formada por los electrodos (a) y (c) en condiciones estándar tiene como productos al ión  $\text{Al}^{3+}$  y al  $\text{Br}_2$ .
- IV. En la celda constituida por una hemicelda  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$  (1M) y otra de  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$  (1M), se produce espontáneamente un flujo de electrones desde el electrodo de Al al electrodo Pb.

7. Considere los siguientes potenciales Redox:

- a)  $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$        $E^\circ = 0,89 \text{ V}$
- b)  $\text{Cr}^{+3} + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr} (\text{s})$        $E^\circ = -0,76 \text{ V}$
- c)  $\text{Cu}^{+2} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu} (\text{s})$        $E^\circ = 0,34 \text{ V}$
- d)  $\text{Au}^{+3} + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Au} (\text{s})$        $E^\circ = 1,50 \text{ V}$
- e)  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{s})$        $E^\circ = 0,80 \text{ V}$

Si se coloca  $\text{Cr} (\text{s})$ ,  $\text{Cu} (\text{s})$ ,  $\text{Ag} (\text{s})$  o  $\text{Au} (\text{s})$ , en contacto con una solución de hipoclorito de sodio ( $\text{ClO}^-$ ), ¿cuáles metales se oxidarán y cuáles no? Justifique

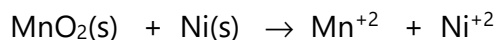
8. Se sumergen varios metales en una solución que contiene sales de otros metales. Indicar en que caso el metal en la solución se deposita sobre la barra metálica.

- a) Barra de Al sumergida en una solución de  $\text{Cu}^{+2}$
- b) Barra de Cu sumergida en una solución de  $\text{Al}^{+3}$
- c) Barra de Ag sumergida en una solución de  $\text{Zn}^{+2}$
- d) Barra de Zn sumergida en una solución de  $\text{Ag}^{+}$

9. Una barra de  $\text{Ag}^0$  sumergida en una solución de  $\text{Ag}^+$  1M y una de  $\text{Zn}^0$  en una solución de iones  $\text{Zn}^{2+}$  1M,

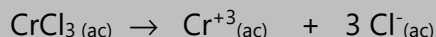
- a) Como armaría la celda?
- b) Escribir la reacción global de la pila
- c) Calcular el potencial de la pila si la concentración de los iones en solución es 0,15M en cada caso.
- d) ¿Cuál será el valor de la  $K_c$  de la reacción global?

10. Calcule que potencial que tendría una pila cuya reacción global es:



Las concentraciones de  $\text{Mn}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  son 0,1M y el pH es 2.

11. Calcule la cantidad de Cr metálico depositado en un cátodo de hierro y la cantidad de  $\text{Cl}_2$  liberado en un ánodo de grafito, sumergidos en una solución que contiene  $\text{CrCl}_3$  cuando por esa solución pasan durante 52 minutos una corriente de 11 Amp.

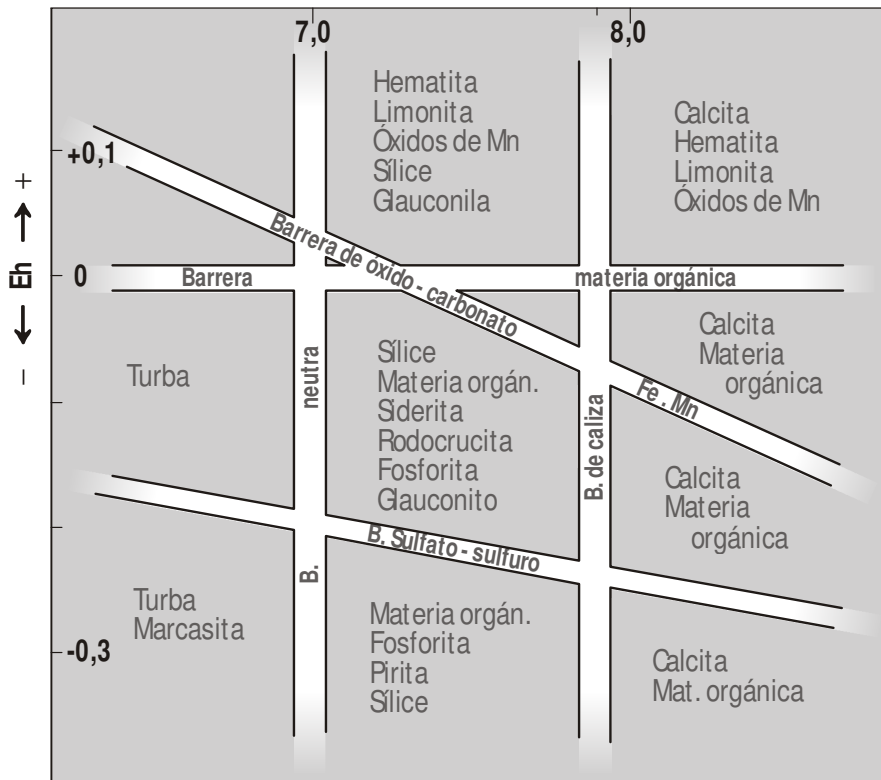


12. Durante la electrólisis del cloruro de magnesio fundido:

- a) ¿cuántos gramos de Mg se producen cuando pasan  $5,80 \cdot 10^3$  Culombios a través de la célula?
- b) ¿cuánto tiempo se tarda en depositar 1,50 g de Mg con una corriente de 15 A

13. En función del siguiente diagrama Eh-pH, responda:

- a) ¿Cuáles son las condiciones redox que caracterizan los ambientes palustres? ¿Qué minerales se forman bajo esas condiciones?
- b) ¿Bajo qué condiciones químicas se forma calcita en ausencia de materia orgánica?



Condiciones químicas de un ambiente sedimentario, con relación a los potenciales Eh y pH (según Krumbein y Garrels, 1952)

## Resultados

2. b, c y e.

4.

- a) i)  $\text{Ca}^{2+}$  ii)  $\text{Br}_2$  iii)  $\text{F}_2$  iv)  $\text{ClO}_3^-$   
 b) i) Fe, ii) Mg, iii)  $\text{SO}_4^{2-}$ , iv) Mn

5. I, III y IV: verdaderas; II. Falsa

7. Se oxidan: Cr, Cu y Ag. No se oxida el Au

8.

- a) Se deposita Cu;  
 b) no se deposita Al;  
 c) no se deposita Zn;  
 c) se deposita Ag<sup>9</sup>

c) 1,5376 V

d)  $9,18 \times 10^{52}$

10. 1,301V

11. 6,2 g Cr y 4,0 L de  $\text{Cl}_2$

12.

- a) 0,73g  
 b) 794,2s

