



textos

universitarios

Sabino José Menolasina Monrreal

5

EQUILIBRIOS QUÍMICOS



EQUILIBRIOS QUÍMICOS



UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES
VENEZUELA



PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
Autoridades universitarias

Rector

Mario Bonucci Rossini

• **Vicerrectora Académica**

Patricia Rosenzweig Levy

• **Vicerrector Administrativo**

Manuel Aranguren Rincón

• **Secretario (I)**

Manuel Joaquín Morocoima

SELLO EDITORIAL PUBLICACIONES
DEL VICERRECTORADO ACADÉMICO

• **Presidenta**

Patricia Rosenzweig Levy

• **Coordinadora**

Marysela Coromoto Morillo Moreno

• **Consejo editorial**

Patricia Rosenzweig Levy

Marysela Coromoto Morillo Moreno

María Teresa Celis

Marlene Bauste

Francisco Grisolia

Jonás Arturo Montilva

Joan Fernando Chipia L.

María Luisa Lazzaro

Alix Madrid

COLECCIÓN TEXTOS UNIVERSITARIOS:
CIENCIAS NATURALES

Sello Editorial Publicaciones del
Vicerrectorado Académico

Los trabajos publicados en esta colección han sido rigurosamente seleccionados y arbitrados por especialistas en las diferentes disciplinas.

**COLECCIÓN TEXTOS
UNIVERSITARIOS:
CIENCIAS NATURALES**
Sello Editorial Publicaciones
Vicerrectorado Académico

MONOGRAFÍAS DE QUÍMICA BÁSICA Y APLICADA
5 EQUILIBRIOS QUÍMICOS
Primera edición digital, 2025

© Universidad de Los Andes
Sello Editorial Publicaciones del
Vicerrectorado Académico
de la Universidad de Los Andes
© SABINO JOSÉ MENOLASINA MONREAL

Hecho el depósito de ley
Depósito Legal: ME2025000004
ISBN: 978-980-11-2203-6



Corrección de estilo:

Carlos Perdomo Ramírez

Diagramación:

Sabino José Menolasina Monreal
Raquel Morales Soto

Diseño de la portada:

Raquel Morales Soto
Imágenes de portada tomadas por
Sabino Menolasina Monreal desde:
<http://imagenes.pexels.com/photos/>

Universidad de Los Andes
Av. 3 Independencia,
Edificio Central del Rectorado,
Mérida, Venezuela.
publicacionesva@ula.ve
publicacionesva@gmail.com
<http://www2.ula.ve/publicaciones-academico>

Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra sin la autorización escrita de los autores y editores.

Editado en la República Bolivariana de Venezuela

COLECCIÓN DE TEXTOS UNIVERSITARIOS

Esta colección contempla la edición de textos académicos que sirven de apoyo docente en las áreas del conocimiento existentes en la Universidad: Ciencias Humanísticas y Sociales, las Ciencias Naturales, la Ingeniería y la Tecnología, la Medicina y las ciencias de la salud y las ciencias agrícolas.

Entre los objetivos específicos de esta colección resaltan:

- Estimular la edición de libros al servicio de la docencia.
- Editar la obra científica de los profesores de nuestra Casa de Estudios.
- Publicar las investigaciones generadas en los centros e institutos de investigación.

Hasta ahora, un número considerable de textos universitarios ha sido publicado por miembros de nuestra planta profesoral, obras de las que se han beneficiado por igual estudiantes y docentes, en la búsqueda del mejoramiento de la calidad de nuestra educación de pre y posgrado.



**UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES**



**PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO**

MONOGRAFÍAS DE QUÍMICA BÁSICA Y APLICADA

5

EQUILIBRIOS QUÍMICOS



**PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO**

Universidad de Los Andes
Mérida 2025 - Venezuela

MONOGRAFÍAS DE QUÍMICA BÁSICA Y APLICADA

5

EQUILIBRIOS QUÍMICOS

SABINO JOSÉ MENOLASINA MONRREAL

COLECCIÓN TEXTOS UNIVERSITARIOS:

Ciencias Naturales

**Sello Editorial Publicaciones del Vicerrectorado Académico
Universidad de Los Andes**

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	9
PRÓLOGO	11
CAPÍTULO 1 Sistemas químicos en equilibrio	13
CAPÍTULO 2 Equilibrio ácido-base.....	71
CAPÍTULO 3 Equilibrio de Solubilidad.....	157
CAPÍTULO 4 Equilibrio Redox	205
BIBLIOGRAFÍA	293

PRESENTACIÓN

Hoy en día, un gran número de campos científicos y tecnológicos requieren de conocimientos de Química. Sin embargo, nuestra sociedad en general tiene una visión poco favorable de la misma, debido a su desconocimiento y a las formas poco significativas de su aprendizaje que se brindaron en bachillerato, lo cual conlleva a ser una de las disciplinas menos elegidas para estudiar en las Universidades.

En bachillerato, la asignatura de Química se enseña “poca y mal” y la forma como se enseña no es atractiva, lo cual origina que los alumnos no la puedan entender. En las discusiones que se plantean relacionadas con la educación en Química siempre está la necesidad de libros de Química que se adapten a las particularidades de los estudiantes que inician sus estudios universitarios y que los mismos mantengan un buen nivel en el desarrollo de los conceptos básicos. A pesar de la diversidad de buenos libros de Química General existentes en el mercado, pocos son los que reúnen las cualidades expresadas arriba. Muchos de estos libros no contemplan la preparación integral que tienen los estudiantes, ni las exigencias programáticas de los cursos que se dictan en nuestras Universidades sobre química básica y aplicada.

Debido a la forma en que han sido estructurados muchos de estos libros de química, el proceso de aprendizaje de la Química se ve afectado, dificultándolo y produciendo en el estudiante miedo y rechazo.

La colección: Monografías de Química Básica y Aplicada fue concebida tomando en consideración las inquietudes que han presentado un gran número de estudiantes que han realizado los cursos de química general y aplicada, y los cursos de fisicoquímica impartidos por mi persona durante casi treinta años de docencia en la Universidad de Los Andes, Venezuela, así como en otras Universidades latinoamericanas. Esta obra ha sido diseñada para ser utilizada por estudiantes

universitarios, politécnicos y tecnológicos de aquellas carreras, entre cuyo diseño curricular se contemplen cursos de química básica y aplicada.

A diferencia de otros textos convencionales de química, esta obra está constituida por una serie de seis (6) monografías contentivas de uno o más temas relacionados entre sí, distribuidos en capítulos, donde se expone tópicos de interés en el aprendizaje de la Química básica y aplicada.

Al final de cada uno de los capítulos descritos en cada monografía hay una sección con ejercicios resueltos en su mayoría paso a paso y relacionados con los temas explicados con la finalidad de que sirvan de material de evaluación para los estudiantes.

La colección: Monografías de Química Básica y Aplicada está constituida por:

MONOGRAFÍA 1: LA MATERIA, SUS ESTADOS, PROPIEDADES, COMPOSICIÓN, TEORIAS Y LEYES QUE LA GOBIERNAN.

MONOGRAFÍA 2: ENLACE QUÍMICO

MONOGRAFÍA 3. FORMULAS, ECUACIONES QUÍMICAS Y NOMENCLATURA

MONOGRAFÍA 4: MEZCLAS HETEROGÉNEAS Y DISOLUCIONES

MONOGRAFÍA 5: EQUILIBRIOS QUÍMICOS

MONOGRAFÍA 6: ANÁLISIS QUÍMICO

Esta colección de monografías consta de mas de 550 ejercicios resueltos paso a paso y se espera que su utilización contribuya de una manera fácil en los diferentes programas de química básica y aplicada, para estudiantes interesados en carreras científicas ya sea química, biología, ingeniería, geología y carreras de ciencias de la salud como, medicina, farmacia y bionálisis; reduciendo el costo de la adquisición de libros que se requieren para cumplir con los programas específicos.

En fin, en esta colección de monografías de química básica y aplicada, se busca que cada una sea explicativa y completa del material necesario para que el proceso de aprendizaje por parte del estudiante se le haga fácil, interesante y amigable.

PRÓLOGO

El estudio de las características y alteraciones de los estados de equilibrio químico constituyen una de las principales metas teóricas de la ciencia química y representa una parte básica de los primeros cursos de química y es aplicado fundamentalmente a problemas relacionados con disoluciones iónicas o a reacciones que tiene lugar en el estado gaseoso.

Cuando un sistema químico se encuentra en equilibrio, las concentraciones de las especies que participan en dicho equilibrio reflejan la tendencia intrínseca de las mismas a existir bien sea como moléculas de reaccionantes o bien como moléculas de productos. Por lo tanto, la descripción cuantitativa del estado de equilibrio es necesaria para reemplazar los razonamientos cualitativos acerca de la tendencia de una reacción a proseguir por expresiones definidas y numéricas del grado de conversión de reaccionantes a productos.

La estructura didáctica de esta monografía sobre equilibrios químicos ha sido diseñada para despertar el interés y la curiosidad del estudiante por el tema, y que, con el menor esfuerzo posible, el estudiante adquiera los conocimientos necesarios que le permitan razonar y comprender los cálculos que realiza de los diferentes equilibrios químicos, sin necesidad de memorizar fórmulas para tal fin.

El autor en esta monografía ha querido poner al alcance de profesores y alumnos un estudio detallado y actualizado sobre los diferentes equilibrios químicos existentes. Una vez estudiado los conceptos fundamentales presentes en la monografía, el estudiante podrá, analizar fácilmente una gran variedad de problemas planteados y resueltos paso a paso.

En el capítulo I, se describe los sistemas químicos en equilibrio, como se clasifican y como se reconocen, así como el significado de la constante de equilibrio y los factores que afectan el equilibrio químico.

En el capítulo II, se describen: el equilibrio ácido-base y pH de disoluciones acuosas de ácidos y bases débiles monoproticos y poliproticos, los sistemas buffer y su importancia para la vida. Así como, las reacciones de neutralización y curvas de valoración de diferentes sistemas ácido-base.

En el capítulo III, se describen: el equilibrio de solubilidad, el producto de solubilidad, los factores que afectan la solubilidad de un sólido iónico poco soluble y las reacciones de precipitación y sus aplicaciones.

En el capítulo IV, se describen: el equilibrio de oxidación-reducción y sus aplicaciones

CAPÍTULO 1

Sistemas químicos en equilibrio

Sabino José Menolasina Monrreal

1.1. Introducción

Se denomina equilibrio al estado en el cual se encuentra un sistema cuando las fuerzas que actúan sobre él se compensan y anulan recíprocamente.

Desde el punto de vista cualitativo, un sistema químico cerrado alcanza un estado de equilibrio dinámico, cuando dos procesos inversos ocurren simultánea y continuamente a la misma velocidad, lo cual permite que la composición de dicho sistema permanezca constante [1].

Es decir, un sistema químico en equilibrio se encuentra en un estado en el cual no se produce un cambio neto adicional debido a que dicho sistema es un sistema reversible en el que las velocidades a las cuales ocurren los dos procesos inversos son iguales bajo ciertas condiciones experimentales.

Un sistema químico puede alcanzar un equilibrio físico o un equilibrio químico.

1.2. Sistema químico en equilibrio físico

En un sistema químico, el equilibrio físico se da entre dos fases de una misma sustancia, debido a que los cambios que ocurren son procesos físicos.

Por ejemplo, la evaporación y la condensación del agua en un recipiente cerrado a una temperatura determinada:

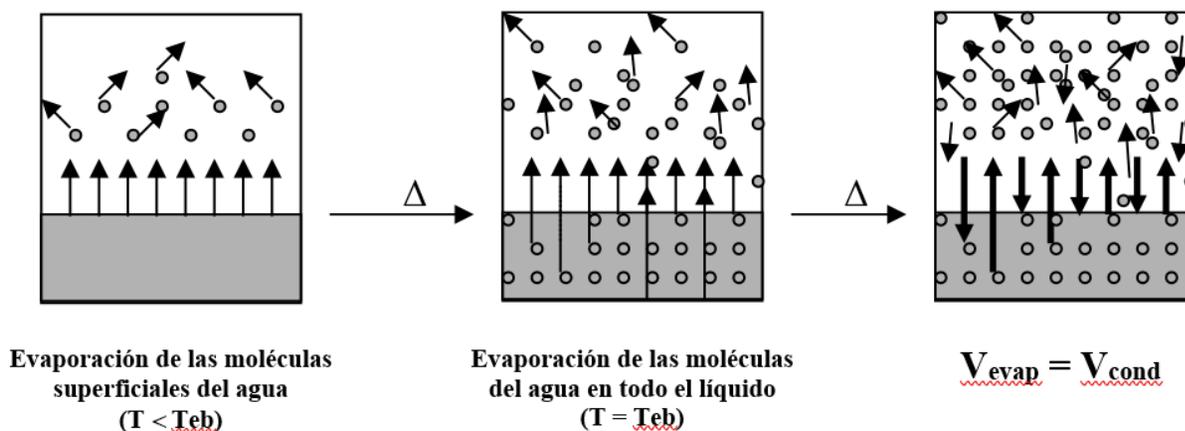


Figura 1.1. Equilibrio físico entre dos fases de un sistema químico [Del autor]

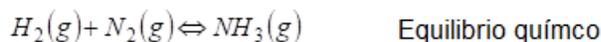
Cuando la velocidad de evaporación (V_{evap}) es igual a la velocidad de condensación (V_{cond}), el número de moléculas de H_2O que dejan la fase líquida es igual al número de moléculas de H_2O que regresan a ella:



1.3. Sistema químico en equilibrio químico

En un sistema químico, durante una reacción química, el equilibrio químico se establece entre los reactantes (las especies que reaccionan) y los productos (las especies que se forman), cuando las velocidades de las reacciones tanto directa como inversa se hacen iguales y las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes.

Un ejemplo de este tipo de equilibrio químico es la reacción:



La reacción entre H_2 y N_2 para formar NH_3 es uno de los equilibrios más importantes que se conocen en la industria debido a que se utiliza para capturar nitrógeno de la atmósfera en una forma que se pueda utilizar para fabricar fertilizantes y muchos otros productos químicos.

El equilibrio químico que alcanza un sistema químico puede ser homogéneo u heterogéneo.

Es homogéneo si en la reacción química en equilibrio, todas las especies reaccionantes se encuentran en la misma fase:



El equilibrio químico heterogéneo se da en una reacción reversible en la que intervienen reactivos y productos en distintas fases:



Para poder entender que el equilibrio químico se alcanza cuando las velocidades de las reacciones directas e inversas en una reacción química se igualan y las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes, es necesario comprender primero en que consiste la velocidad de una reacción.

La velocidad de una reacción química se define como la velocidad a la cual cambia la concentración de una o más especies químicas presentes en la reacción en función del tiempo:

$$v = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Cuando se lleva a cabo una reacción química, el comportamiento del cambio de la concentración en función del tiempo, ya sea de las especies reaccionantes o de las especies químicas que se producen, se puede representar a través del siguiente esquema (**figura 1.2**):

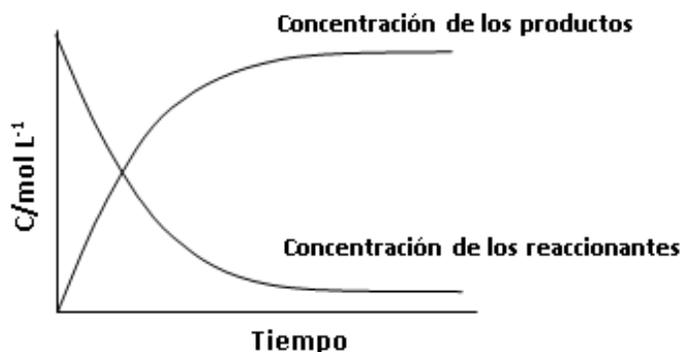


Figura 1.2. Representación esquemática de la variación de la concentración de los reaccionantes o productos en función del tiempo de la reacción química [Del autor]

1.3.1. Factores que afectan la velocidad de una reacción química

Se conoce que hay reacciones más rápidas que otras. Ciertas reacciones transcurren tan rápidamente que prácticamente se consideran como reacciones instantáneas. Mientras que otras reacciones son tan extraordinariamente lentas que se puede decir que no tienen lugar a pesar de que tienen constantes de equilibrio bastante elevadas. Debido a este fenómeno, debemos comprender los factores que controlan o influyen en la velocidad de una reacción química. Los factores principales que afectan la velocidad de una reacción son:

- Temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción química
- Estado físico y naturaleza de las sustancias reaccionantes
- La presencia de sustancias que actúan como catalizadores o inhibidores de la reacción química

- Concentración (o presión en caso de gases) de las sustancias que intervienen en la reacción química.

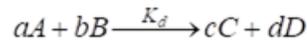
La influencia de este último factor se puede comprender analizando la figura 1.2. A medida que transcurre el tiempo de la reacción química, la velocidad de reacción disminuye debido a que disminuye la concentración de las sustancias reaccionantes, y a la inversa, la velocidad aumenta cuando se incrementa la concentración de las sustancias que se están produciendo en la reacción. En esta figura se observa, además que la concentración cambia rápidamente y después se acerca lentamente a las concentraciones límites que existen en el equilibrio. No solo disminuye la concentración de las sustancias reaccionantes, sino también la velocidad de cambio de su concentración a medida que avanza la reacción y, es por ello, que la misma se expresa como $\partial C/\partial t$, el cambio de concentración por unidad de tiempo en un instante determinado.

1.3.2. Constante de equilibrio (K_{eq})

La influencia de la concentración de las sustancias presentes en una reacción química viene dada por la Ley de Guldberg y Waage (1864) [2], conocida como la ley de acción de masas, a través de la cual se identifica la afinidad química de las sustancias con una fuerza, de forma que la condición de equilibrio supone un balance de dos fuerzas opuestas y de igual magnitud.

Sin embargo, J. H. Van't Hoff en el año 1877 y posteriormente en 1884 en su libro *Études de dynamique chimique* [3], abandonó la idea de fuerza química y explicó el estado de equilibrio químico en términos estrictamente cinéticos. Según este autor, en cualquier proceso reversible, a una determinada temperatura, el equilibrio químico se alcanza cuando las velocidades directa e inversa son idénticas.

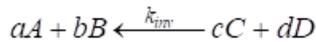
La velocidad de una reacción es proporcional al producto de las masas activas de cada una de las sustancias reaccionantes. Para un sistema ideal, la masa activa corresponde a la concentración molar. El coeficiente estequiométrico de la sustancia en la ecuación balanceada aparece como exponente de su concentración en la expresión de la velocidad de reacción. Así, por ejemplo, para la reacción directa:



la velocidad de la reacción directa, v_d , es igual a:

$$v_d = k_d [A]^a [B]^b$$

donde k_d es la constante de velocidad de la reacción directa, la cual dependerá de los factores antes mencionados. Al producirse el proceso inverso en el cual los productos comienzan a reaccionar para pasar nuevamente a las sustancias A y B:



la velocidad de la reacción inversa es expresada como:

$$v_{inv} = k_{inv} [C]^c [D]^d$$

donde k_{inv} es la constante de velocidad de la reacción inversa, la cual también dependerá de los factores antes mencionados.

Cuando se alcanza el equilibrio químico:



la igualdad de las dos velocidades de reacción, directa e inversa, permite conocer la relación entre las concentraciones de las sustancias reaccionantes en el punto de equilibrio:

$$v_{inv} = k_{inv} [C]^c [D]^d$$

$$v_d = v_{inv}$$

$$k_d[A]^a[B]^b = k_{inv}[C]^c[D]^d$$

$$\frac{k_d}{k_{inv}} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K_{eq}$$

donde k_{eq} , representa la constante de equilibrio y se suele representarse como K_C es decir, la relación entre las concentraciones de las sustancias reaccionantes en el punto de equilibrio.

Esta constante de equilibrio depende de la temperatura, pero no de otras variables experimentales, tales como, presión o composición de la mezcla reaccionante. Se debe resaltar además que la obtención de la expresión de la constante de equilibrio a partir de las correspondientes ecuaciones de velocidad sólo es válida para reacciones elementales. La idea básica que debe ser asumida es el carácter dinámico del equilibrio químico.

Las constantes de equilibrio para reacciones químicas deben ser, en sentido estricto, escritas en términos de las actividades de las especies participantes. La actividad de una especie está relacionada con su concentración a través de un factor llamado coeficiente de actividad. En algunos casos, la actividad de un reactante es esencialmente igual a su concentración y podemos escribir la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de las especies participantes, tal como lo expresamos anteriormente.

El significado del valor de K_C se muestra esquemáticamente a continuación:

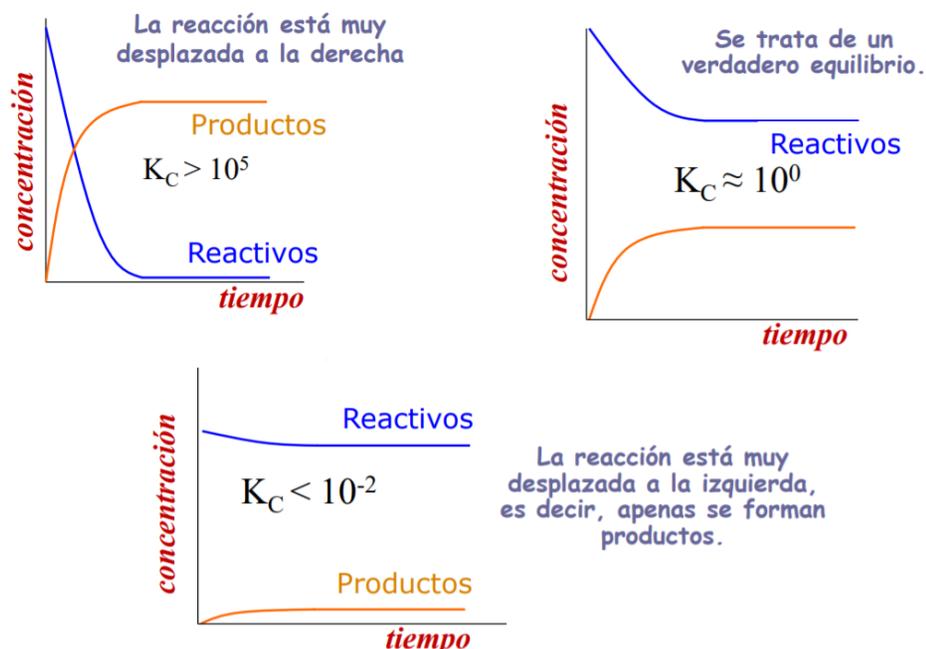


Figura 1.3. Representación esquemática del valor de K_C [4a]

1.3.2.1. Relación entre K_C y K_P

La ecuación de la constante de equilibrio se cumple cuando todas las sustancias que participan en la reacción química en equilibrio son sustancias gaseosas cuyas concentraciones han sido expresadas en concentraciones molares (mol L^{-1}). Sin embargo, la constante de equilibrio puede expresarse también en término de sus presiones parciales, sustituyendo los términos de concentración en la ecuación anterior por la relación que se obtiene de despejar el término de concentración en la ecuación que representa la presión parcial de la sustancia gaseosa en función de su concentración:

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

siendo P_i la presión parcial de la sustancia gaseosa en el equilibrio y $[i]$ la concentración molar de la sustancia gaseosa.

Sustituyendo la ecuación (8) en la ecuación se tiene que:

$$K_c = \frac{\left(\frac{P_c}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} \rightarrow K_c = \frac{[P_c]^c [P_D]^d (RT)^{(a+b)}}{[P_A]^a [P_B]^b (RT)^{(c+d)}}$$

Donde:

$$K_p = \frac{[P_c]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b}$$

K_p es la constante de equilibrio en términos de las presiones parciales, por lo que:

$$K_c = K_p (RT)^{-[(c+d)-(a+b)]} = K_p (RT)^{-\Delta n} \rightarrow K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

siendo, $\Delta n = (c+d)-(a+b)$, la variación en el número de moles de las sustancias reaccionantes. La ecuación (11) muestra la relación entre K_p con K_c .

La expresión de la constante de equilibrio depende solamente de la estequiometría de la reacción y no de su mecanismo. El valor de la constante de equilibrio a una dada temperatura no depende de las cantidades iniciales de reactantes o productos, solo depende de la temperatura del sistema.

Por ejemplo, para la descomposición del tetróxido de nitrógeno en dióxido de nitrógeno, en la tabla 1.1 se muestra los valores experimentales obtenidos para la

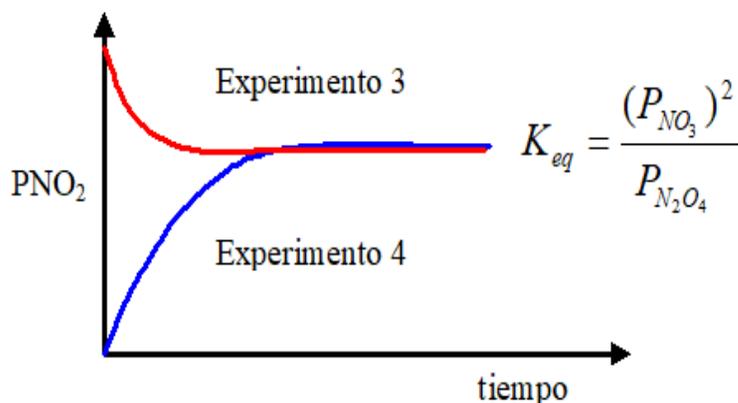
constante de equilibrio cuando se inicia la reacción desde el reaccionante o desde el producto:



Tabla 1.1. Valores experimentales del estudio de tetróxido de nitrógeno [1]

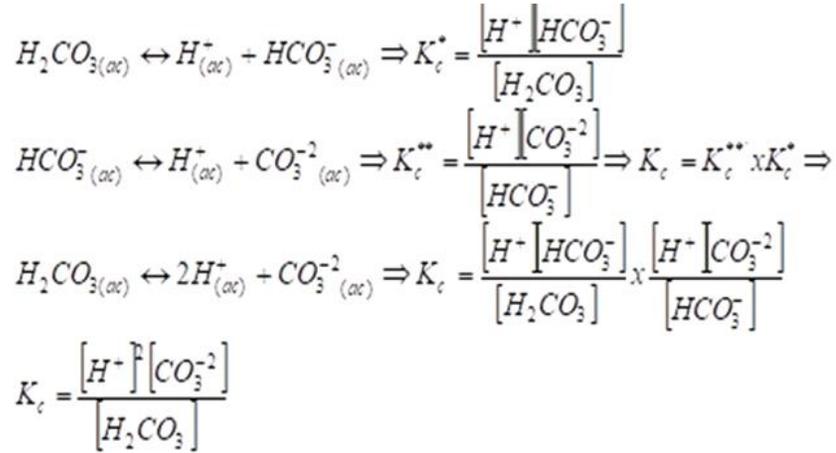
Exp.	PN ₂ O ₄ inicial (atm)	PNO ₂ inicial (atm)	PN ₂ O ₄ equilibrio (atm)	PN ₂ O ₄ equilibrio (atm)	K _{eq}
1	0	0,612	0,0429	0,526	6,45
2	0	0,919	0,0857	0,744	6,46
3	0	1,22	0,138	0,944	6,46
4	0,612	0	0,0138	0,944	6,46

Como puede apreciarse de esta tabla la constante de equilibrio no cambia apreciablemente independientemente de la cantidad de reactivo utilizado. El cálculo implica la sustitución de las concentraciones de equilibrio en la ecuación de la constante de equilibrio



Por otro lado, si la ecuación química puede expresarse como la suma de dos o más ecuaciones químicas, entonces la constante de equilibrio de la reacción total será el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

Ejemplo:



1.3.2.2. Pasos que seguir para la determinación de la constante de equilibrio

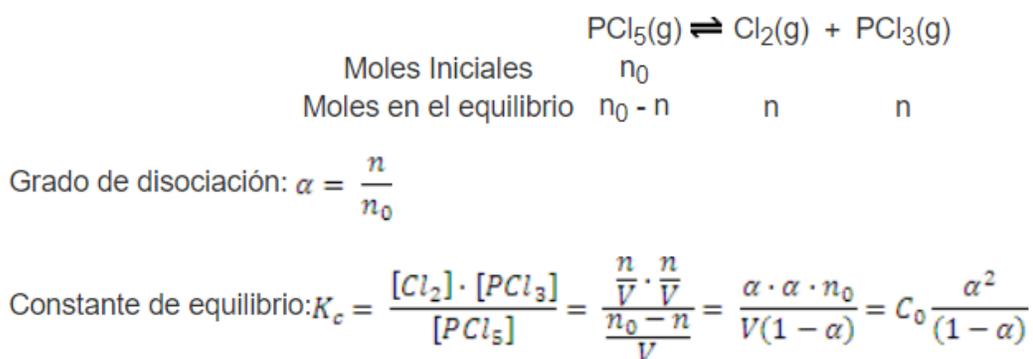
Para realiza el cálculo de la constante de equilibrio, se deben realizar los siguientes pasos:

- Plantear la reacción de equilibrio identificando reactantes y productos.
- Balancear la ecuación de equilibrio.
- Determinar el número de moles (o presiones) iniciales de reactantes.
- Identificar los cambios que sufren los reactantes y los que se generen en los productos.
- Determinar las concentraciones (o presiones) de todas las especies en el equilibrio.
- Con las concentraciones en el equilibrio plantear la constante de equilibrio.

1.3.2.3. Relación entre la constante de equilibrio y el grado de disociación (α)

El grado de disociación se define como el tanto por ciento de moles que se disocian o, también, el tanto por ciento de reactivo disociado en el equilibrio, α .

Por ejemplo, si se quiere la K_C del proceso de descomposición del pentacloruro de fósforo en función del grado de disociación, se comienza escribiendo la ecuación química y trabajando con moles:



1.4. Principio de Le Chatelier y sus aplicaciones

Henry Le Chatelier (1850-1936), en 1880 estudió la influencia de factores tales como la presión, la temperatura y la concentración en el equilibrio [4b]. En sus investigaciones, se mantuvo en estrecho contacto con los problemas planteados por la industria.

En 1888 Le Chatelier enunció su principio de la siguiente forma [4b]:

“Si un sistema en equilibrio se perturba o modifican sus condiciones (presión, temperatura, concentraciones) el equilibrio se rompe y el sistema evoluciona en la dirección que tiende a contrarrestar dicha modificación exterior, hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio”.

Le Chatelier formuló su principio de una forma totalmente inductiva, sin ofrecer ningún tipo de prueba teórica. Las aplicaciones industriales del principio de Le Chatelier le otorgaron una gran relevancia.

Sin embargo, ya desde 1909 diferentes autores, entre ellos varios premios Nobel: Ehrenfest, Planck, Bijvoet, Prigogine criticaron el carácter vago y ambiguo de las diferentes formulaciones.

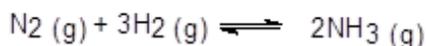
El Principio de Le Chatélier se utiliza para predecir direcciones de desplazamiento frente a cambios de presión, temperatura, volumen y de las concentraciones de los participantes, en diferentes equilibrios. A continuación, se mostrará la aplicación de dicho principio.

1.4.1. Cambio de la concentración de los participantes en una reacción química en equilibrio

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, cualquier modificación del equilibrio producirá un desplazamiento del sistema de manera de minimizar su efecto, por lo que si a un sistema químico en equilibrio le agregamos una sustancia (reactante o producto), la reacción sufrirá un cambio tal que permita reestablecer el equilibrio consumiendo parte de la sustancia agregada.

Si por el contrario se remueve una sustancia (reactivo o producto), esto causará que la reacción se desplace en la dirección tal que se induzca la producción de esa sustancia que se ha retirado.

Por ejemplo, para la siguiente reacción química en equilibrio:



Se tiene que:

Si se introduce más hidrógeno gaseoso, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, la reacción tenderá a compensar este incremento en la concentración de hidrógeno haciendo reaccionar esta sustancia con el nitrógeno de manera tal que se formará más producto, es decir, el equilibrio se desplaza hacia los productos (figura 1.4a) y lo mismo ocurrirá si se agrega más nitrógeno (figura 1.4b).

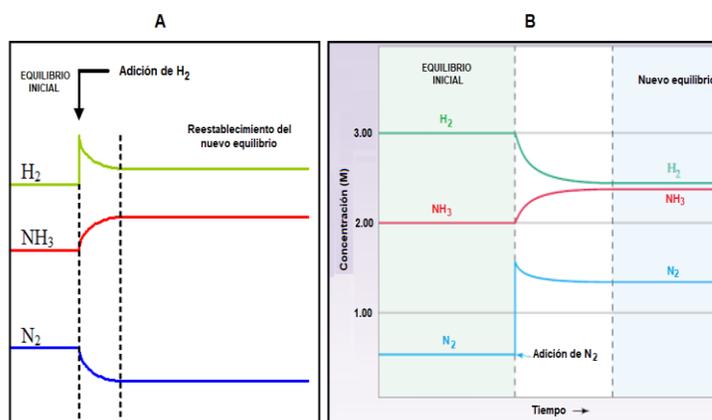


Figura 1.4. Modificación del equilibrio por cambios de la concentración [1]

1.4.2. Cambio de volumen o presión en una reacción química en equilibrio

Si un sistema se encuentra en equilibrio y se disminuye su volumen entonces su presión total deberá incrementarse. El principio de Le Chatelier nuevamente indica que el sistema responderá desplazando la posición de equilibrio de manera de reducir la presión, lo que implica que deberá disminuir el número total de moléculas de gas. Lo anterior puede resumirse como:

“A temperatura constante, una reducción en el volumen de una mezcla gaseosa en equilibrio causará que el sistema se desplace en la dirección que se reduzca el número de moles de gas. Lo contrario también es válido, un aumento en

el volumen causa un desplazamiento del equilibrio hacia la producción de mayor cantidad de moléculas de gas.”

Si analizamos lo que le ocurre al proceso Haber (reacción anterior) cuando se incrementa la presión de los gases reaccionantes se tiene que, el proceso se desplazará en el sentido de disminuir dicha presión y la única forma de hacerlo es que la reacción se desplace hacia la producción de mayor cantidad de producto, donde hay menor número de moles gaseosos, que en este caso es hacia la producción de amoníaco (NH_3).

1.4.3. Cambio de temperatura de la reacción química en equilibrio

La constante de equilibrio depende de la temperatura. Se ha encontrado experimentalmente que para una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$) la formación de productos es favorecida por la disminución de la temperatura. Por el lado contrario, para una reacción endotérmica ($\Delta H > 0$), cuando se aumenta la temperatura se favorece la generación de productos.

Reacción endotérmica: Aumento de T resulta en aumento de $K_{\text{equilibrio}}$

Reacción exotérmica: Aumento de T resulta en disminución de $K_{\text{equilibrio}}$

1.5. Cociente de reacción (Q) y su relación con la constante de equilibrio (K_C)

De acuerdo con la ley de acción de masas, se puede predecir la dirección en la cual una reacción en fase gaseosa procederá espontáneamente cuando ambos reaccionantes y productos son mezclados entre sí. Según la ecuación (6), se puede definir el cociente de reacción (Q):

$$Q = \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b}$$

En esta ecuación, las presiones parciales de las sustancias corresponden a las presiones parciales que ejercen los gases cuando se mezclan inicialmente, es decir, no representan las presiones parciales en el equilibrio, por lo tanto, la magnitud de Q va a depender del tiempo. A medida que la reacción se aproxime al equilibrio Q se aproxima a la constante de equilibrio (K_C).

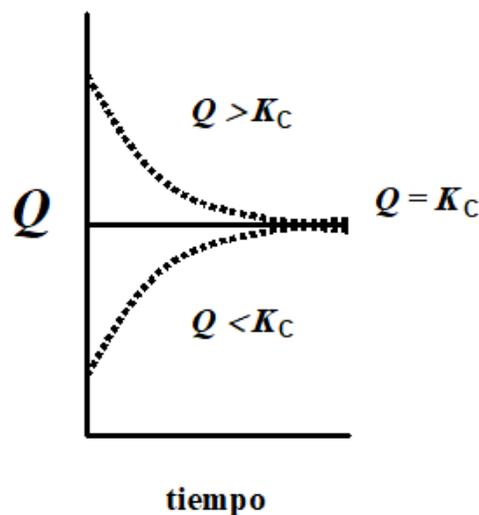


Figura 1.5. Relación entre el cociente de reacción y la constante de equilibrio [1]

La relación de las presiones parciales iniciales da un cociente de reacción, cuya magnitud relacionada con K_C , determina la dirección en la cual la reacción procederá espontáneamente hacia el equilibrio. Si Q es menor que K_C , entonces debe incrementarse a medida que pase el tiempo de reacción con la finalidad de alcanzar el equilibrio. Para ello, las presiones parciales de los productos deben incrementarse y la de los reaccionantes debe disminuir. Es decir, la reacción procede de izquierda a derecha (formación de productos). Si, por el contrario, Q es mayor que K_C , la reacción debe proceder de derecha a izquierda (formación de reaccionantes).

Los cambios de concentración, presión y volumen no cambian el valor de la constante de equilibrio si se mantiene la temperatura constante.

1.6. Relación entre la constante de equilibrio con la energía libre de Gibbs y la temperatura [5a]

Por definición, se llama potencial químico (μ) a:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu$$

Por ser la derivada parcial de una función de estado, el potencial químico es también una función de estado y, por tanto, $\mu = f(T, P, V, n_i)$. Es una propiedad intensiva, y sus unidades serán (julios/mol). Para una sustancia pura el potencial químico es la energía de Gibbs molar:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \bar{G}$$

Cuando se lleva a cabo una reacción química general, del tipo:



La variación de energía libre de la reacción ΔG_{Rx} , puede ser determinada a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{Rx} = \sum G_{\text{productos}} - \sum G_{\text{reaccionantes}}$$

donde:

$$\sum G_{\text{productos}} = G_C + G_D \text{ y } \sum G_{\text{reaccionantes}} = G_A + G_B$$

Conociendo que para cada sustancia:

$$\mu_i = \bar{G} = G_i / n_i \longrightarrow G_i = n_i \mu_i$$

se tiene entonces que:

$$\Delta G_{R_x} = \sum n_P \mu_P - \sum n_R \mu_R$$

donde n_P y n_R representan los factores estequiométricos de los productos y reaccionantes en la reacción química general balanceada.

El potencial químico de una sustancia i , se define también como:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

donde, μ_i° representa al potencial químico de la sustancia en condiciones estándar y a_i representa la actividad química de la sustancia i . La variación de energía libre de la reacción ΔG_{R_x} puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \Delta G_{R_x} &= (d\mu_D + c\mu_C) - (a\mu_A + b\mu_B) \\ \Delta G_{R_x} &= d(\mu_D^\circ + RT \ln a_D) + c(\mu_C^\circ + RT \ln a_C) - a(\mu_A^\circ + RT \ln a_A) - b(\mu_B^\circ + RT \ln a_B) \\ \Delta G_{R_x} &= (d\mu_D^\circ + c\mu_C^\circ) - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ) + RT(\ln a_D^d a_C^c) - RT(\ln a_A^a a_B^b) \\ \Delta G_{R_x} &= (d\mu_D^\circ + c\mu_C^\circ) - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ) + RT \ln \frac{a_D^d a_C^c}{a_A^a a_B^b} \end{aligned}$$

donde:

$$(d\mu_D^\circ + c\mu_C^\circ) - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ) = \Delta G_{R_x}^\circ$$

por lo tanto:

$$\Delta G_{Rx} = \Delta G_{Rx}^{\circ} + RT \ln \frac{a_D^d a_C^c}{a_A^a a_B^b}$$

Se conoce que la actividad de una sustancia i está relacionada con la concentración de esta a través de un coeficiente de actividad:

$$a_i = \gamma_i [i]$$

Cuando el coeficiente de actividad de la sustancia i (γ_i) es igual a 1 se tiene que la actividad de la sustancia i es igual a la concentración de esta.

Generalmente este es el caso cuando las concentraciones de los participantes en la reacción son muy pequeñas o cuando los participantes son especies moleculares, es decir que no son especies iónicas. Por lo tanto, la ecuación de la variación de energía libre de la reacción ΔG_{Rx} puede expresarse en función de las concentraciones de las especies que participan en la reacción:

$$\Delta G_{Rx} = \Delta G_{Rx}^{\circ} + RT \ln \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}$$

Cuando se establece el equilibrio, $\Delta G_{Rx} = 0$ y la relación entre las concentraciones se convierte en la constante de equilibrio:

$$[D]^d [C]^c / [A]^a [B]^b = K_{equilibrio} \longrightarrow 0 = \Delta G_{Rx}^{\circ} + RT \ln K_{equilibrio}$$

de donde:

$$K_{equilibrio} = e^{-\frac{\Delta G_{Rx}^{\circ}}{RT}}$$

Esta ecuación muestra que la constante de equilibrio depende de la naturaleza de las sustancias que participan en la reacción a través de ΔG°_{Rx} y de la temperatura. Conociendo que:

$$\Delta G^{\circ}_{Rx} = \Delta H^{\circ}_{Rx} - T \Delta S^{\circ}_{Rx} = -RT \ln K_{eq}$$

Para una reacción química llevada a cabo a dos temperaturas distintas, se tiene que:

$$\ln K_{eq_1} = \frac{1}{R} \left(\Delta S^{\circ} - \frac{\Delta H^{\circ}}{T_1} \right)$$

$$\ln K_{eq_2} = \frac{1}{R} \left(\Delta S^{\circ} - \frac{\Delta H^{\circ}}{T_2} \right)$$

Restando ambas ecuaciones y realizando ciertas operaciones se tiene:

$$\ln \frac{K_{eq_2}}{K_{eq_1}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

1.7. Tipos de equilibrio químico



Figura 1.6. Tipos de equilibrio químico [Del autor]

En el estado gaseoso, el equilibrio químico por lo general se desarrolla entre moléculas neutras, por lo que suele considerarse a este equilibrio como un equilibrio molecular. Sin embargo, hay varias clases de reacciones que ocurren en disolución acuosa, donde las especies que participan por lo general no son moléculas neutras sino iones, estableciéndose por ende equilibrios iónicos como los mencionados arriba.

Estas reacciones son de suma importancia en procesos químicos industriales, además muchas de ellas, ocurren en sistemas biológicos donde los equilibrios químicos que se establecen son muy importantes para la existencia de la vida en nuestro planeta Tierra.

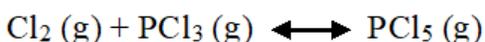
En los equilibrios moleculares que se desarrollan por lo general en fase gaseosa, las distancias entre las moléculas que participan, en promedio, son relativamente grandes, no existiendo interacciones importantes entre ellas, por lo que suele utilizarse las concentraciones molares para los cálculos de sus constantes de equilibrio.

Sin embargo, en los equilibrios iónicos que tienen lugar en fase líquida, las moléculas que participan en la reacción se encuentran más cercanas entre sí y además debido a la presencia de iones, se producen interacciones electrostáticas entre ellas, especialmente cuando sus concentraciones son altas. En estos casos, se debe trabajar con las actividades químicas de las especies que participan en la reacción y no con sus concentraciones cuando se realizan los cálculos de sus constantes de equilibrio, tal como se discutió en la sección 1.3.6.

Estos equilibrios químicos que se desarrollan en fase líquida serán descritos en los capítulos siguientes de esta monografía.

1.8. Ejercicios relacionados con las constantes de equilibrio K_C y K_P

1. El proceso dado por la ecuación química:



puede decirse que está en equilibrio cuando:

- Las constantes de velocidad se igualan.
- La velocidad de la reacción directa y la velocidad de la reacción inversa son nulas.
- Las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales.
- La velocidad de la reacción directa es doble de la velocidad de la reacción inversa.

R: Las velocidades de las reacciones directa e inversa correspondientes al equilibrio propuesto se definen, respectivamente, como:

$$\left. \begin{array}{l} V_1 = k_1 [\text{Cl}_2]^a [\text{PCl}_3]^b \\ V_2 = k_2 [\text{PCl}_5]^c \end{array} \right\} \text{ en el equilibrio } \longrightarrow V_1 = V_2$$

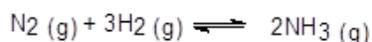
donde k_1 y k_2 son las respectivas constantes de velocidad, $[\text{Cl}_2]$, $[\text{PCl}_3]$ y $[\text{PCl}_5]$ son las concentraciones en el equilibrio y a , b y c son los órdenes respectivos a cada una de las especies. Desde el punto de vista cinético, cuando las velocidades V_1 y V_2 se igualan, el sistema alcanza el equilibrio.

La respuesta correcta es la c.

2. En el proceso de síntesis del amoníaco, Haber inició el experimento con 0,500 M de N_2 y 0,800 M de H_2 dejando que el sistema alcanzara el equilibrio. El

encontró que, a una cierta temperatura, la concentración molar del amoníaco en el equilibrio es 0,150 M. Calcule la constante de equilibrio para la reacción a esa temperatura.

R: El proceso de síntesis del amoníaco se lleva a cabo a través de la siguiente reacción:



Por lo tanto, la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_{eq} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

Para determinar la constante de equilibrio se deben hallar las concentraciones en el equilibrio:

	N ₂	H ₂	NH ₃
Concentración Molar inicial	0,500	0,800	0,00
Cambio en la concentración	-x	-3x	+2x
Concentración Molar en el equilibrio	0,500 - x	0,800 - x	2x

$$K_{eq} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{[0.150]^2}{[0.500 - x][0.800 - 3x]^3}$$

Como la concentración molar en el equilibrio del amoníaco es igual a 0,150 M, se tiene que $2x=0,150$, por lo tanto, $x=0,075$. Sustituyendo x en la expresión anterior, se tiene:

$$K_{eq} = \frac{[0.0225]}{[0.500 - 0.075][0.800 - 3(0.075)]^3} = 0.278$$

3. Para la reacción química 1 se sabe que $\Delta G^\circ = 0$; para la reacción química 2 se sabe que $\Delta G^\circ < 0$; para la reacción química 3 se sabe que $\Delta G^\circ > 0$. Llamando K_1 , K_2 y K_3 , respectivamente, a las correspondientes constantes termodinámicas de equilibrio. ¿Cuál de las siguientes ordenaciones es la correcta?

a) $K_1 > K_2 > K_3$

b) $K_2 > K_1 > K_3$

c) $K_3 > K_2 > K_1$

d) $K_3 > K_1 > K_2$

e) $K_1 = K_2 = K_3$

R: La expresión que relaciona K_p con ΔG° es:

$$K_p = \exp \left[\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right]$$

$$\bullet \Delta G_1^\circ = 0 \longrightarrow K_1 = \exp \left(\frac{-\Delta_1 G^\circ}{RT} \right) = 0 \longrightarrow K_1 = 1$$

$$\bullet \Delta G_2^\circ < 0 \longrightarrow K_2 = \exp \left(\frac{-\Delta_2 G^\circ}{RT} \right) > 0 \longrightarrow K_2 > 1$$

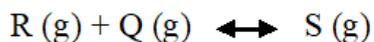
$$\bullet \Delta G_3^\circ > 0 \longrightarrow K_3 = \exp \left(\frac{-\Delta_3 G^\circ}{RT} \right) < 0 \longrightarrow 0 < K_3 < 1$$

Por tanto, el orden correcto de las constantes es:

$$K_2 > K_1 > K_3$$

La respuesta correcta es la b.

4. Entre las sustancias R, S y Q se establece el siguiente equilibrio químico:



Si se mezclan R y Q en un matraz de 10 L de capacidad y se deja que reaccionen hasta que se alcance el equilibrio, a unas determinadas condiciones, la mezcla gaseosa contiene igual número de moles de R, Q y S. En tales condiciones la constante de equilibrio K_c es $4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

¿Cuántos moles de S se han formado?

- a) 0,25
- b) 0,40
- c) 2,0
- d) 2,5

R: La expresión de la constante K_c es:

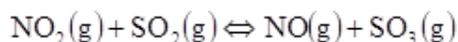
$$K_c = \frac{[S]}{[R][Q]}$$

Llamando x a los moles de R, Q y S en el equilibrio y sustituyendo:

$$4 = \frac{\frac{x}{10}}{\frac{(x)^2}{(10)^2}} \longrightarrow x = \mathbf{2,5 \text{ mol}}$$

La respuesta correcta es la d.

5. En un reactor de 1 L, a temperatura constante, se establece el equilibrio:



Siendo las concentraciones en equilibrio: $[\text{NO}_2] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{SO}_2] = 0,6 \text{ M}$; $[\text{NO}] = 4,0 \text{ M}$ y $[\text{SO}_3] = 1,2 \text{ M}$. Calcular: a) la K_c a esa temperatura y b) Si se añaden 0,4 moles de NO_2 ¿cuál será la nueva concentración de reactivos y productos

cuando se restablezca de nuevo el equilibrio?

R: La constante de equilibrio en función de las concentraciones en el equilibrio, K_c , se define como:

$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]}$$

Por lo tanto:

a)
$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} = \frac{4,0 \cdot 1,2}{0,2 \cdot 0,6} = 40$$

b) Si se añaden 0,4 moles de NO_2 , y la temperatura se mantiene constante, K_c se mantiene constante pero el equilibrio se desplaza:

	$\text{NO}_2(\text{g})$	$+$	$\text{SO}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{NO}(\text{g})$	$+$	$\text{SO}_3(\text{g})$
Inicialmente:	0,2		0,6		4,0		1,2
Moles añadidos:	0,4		-		-		-
Durante la Rx:	-x		-x		x		x
Moles en el equilibrio:	$0,2+0,4-x$		$0,6-x$		$4,0+x$		$1,2+x$
Concentraciones en el equilibrio: $M = n/V$	$(0,6-x)/1$		$(0,6-x)/1$		$(4,0+x)/1$		$(1,2+x)/1$

$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} = \frac{(4,0+x)(1,2+x)}{(0,6-x)(0,6-x)} = 40$$

Reordenando la ecuación anterior se tiene que:

$$39x^2 - 53,2x + 9,6 = 0 \Rightarrow x_1 = 1,150 \quad \text{y} \quad x_2 = 0,214 \text{ mol}$$

La solución x_1 es absurda, ya que supondría para los dos reactivos un número de moles y una concentración negativos en el equilibrio final. Por lo tanto, la

solución es x_2 y las concentraciones en el equilibrio final son:

$$[\text{NO}_2] = (0,6 - 0,214) / 1 = 0,386 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_2] = (0,6 - 0,214) / 1 = 0,386 \text{ M}$$

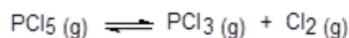
$$[\text{NO}] = (4,0 + 0,214) / 1 = 4,214 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3] = (1,2 + 0,214) / 1 = 1,414 \text{ M}$$

Con estos resultados se comprueba que el equilibrio se ha desplazado hacia la derecha, a fin de contrarrestar el aumento en la concentración de NO_2 : Principio de Le Chatelier.

6. Se colocan 1,50 moles de pentacloruro de fósforo (PCl_5) en un reactor de 500 mL y se le permite alcanzar el equilibrio con sus productos de descomposición, tricloruro de fósforo y cloro, a 250 °C (lo cual genera una constante de equilibrio igual 1,80). Determine cuál es la composición de la mezcla en el equilibrio. Todos los gases se encuentran a 250 °C.

R: La reacción de descomposición del pentacloruro de fósforo es la siguiente:



La constante de equilibrio para esta reacción es igual a:

$$K_{eq} = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

La constante de equilibrio se expresa en términos de sus concentraciones en el equilibrio:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
Concentración Molar Inicial M=n/V	1,500/0,5	0,00	0,00
Cambio en la concentración	-x	+x	+x
Concentración Molar en el Equilibrio	1,5000,5 - x	+x	+x

$$K_{eq} = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{[x][x]}{[3-x]} = \frac{[x^2]}{[3-x]} \therefore$$

$$x^2 = K_{eq}[3-x] \Rightarrow x^2 = 5.4 - 1.8x \Rightarrow x^2 + 1.8x + (-5.4) = 0$$

La ecuación cuadrática se resuelve:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4(ac)}}{2a} \Rightarrow$$

$$x = \frac{-1.8 \pm \sqrt{(1.8)^2 - 4(1)(-5.4)}}{2(1)} = \frac{-1.8 \pm \sqrt{3.24 + 21.6}}{2}$$

$$x = \frac{-1.8 \pm 4.98}{2} \Rightarrow x_1 = 1.59; x_2 = -3.39$$

Las concentraciones en el equilibrio vendrán dadas por:

$$[PCl_5] = 3 - 1.59 = 1.41 \text{ M}$$

$$[PCl_3] = 1.59 \text{ M}$$

$$[Cl_2] = 1.59 \text{ M}$$

7. Una reacción química tiene una constante de equilibrio muy elevada. Por tanto:
- El equilibrio se alcanzará rápidamente.
 - La mezcla de los reactivos puede ser explosiva.

c) La velocidad no dependerá de las concentraciones de los reactivos.

d) No se puede decir nada de la velocidad de la reacción

R: a) Falso. El tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio no depende del valor de su constante de equilibrio sino del valor las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa.

b) Falso. El que la mezcla de reactivos pueda ser explosiva no depende del valor de su constante de equilibrio sino de las características propias de los reactivos.

c) Falso. La velocidad de una reacción $A \longrightarrow B$ se define como: $r = k[A]^n$, donde k es la constante cinética o de velocidad, $[A]$ es la concentración molar del reactivo A y n es el orden parcial de la reacción respecto al mismo.

d) Verdadero. Suponiendo el equilibrio $A \longrightarrow B$, cuya constante de equilibrio viene dada por la expresión:

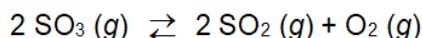
$$K_c = [B] / [A]$$

el hecho de que la constante de equilibrio sea muy elevada quiere decir que $[B] \gg [A]$ pero no suministra ninguna información sobre la velocidad de la reacción.

La respuesta correcta es la d.

8. Se introducen en un recipiente de 3 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, 0,04 moles de SO_3 a 900 K. Una vez alcanzado el equilibrio se encuentra que hay presentes 0,028 moles de SO_3 .

a) Calcule, a dicha temperatura, el valor de K_c para la reacción:



b) Calcule, a dicha temperatura, el valor de K_p para dicha disociación.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

R: a) La constante de equilibrio en función de las concentraciones en el equilibrio, K_c , se define como:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$$

Las concentraciones en el equilibrio se determinan a través del siguiente análisis:

	$2\text{SO}_3(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{SO}_2(\text{g})$	$+$	$\text{O}_2(\text{g})$
Inicialmente:	0,04		-		-
Durante la Rx:	-2x		2x		x
Moles en el equilibrio:	$0,04 - 2x = 0,028$		2x		x
	$x = \frac{(0,04 - 0,028)}{2} = 0,006$				
Concentraciones en el equilibrio: $M = n/V$	$(0,028 \text{ mol})/3 \text{ L}$		$(0,012 \text{ mol})/3 \text{ L}$		$(0,006 \text{ mol})/3 \text{ L}$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{\left(\frac{0,012 \text{ mol}}{3 \text{ L}}\right)^2 \left(\frac{0,006 \text{ mol}}{3 \text{ L}}\right)}{\left(\frac{0,028 \text{ mol}}{3 \text{ L}}\right)^2} = 3,67 \times 10^{-4}$$

b) La constante de equilibrio en función de las presiones parciales (K_p), se determina a partir de la siguiente relación:

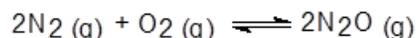
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Donde: Δn es la variación en el número de moles gaseosos, o sea que, $\Delta n = (2 + 1) - 2 = 1$. Por lo tanto:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = (3,67 \times 10^{-4})(0,082 \times 900) = 2,71 \times 10^{-2}$$

9. Bajo ciertas condiciones el nitrógeno y el oxígeno reaccionan para formar óxido nitroso. Suponga que usted tiene una mezcla de 0,482 moles de N_2 y 0,933 moles de O_2 en un reactor de 10L y permite que se forme el N_2O a una temperatura tal que la $K_{eq} = 2 \times 10^{-37}$. Determine cuál será la composición de la mezcla en el equilibrio.

R: La reacción de formación del óxido nitroso es la siguiente:



La constante de equilibrio para esta reacción es igual a:

$$K_{eq} = \frac{[N_2O]^2}{[O_2] [N_2]^2}$$

La constante de equilibrio se expresa en términos de sus concentraciones en el equilibrio:

	N_2	O_2	N_2O
Concentración Molar inicial $M = n/V$	0,482/10	0,933/10	0,00
Cambio en la concentración	-2x	-x	+2x
Concentración Molar en el equilibrio	0,00482 - 2x	0,0933-x	+2x

Como la K es muy pequeña, se puede despreciar el valor de x en las restas:

$$K_{eq} = \frac{[N_2O]^2}{[O_2][N_2]^2} = \frac{[2x^2]}{[0.0482 - 2x][0.0933 - x]} \therefore$$

$$4x^2 = K_{eq}[0.0482]^2[0.0933] \Rightarrow x^2 = \sqrt{\frac{K_{eq}[0.0482]^2[0.0933]}{4}} \Rightarrow$$

$$x = 3.3 \times 10^{-21}$$

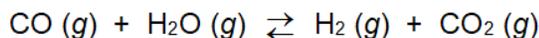
Las concentraciones en el equilibrio vendrán dadas por:

$$[N_2] = 0.0482 \text{ M}$$

$$[O_2] = 0.0933 \text{ M}$$

$$[N_2O] = 6.6 \times 10^{-21} \text{ M}$$

10. La reacción:



tiene una constante K_c de 8,25 a 900 °C. En un recipiente de 25 litros se mezclan 10 moles de CO y 5 moles de H_2O a 900 °C. Calcule en el equilibrio:

- las concentraciones de todos los compuestos
- la presión total de la mezcla

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

R: La constante de equilibrio para esta reacción es igual a:

$$K_c = \frac{[H_2][CO_2]}{[CO][H_2O]}$$

- Las concentraciones en el equilibrio se determinan a partir del siguiente análisis:

	$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$			
Inicialmente:	10	5	-	-
Durante la Rx:	-x	-x	-	-
Moles en el equilibrio:	10-x	5-x	x	x
Concentraciones en el equilibrio	$\frac{10-x}{25}$	$\frac{5-x}{25}$	$\frac{x}{25}$	$\frac{x}{25}$

$$K_c = \frac{\left(\frac{x}{25}\right)\left(\frac{x}{25}\right)}{\left(\frac{10-x}{25}\right)\left(\frac{5-x}{25}\right)} = \frac{x^2}{(10-x)(5-x)} = 8,25$$

$$7,25x^2 - 123,75x + 412,5 = 0$$

Las soluciones son: $x_1 = 12,53$ moles, que no es la correcta ya que implicaría que en el equilibrio el número de moles de los reactivos sea negativo y $x_2 = 4,54$ moles que es la solución válida. Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{CO}] = \frac{10-x}{25} = \frac{10-4,54}{25} = 0,218 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{5-x}{25} = \frac{5-4,54}{25} = 0,018 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = \frac{x}{25} = \frac{4,4}{25} = 0,182 \text{ M}$$

b) Para determinar la presión total de la mezcla, se determina el número total de moles en el equilibrio es:

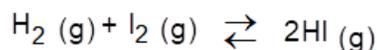
$$n_{\text{totales}} = (10-x) + (5-x) + x + x = 15 \text{ moles}$$

Aplicando la ecuación de los gases ideales:

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{totales}}RT}{V} = \frac{15 \times 0,082 \times (900 + 273)}{25} = 57,712 \text{ atm}$$

11. Una mezcla de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno, cada una de ellas 0,002M se encuentra en un contenedor y calentada a 783K. A esta temperatura, $K_c=46$. Prediga cuál es la tendencia en esta reacción, formación de productos o descomposición de ellos.

R: Se plantea la siguiente reacción:



Para la cual:

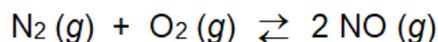
$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}$$

Donde las concentraciones no son las concentraciones en equilibrio, sino las iniciales. Por lo tanto:

$$Q = \frac{(0.002)^2}{(0.002)^2} = 1$$

Este resultado muestra que $Q < K_c$, la reacción tenderá a formar más productos y por lo tanto a consumir los reactantes.

12. Para la reacción:



el valor de la constante de equilibrio K_c es $8,8 \times 10^{-4}$ a 1.930 °C. Si se

introducen 2 moles de N_2 y 1 mol de O_2 en un recipiente vacío de 2 L y se calienta hasta $1.930\text{ }^\circ\text{C}$, calcule:

a) la concentración de cada una de las especies en equilibrio; b) la presión parcial de cada especie y el valor de K_p .

Dato: $R = 0,082\text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

R: La constante de equilibrio para esta reacción es igual a:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

a) Las concentraciones en el equilibrio se determinan a partir del siguiente análisis:

	$N_2(g)$	+	$O_2(g)$	\rightleftharpoons	$2NO(g)$
Inicialmente:	2		1		-
Durante la Rx:	-x		-x		2x
Moles en el equilibrio:	2 - x		1 - x		2x
Concentraciones en el equilibrio	$\frac{2-x}{2}$		$\frac{1-x}{2}$		x

$$K_c = \frac{[x]^2}{\left[\frac{2-x}{2}\right]\left[\frac{1-x}{2}\right]} = 8,8 \times 10^{-4}$$

Resolviendo la ecuación, se tiene que:

$$3,999X^2 + 2,64 \times 10^{-3}X - 1,76 \times 10^{-3} = 0$$

La solución válida es la positiva, $x = 0,021\text{ mol}$. Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{N}_2] = \frac{2-x}{2} = \frac{2-0,021}{2} = 0,990 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{1-x}{2} = \frac{1-0,021}{2} = 0,490 \text{ M}$$

$$[\text{NO}] = x = 0,021 \text{ M}$$

b) Las presiones parciales en equilibrio de los gases que participan en la reacción se determinan a partir de la ley de gas ideal, $P_i V = n_i RT$ o a partir de la ley de Dalton, $P_i = x_i P_{\text{Total}}$.

De acuerdo con la ley de gas ideal:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}, \text{ donde, } \frac{n_i}{V} = [i]$$

$$P_i = [i] RT, \text{ por lo que :}$$

$$P_{\text{N}_2} = [\text{N}_2] RT = 0,990 \times 0,082 \times 2203 = 178,78 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = [\text{O}_2] RT = 0,490 \times 0,082 \times 2203 = 88,46 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}} = [\text{NO}] RT = 0,021 \times 0,082 \times 2203 = 3,73 \text{ atm}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales, K_P , se define como la K_C , pero reemplazando las concentraciones en equilibrio por las presiones parciales en equilibrio de las especies gaseosas únicamente:

$$K_P = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})} = \frac{(3,73)^2}{(178,78)(88,46)} = 8,8 \times 10^{-4}$$

También la K_P , se podía determinar a partir de la siguiente relación:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$

Donde $\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$, por lo que, $K_P = K_C = 8,8 \times 10^{-4}$.

13. A 250 °C la constante de equilibrio (K_c) para la disociación del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro, todo en estado gaseoso, vale 0,041. Si en un matraz de dos litros se introduce un mol de pentacloruro de fósforo y se calienta a 250 °C, calcule:

a) la cantidad de pentacloruro de fósforo que permanece sin disociar, una vez establecido el equilibrio.

b) la presión total en el interior del matraz en las condiciones de equilibrio.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

R: a) La constante de equilibrio para esta reacción es igual a:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = 0,041$$

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\Leftrightarrow	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales:	1		-		-
Cambio en moles durante la Rx:	-x		x		x
Moles en equilibrio:	1 - x		x		x
Moles totales en equilibrio:	$1 - x + x + x = 1 + x$				

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left[\frac{x}{V}\right]\left[\frac{x}{V}\right]}{\left[\frac{1-x}{V}\right]} = \frac{x^2}{2(1-x)} = 0,041$$

De esta ecuación se tiene:

$$x^2 + 0,082x - 0,082 = 0$$

Cuya única solución válida es $x = 0,248$ moles. Por lo tanto, el número de moles de PCl_5 que permanece sin disociar en el equilibrio es:

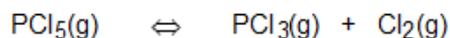
$$n_{\text{eq}}(\text{PCl}_5) = 1 - x = 1 - 0,248 = 0,752 \text{ moles}$$

b) Empleando este resultado en la ecuación de gas ideal, se tiene:

$$P_{\text{Total}} \cdot V = n_{\text{totales}} \cdot RT \rightarrow P_{\text{Total}} = \frac{n_{\text{totales}} \cdot RT}{V}$$

$$P_{\text{Total}} = \frac{(1 + 0,248) \cdot 0,082 \cdot (273,15 + 250)}{2} = 26,8 \text{ atm}$$

14. El equilibrio:



se alcanza calentando 3 gramos de pentacloruro de fósforo hasta 300 °C en un recipiente de medio litro, siendo la presión final de 2 atm.

Calcular:

a) el grado de disociación del pentacloruro de fósforo; b) el valor de K_p a dicha temperatura.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $M_{\text{PCl}_5} = 208,5 \text{ g/mol}$.

R: Para hallar el grado de disociación, primero se determinan los números de moles iniciales, $n = 3/208,5 = 0,014$ moles y se plantea el siguiente razonamiento:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales:	0,014		-		-
Cambio en moles durante la Rx:	-x		x		x
$\alpha = x/n_0 \rightarrow x = n_0 \alpha$	$-0,014\alpha$		$0,014\alpha$		$0,014\alpha$
Moles en equilibrio:	$0,014(1-\alpha)$		$0,014\alpha$		$0,014\alpha$
Moles totales en equilibrio:	$0,014(1 - \alpha) + 2(0,014\alpha) = 0,014(1 + \alpha)$				

A partir de la ecuación de gas ideal se tiene entonces que:

$$P_{\text{Total}} \cdot V = n_{\text{Totales}} \cdot RT = 0,014(1 + \alpha)RT$$

$$\alpha = \frac{P_{\text{Total}} \cdot V}{0,014RT} - 1 = \frac{2 \times 0,5}{0,014 \times 0,082 \times 573} - 1 = 0,48$$

b) El valor de K_p se determina a partir de la siguiente relación:

$$K_p = \frac{(P_{\text{PCl}_3})(P_{\text{Cl}_2})}{(P_{\text{PCl}_5})} = \frac{(x_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Total}})(x_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{Total}})}{(x_{\text{PCl}_5} \cdot P_{\text{Total}})}$$

$$K_p = \frac{(x_{\text{PCl}_3})(x_{\text{Cl}_2})}{(x_{\text{PCl}_5})} P_{\text{Total}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} \cdot P_{\text{Total}}$$

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_{\text{Total}} = \frac{0,48^2}{1-0,48^2} \cdot 2 = 0,60$$

15. A 200 °C y presión de 1 atmósfera el PCl_5 se disocia en PCl_3 y Cl_2 , en un 48,5%. Determine: a) K_c y K_p ; b) El grado de disociación a la misma temperatura, pero a 10 atmósferas de presión; c) Explique en función de Principio de Le Châtelier si el resultado obtenido en b, le parece correcto.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $M_{\text{PCl}_5} = 208,5 \text{ g/mol}$.

R: Recordando que:

- el grado de disociación, α , representa la relación entre moles disociados y moles iniciales.

- K_C es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos
- K_P tiene la expresión análoga a K_C , sustituyendo las concentraciones por presiones parciales solo de reactivos y productos gaseosos, se tiene la ecuación de gas ideal establece que, $PV = nRT$.
- la relación entre K_C y K_P es, $K_P = K_C(RT)^{\Delta n}$
- El Principio de Le Chatelier establece que al aumentar la presión el equilibrio trata de oponerse a dicho incremento, desplazándose hacia el lado de la ecuación química donde haya menor número de moles totales de especies gaseosas, en este caso hacia la izquierda, disminuyendo por ende el grado de disociación.

En base a todo lo mencionado anteriormente, se tiene que:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales:	n_0		-		-
Cambio en moles durante la Rx:	$-x$		x		x
$\alpha = x/n_0 \longrightarrow x = n_0\alpha$	$n_0\alpha$		$n_0\alpha$		$n_0\alpha$
Moles en equilibrio:	$n_0(1-\alpha)$		$n_0\alpha$		$n_0\alpha$

a) Determinación de K_C y K_P :

Conociendo que, $P_0V = n_0RT$; $n_0/V = P_0/RT$ y que $M = n/V$, se tiene que:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{n_0^2 \alpha^2}{V^2}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}} = \frac{n_0}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{P_0}{RT} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$K_c = \frac{1}{0,082(200 + 273,15)} \cdot \frac{0,485^2}{1-0,485} = 0,012$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \text{ donde, } \Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$$

$$K_p = 0,012(0,082 \times 473,15) = 0,457$$

b) A temperatura constante, el valor de las constantes de equilibrio no se modifica, por lo tanto, a $P_{O_2} = 10$ atm, se tiene que:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \right) \cdot \frac{P_0}{RT} \cdot (RT)$$

$$K_p = \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \right) P_0 \rightarrow 0,457 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 10$$

$$\alpha^2 + 0,0457\alpha - 0,0457 = 0$$

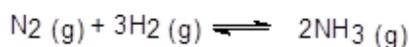
La solución válida de esta ecuación es $\alpha = 0,192$, o sea 19,2%.

c) Al ser α a la presión 10 atm menor que el valor a 1 atm de presión, se cumple el principio de Le Chatelier ya que el equilibrio se desplazó hacia al lado de la reacción donde hay menor número totales de especies gaseosas al aumentar la presión, que en este caso es hacia los reactantes.

16. Al comienzo de una reacción en un reactor de 3,5 L a una temperatura de 200 °C existen 0,249 moles de N_2 ; $3,21 \cdot 10^{-2}$ moles de H_2 y $6,42 \cdot 10^{-4}$ moles de NH_3 .

Si el valor de la constante de equilibrio (K_C) para el proceso de formación del amoníaco a esa temperatura es de 0,65. Indique si el sistema se encuentra en equilibrio y en caso contrario, diga ¿qué es lo debería ocurrir para que el sistema alcance el equilibrio?

R: La reacción de formación para esta reacción es:



El cociente de reacción para este sistema bajo las condiciones dadas es:

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left[\frac{6,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} \right]^2}{\left[\frac{0,249 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} \right] \left[\frac{3,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} \right]^3} = 0,61$$

Como Q , es menor que la constante de equilibrio K_C , el sistema no está en equilibrio. Por lo tanto, el sistema se debe desplazar en la dirección en que Q aumente para alcanzarlo, o sea se debe desplazar hacia la formación de amoníaco, es decir hacia la derecha.

17. Para la reacción:



Un aumento en el volumen del recipiente de reacción produce el siguiente efecto sobre el

equilibrio:

- No se produce ningún cambio.
- El valor de K_P disminuye.
- Se produce más H_2 (g).

d) Se produce más H_2O (g).

e) El valor de K_P aumenta.

R: Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_C es:

$$K_C = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = \frac{\frac{(n_{\text{H}_2})^4}{V^4}}{\frac{(n_{\text{H}_2\text{O}})^4}{V^4}} = \frac{(n_{\text{H}_2})^4}{(n_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

La relación entre las constantes K_C y K_P viene dada por la expresión:

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 4 - 4 = 0$$

Se obtiene que, $K_C = K_P$

Este tipo de equilibrios en los que existe el mismo número de moles de gas en productos que en reactivos no está afectado ni por variaciones de presión ni de volumen.

La respuesta correcta es la a.

18. La constante de equilibrio de la reacción:



Si se llena un recipiente con SO_3 con una presión parcial de 0,10 atm y con SO_2 y O_2 con una presión parcial cada uno de 0,20 atm, ¿la reacción está en equilibrio?

a) No

b) La información es insuficiente para decidir.

c) Dependerá de la presión total.

d) Sí

R: La expresión de la constante K_P es:

$$K_P = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})} = 0,35$$

Sustituyendo los valores de la presión dados en la expresión anterior se obtiene el cociente de reacción, Q_P :

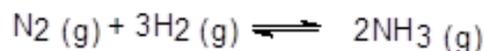
$$Q_P = \frac{(0,1)^2}{(0,2)^2 (0,2)} = 1,25$$

Como $Q_P > K_P$ quiere decir que el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que se alcance éste es preciso que Q_P se haga menor hasta que se iguale a K_P . El sistema debe desplazarse hacia la formación de SO_2 y O_2 .

La respuesta correcta es la a.

19. Se sabe que K_P a 25 °C para la formación del amoníaco es $5 \cdot 10^5$. Determine el valor de la K_P a la temperatura de 200 °C, conociendo que ΔH para ese proceso vale -92 KJ. Datos: $R = 8,31 \text{ J/mol K}$.

R: La reacción de formación para esta reacción es:

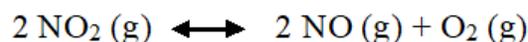


Para una reacción química llevada a cabo a dos temperaturas distintas, se tiene que:

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \rightarrow K_{P_2} = K_{P_1} e^{-\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]}$$

$$K_{P_2} = K_{P_1} e^{-\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} = 5 \cdot 10^5 e^{-\frac{92 \cdot 10^3}{8,31} \left[\frac{1}{473,15} - \frac{1}{298,15} \right]} = 8,54 \cdot 10^{-1}$$

20. Para el equilibrio:



- a) $K_P = K_C$
- b) Se favorece la obtención del NO al aumentar la presión.
- c) Se desplaza a la izquierda al añadir O_2 .
- d) Se desplaza a la derecha al añadir un catalizador.

R: a) Falso. La relación entre las constantes K_C y K_P viene dada por la expresión:

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta v}$$

Siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 3 - 2 = 1$$

En este caso se cumple que $K_C \neq K_P$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier que dice que: “cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

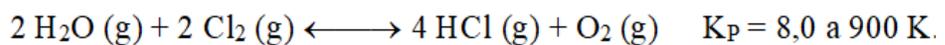
b) Falso. Al aumentar la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la

presión total, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de NO_2 .

c) Verdadero. Si se añade O_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia reaccionando con NO hacia la formación de NO_2 (izquierda).

d) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto, el equilibrio no se modifica. La respuesta correcta es la c.

21. Para la siguiente reacción:



Si las presiones iniciales de $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ y $\text{Cl}_2 (\text{g})$ son 0,10 atm cada una y las presiones de $\text{HCl} (\text{g})$ y $\text{O}_2 (\text{g})$ son 0,25 atm cada una, ¿cuál de las siguientes proposiciones es correcta?

- a) $Q_P < K_P$ y la reacción tiene lugar hacia la derecha.
- b) $Q_P > K_P$ y la reacción tiene lugar hacia la izquierda.
- c) $Q_P < K_P$ y la reacción tiene lugar hacia la izquierda.
- d) $Q_P > K_P$ y la reacción tiene lugar hacia la derecha.
- e) La reacción está en equilibrio.

R: El valor de Q_P se calcula con las presiones parciales antes de alcanzarse el equilibrio:

$$Q_P = \frac{(p_{\text{HCl}})^4 (p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2 (p_{\text{Cl}_2})^2} = \frac{(0,25)^4 (0,25)}{(0,1)^2 (0,1)^2} = 9,8$$

Como se observa, $Q_P > K_P$, y para que se alcance el equilibrio Q_P debe hacerse menor hasta igualarse a K_P . Para ello debe disminuir el numerador y aumentar el denominador, por lo que la reacción tiene lugar hacia la izquierda.

La respuesta correcta es la b.

22. Suponga una reacción endotérmica en fase gaseosa del tipo:



- a) El equilibrio se desplaza a la izquierda al aumentar la presión.
- b) Al aumentar la temperatura aumenta la constante de equilibrio.
- c) La constante de equilibrio es independiente de la temperatura.
- d) Ninguna de las anteriores es correcta.

R: De acuerdo con el principio de Le Châtelier que dice que: “cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Al aumentar la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión total, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de B (derecha).

b) Verdadero. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y así descienda la temperatura. Al tratarse de un proceso

endotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de B (derecha). Al alcanzarse el nuevo equilibrio se tiene que la cantidad de B es mayor que la existente en el equilibrio anterior, mientras que la cantidad de A es menor. Teniendo en cuenta que la expresión de K_C es:

$$K_C = \frac{[B]}{[A]^2}$$

el valor de la constante K_C a la nueva temperatura es mayor que el anterior.

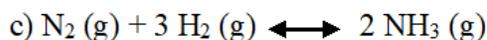
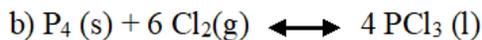
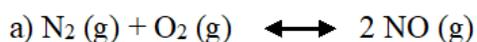
c) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico existe un valor de la constante de equilibrio para cada temperatura.

d) No tiene sentido.

La respuesta correcta es la b.

23. La posición de equilibrio no se ve afectada apreciablemente por cambios en el volumen

del recipiente para la reacción:



R: Verdadero. La expresión de la constante K_C es:

$$K_C = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = \frac{\frac{(n_{NO})^2}{V^2}}{\frac{(n_{N_2})}{V} \frac{(n_{O_2})}{V}} = \frac{(n_{NO})^2}{(n_{N_2})(n_{O_2})} \longrightarrow \mathbf{K_C \text{ no depende de } V}$$

b) Falso. La expresión de la constante K_C es:

$$K_C = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6} = \frac{1}{\frac{(n_{\text{Cl}_2})^6}{V^6}} = \frac{V^6}{(n_{\text{Cl}_2})^6} \longrightarrow K_C \text{ sí depende de } V$$

c) Falso. La expresión de la constante K_C es:

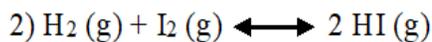
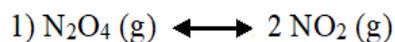
$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{N}_2})}{V} \frac{(n_{\text{H}_2})^3}{V^3}} = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{(n_{\text{N}_2})(n_{\text{H}_2})^3} V^2 \longrightarrow K_C \text{ sí depende de } V$$

d) Falso. La expresión de la constante K_C es:

$$K_C = \frac{[\text{IH}]^2}{[\text{H}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{IH}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{H}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{IH}})^2}{(n_{\text{H}_2})} \frac{1}{V} \longrightarrow K_C \text{ sí depende de } V$$

La respuesta correcta es la a.

24. Predecir el efecto de un incremento de la presión sobre los equilibrios:



a) En la 1 hacia la izquierda, en la 2 hacia la derecha.

b) En la 1 hacia la derecha, en la 2 hacia la derecha.

c) En la 1 hacia la izquierda, en la 2 no influye.

d) En la 1 hacia la derecha, en la 2 no influye.

R: De acuerdo con el principio de Le Châtelier que dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se aumenta la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido en el que descienda el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

En el equilibrio 1, el sistema se desplaza hacia los reactivos (izquierda).

En el equilibrio 2, el incremento de presión no influye al existir el mismo número de moléculas gaseosas en ambos lados de la reacción.

La respuesta correcta es la c.

25. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones, referidas al equilibrio químico, es correcta? Razone su respuesta.

a) El valor de las constantes K_C y K_P solo depende de la temperatura a la que se alcance el equilibrio.

b) Para los equilibrios químicos en fase gaseosa K_C y K_P son iguales.

c) El grado de disociación indica la cantidad de moles de sustancia que se han disociado una vez alcanzado el equilibrio.

d) La presión siempre influye sobre un equilibrio químico.

R: a) Verdadero. De acuerdo con la ley del equilibrio, el valor de la constante de equilibrio solo depende de la temperatura.

b) Falso. La relación entre las constantes K_C y K_P viene dada por la expresión:

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta v}$$

siendo

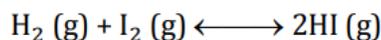
$\Delta v = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $- \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos Para que $K_C = K_P$ es preciso que $\Delta v = 0$.

c) Falso. No basta con conocer los moles disociados, ya que el grado de disociación se define como:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}}$$

d) Falso. La presión no influye en los equilibrios en los que existe igual número de moles de gas en reactivos y productos.

Por ejemplo, para el equilibrio:



La expresión de la constante K_P es:

$$K_P = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2}) (p_{\text{I}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p = p \cdot y_i$$

Sustituyendo en la expresión de K_P :

$$K_P = \frac{(p \cdot y_{\text{HI}})^2}{(p \cdot y_{\text{H}_2}) (p \cdot y_{\text{I}_2})} = \frac{(y_{\text{HI}})^2}{(y_{\text{H}_2}) (y_{\text{I}_2})}$$

como se observa, la constante K_P no depende de la presión.

La respuesta correcta es la a.

26. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es falsa:

a) Se alcanza el equilibrio químico cuando la concentración de reactivos es igual a la concentración de productos.

b) Se alcanza el equilibrio químico cuando la velocidad de la reacción inversa se iguala a la velocidad de la reacción directa.

c) Al aumentar la temperatura de un sistema en equilibrio éste evoluciona favoreciendo la reacción endotérmica.

d) En un sistema en equilibrio, un catalizador disminuye, en la misma magnitud, la energía de activación requerida para la reacción directa y para la inversa.

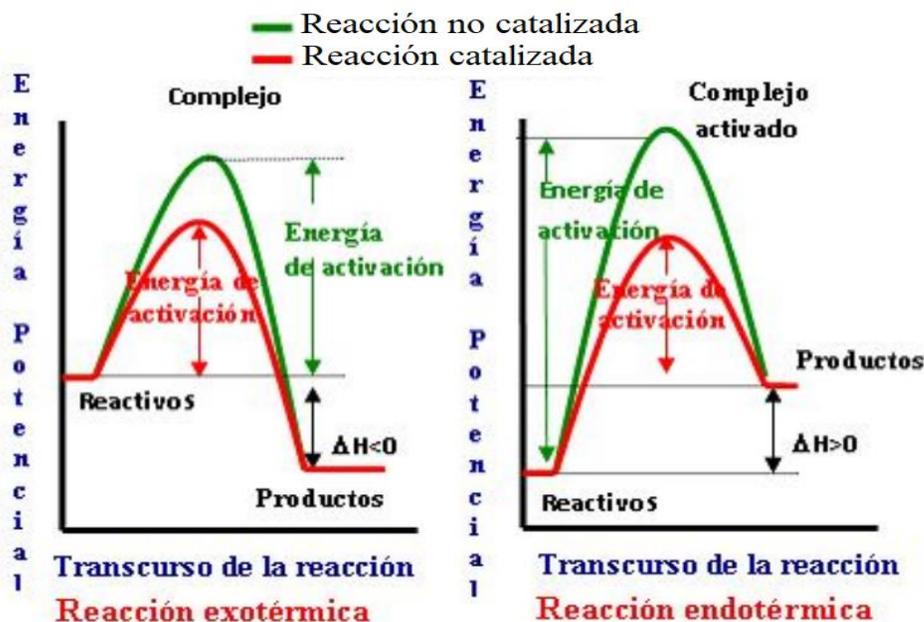
R: a) Falso. Cuando se alcanza el equilibrio, las concentraciones de productos y reactivos no tienen por qué igualarse, lo que ocurre es que permanecen constantes.

b) Verdadero. Cuando se alcanza el equilibrio se igualan las velocidades de la reacción directa e inversa. De acuerdo con el principio de Le Châtelier que dice que:

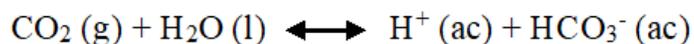
“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

c) Verdadero. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así descienda la temperatura. La reacción endotérmica es la consume calor para producirse.

d) Verdadero. Como se observa en la gráfica, la adición del catalizador disminuye por igual la energía de activación de las reacciones directa e inversa. La respuesta correcta es la a.



27. El pH de la sangre es crítico. Si el pH cae por debajo de 7,4 resulta lo que se denomina como acidosis. El pH de la sangre se mantiene como consecuencia del siguiente equilibrio:



por tanto, se puede reducir la acidosis:

- Introduciendo agua en la sangre desde las células para desplazar el equilibrio a la derecha.
- Adicionando una enzima que catalice esta reacción.
- Introduciendo cloruro de sodio en la sangre para cambiar el pH.

d) Forzando una respiración intensa para reducir los niveles de CO_2 en sangre.

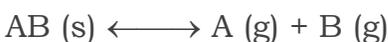
R: De acuerdo con el principio de Le Châtelier que dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Para reducir el contenido de H^+ en la sangre y así aumentar el pH es preciso desplazar el equilibrio hacia la izquierda. Si se elimina CO_2 de la sangre, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en ese sentido para reponer el CO_2 eliminado.

La respuesta correcta es la d.

28. En el sistema en equilibrio:



Si se dobla la concentración de A, la concentración de B en el equilibrio es siempre:

- a) $\frac{1}{4}$ de su valor original.
- b) $\frac{1}{3}$ de su valor original.
- c) $\frac{1}{2}$ de su valor original.
- d) Un valor distinto de los anteriores.

R: La constante de equilibrio correspondiente es:

$$K_C = [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

Si el nuevo valor de [A] es:

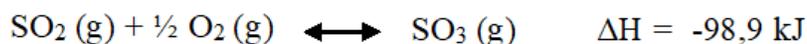
$$[A] = 2[A_0]$$

Para que se mantenga el valor de K_C es preciso que:

$$[B] = [B_0] / 2$$

La respuesta correcta es la c.

29. El dióxido de azufre reacciona con el oxígeno y forma trióxido de azufre, según la reacción:



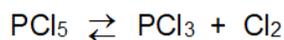
¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas?

1. Al disminuir la presión se elevará la concentración de SO_3
 2. El rendimiento de este proceso disminuye al elevar la temperatura.
 3. Para aumentar la concentración de SO_3 se tiene que efectuar la reacción en presencia de un catalizador.
 4. Si se deja expandir la mezcla en equilibrio, disminuirá la concentración de SO_3 en el medio.
- a) 1 y 4.
b) 2 y 3.
c) 2 y 4.
d) 1 y 2

R: De acuerdo con el principio de Le Châtelier que dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”

1. Falso. Al disminuir la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la presión, es decir, en el sentido en el que aumente el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como todas las especies son gaseosas y hay más gas en los reactivos, el sistema se desplaza en ese sentido por lo que no aumenta la concentración de SO_3 .
 2. Verdadero. Al elevar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la temperatura gastando el calor aportado. Como se trata de un proceso exotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de los reactivos con lo que disminuye el rendimiento del proceso.
 3. Falso. La adición de un catalizador aumenta la velocidad de la reacción directa e inversa por lo que no aumenta la concentración de SO_3 .
 4. Verdadero. Si el sistema se expande a temperatura constante, de acuerdo con la ley de Boyle disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la presión, es decir, en el sentido en el que aumente el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como todas las especies son gaseosas y hay más gas en los reactivos, el sistema se desplaza en ese sentido por lo que disminuye la concentración de SO_3 . La respuesta correcta es la c.
30. Se dispone de un recipiente A de 1,2 L y otro recipiente B de volumen desconocido. A 532 K se introducen 0,1 moles de PCl_5 en cada uno de los recipientes. Cuando se alcanza el equilibrio:



la cantidad de PCl_5 se reduce un 50 % en el A y un 90 % en el B. Calcule:

- a) La presión final en el recipiente A.
 b) La constante de equilibrio K_c .
 c) El volumen del recipiente B.
 d) La presión final en el recipiente B.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

R: a) Para determinar la presión final en el recipiente A, se plantean las siguientes relaciones:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\Leftrightarrow	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales:	0,1		-		-
Cambio en moles durante la Rx:	-x		x		x
Moles en equilibrio:	$0,1 - x$		x		x

En el recipiente A se tiene, $0,1 - x = 0,05$ moles, o sea que, $x = 0,05$ moles.

Por lo tanto, el número de moles en equilibrio es:

$$n_{\text{totales}} = 0,1 - x + x + x = 0,1 + x = 0,1 + 0,05 = 0,15 \text{ moles}$$

A partir de la ecuación de la gas ideal, se determina la presión total en el equilibrio en el recipiente A:

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{totales}}RT}{V_A} = \frac{0,15 \times 0,082 \times 532}{1,2} = 5,45 \text{ atm}$$

b) La constante de equilibrio K_c es igual a:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0,1-x}{V}} = \frac{x^2}{(0,1-x)V} = \frac{0,05^2}{(0,1-0,05) \cdot 1,2}$$

$$K_c = 0,042$$

c) Para calcular el volumen del recipiente B, se determinan en primer lugar los moles finales de PCl_5 , $0,1 - x = 0,01$, o sea $x = 0,09$ moles. Si la temperatura es la misma en los dos casos, también es igual la constante K_c . Por lo tanto, empleando la expresión anterior de K_c , se puede despejar el volumen del recipiente B:

$$K_c = \frac{x^2}{(0,1-x)V} \rightarrow V = \frac{x^2}{(0,1-x)K_c} = \frac{0,09^2}{(0,1-0,09)0,042} = 19,44 \text{ L}$$

d) Para determinar la presión total final en el recipiente B, se determinan los moles en equilibrio y se aplica la ecuación de gas ideal, o sea:

$$n_{\text{totales}} = 0,1 + x = 0,1 + 0,09 = 0,19 \text{ moles}$$

$$P_{\text{Total}} = \frac{n_{\text{totales}}RT}{V_B} = \frac{0,19 \times 0,082 \times 532}{19,44} = 0,43 \text{ atm}$$

CAPÍTULO 2

Equilibrio ácido-base

Sabino José Menolasina Monrreal

2.1. Introducción

Entre los grupos de sustancias químicas, los ácidos y las bases se caracterizan por la acidez y la basicidad que estos presentan, propiedades que se fundamentan en ciertos conceptos elementales de química.

La acidez y la basicidad son dos formas contrapuestas de comportamiento de las sustancias químicas cuyo estudio se ha venido desarrollando desde hace más de 100 años. Los estudios descriptivos de sus propiedades, el avance de los conocimientos sobre la estructura del átomo y sobre la naturaleza íntima de los procesos químicos aportó nuevas ideas sobre los conceptos de ácido y de base.

Actualmente el desarrollo de la evolución de los conceptos científicos de ácido y base constituyen un importante capítulo de la química general que resulta imprescindible para entender la multitud de procesos químicos en los cuales se encuentran presente las reacciones ácido-base.

2.1.1. La teoría de ácido y de base según Arrhenius

Aunque Faraday fue el científico quien introdujo el término *ion* para designar las partículas cargadas que transportaban la electricidad en el seno de las disoluciones conductoras, no especificó en qué consistían realmente esos iones.

El químico sueco Arrhenius [5a] (Premio Nobel de Química, 1903), fue quien interesado en el estudio de las disoluciones y, en particular, por las de los llamados *electrolitos* o sustancias capaces de conducir la electricidad en disolución consideró la existencia de una disociación o ruptura de las supuestas moléculas del electrolito en varios fragmentos por efecto de la disolución. La idea de la *disociación iónica* fue extendida por el propio Arrhenius a los ácidos y a las bases, lo que le permitió encontrar una explicación coherente a su comportamiento característico.

Según Arrhenius, los ácidos son sustancias químicas que contienen hidrógeno, y que disueltas en agua producen una concentración de iones hidrógeno o protones, mayor que la existente en el agua pura. Es decir, el carácter *ácido* está relacionado directamente con la capacidad de una sustancia para dar en disolución acuosa iones H^+ . La diferencia en la fuerza de los ácidos se puede cuantificar mediante la medida de la conductividad eléctrica de sus respectivas disoluciones acuosas; cuanto más fuerte es un ácido mejor conduce la electricidad. Según la teoría de Arrhenius, la relación entre ambos hechos es clara.

Del mismo modo, según la teoría de Arrhenius, una base es aquella sustancia que disuelta en agua produce un exceso de iones hidroxilo (OH^-).

La figura 2.1, muestra un ejemplo de ácido y base según Arrhenius:

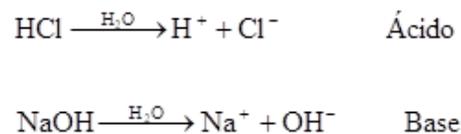


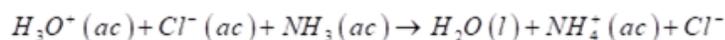
Figura 2.1. Ejemplos de ácido y base según Arrhenius

Sin embargo, la teoría de Arrhenius ha sido objeto de críticas. La primera es que el concepto de ácidos se limita a especies químicas que contienen hidrógeno y el

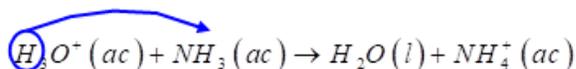
de base a las especies que contienen iones hidroxilo. La segunda crítica es que la teoría sólo se refiere a disoluciones acuosas, cuando en realidad se conocen muchas reacciones ácido-base que tienen lugar en ausencia de agua.

2.1.2. La teoría de ácido y de base según Brönsted – Lowry

En 1923 una teoría más satisfactoria acerca de la acidez y basicidad de las sustancias químicas fue desarrollada paralelamente por el químico danés Johannes Brönsted [6] y, el químico británico Thomas Lowry [7]. Esta teoría establece que los ácidos son sustancias capaces de ceder protones (iones hidrógeno H^+) mientras que las bases son sustancias capaces de aceptarlos. Por ejemplo, si consideramos la reacción entre el ácido clorhídrico con el amoníaco:



La reacción neta que se realiza es:



De acuerdo con esta teoría los ácidos y las bases pueden ser iones o sustancias moleculares y las reacciones ácido-base pueden ser consideradas como reacciones de transferencia de protones. Es decir, un ácido es la especie que dona un protón en la reacción de transferencia de protones, mientras que, una base es la especie que acepta al protón en dicha reacción ácido-base. Por ejemplo:

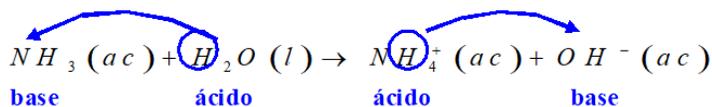
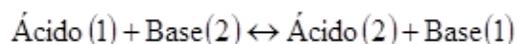


Figura 2.2. Ejemplos de ácido y base según Brönsted y Lowry [Del autor]

Las especies NH_3 y NH_4^+ son considerados como un par ácido-base conjugado.

La teoría de Brønsted y Lowry ayuda a entender por qué un ácido fuerte desplaza a otro débil de sus compuestos (al igual que sucede entre una base fuerte y otra débil). Las reacciones ácido-base se contemplan como una competición por los protones:



La reacción del Acido (1) con la Base (2) se produce al transferir un protón del primero al segundo. Al perder el protón, el Ácido (1) se convierte en su base conjugada, o sea la Base (1). Al ganar el protón, la Base (2) se convierte en su ácido conjugado, el Ácido (2). La ecuación anterior describe un equilibrio que puede desplazarse a la derecha o izquierda de la reacción. La reacción efectiva tendrá lugar en la dirección en la que se produzca el par ácido-base más débil.

La teoría de Brønsted y Lowry permite explicar el comportamiento anfótero de una gran variedad de sustancias químicas. El anfoterismo se define como la habilidad que tienen las sustancias de comportarse tanto como ácidos y como bases en determinadas condiciones.

Por ejemplo, el agua es una sustancia anfótera debido a su comportamiento de reaccionar tanto con ácidos como con bases. De este modo, el agua actúa como base en presencia de un ácido más fuerte que ella (como HCl) o como ácido en presencia de una base más fuerte que ella (como el amoníaco). Existen otras sustancias anfóteras, tales como, los hidróxidos metálicos insolubles los cuales reaccionan con ácidos para formar sales y agua, pero que también pueden disolverse y reaccionar con un exceso de bases solubles fuertes.

Resumiendo, los ácidos son sustancias dadoras de protones y las bases son sustanciasceptoras de protones. En los procesos en los que interviene un ácido,

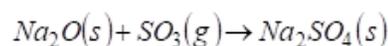
interviene también su base conjugada, que es la sustancia que recibe el protón cedido por el ácido. Tales procesos se denominan reacciones ácido-base.

Sin embargo, la teoría de Brønsted y Lowry no permite explicar el comportamiento ácido-base que presentan ciertas sustancias que no contienen átomos de hidrogeno en sus estructuras, como por ejemplo los óxidos ácidos y básicos.

2.1.3. La teoría Lewis

El químico estadounidense Gilbert N. Lewis expuso una nueva teoría de los ácidos y bases en la que no se requería la presencia de hidrógeno en el ácido [8]. En ella se establece que los ácidos son receptores de uno o varios pares de electrones y las bases son donantes de uno o varios pares de electrones. Es decir, un ácido de Lewis es una especie que puede formar un enlace covalente aceptando un par de electrones de otra especie, mientras que, una base de Lewis es una especie química que puede formar un enlace covalente donando un par de electrones a otra especie química.

Por ejemplo, la reacción entre el óxido básico Na_2O con el óxido ácido SO_3 para dar la sal de sulfato de sodio:

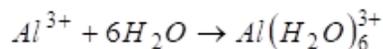


En esta reacción el ion oxido, O^{2-} del sólido iónico dona un par de electrones al SO_3 quien los acepta.

Esta teoría también tiene la ventaja de que es válida con disolventes distintos del agua y no se requiere la formación de una sal o de pares ácido-base conjugados.

La formación de iones complejos puede ser vista como una reacción ácido-base de Lewis, debido a que estos iones se forman cuando un ion metálico se enlaza

con el par de electrones provenientes de determinadas moléculas, como el agua, amoníaco o de iones tales como CN^- . Un ejemplo de un ion complejo es el $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$:



En conclusión, se puede decir que la teoría de Lewis es la más general, pues abarca tanto la teoría de Arrhenius como la teoría Brønsted y Lowry. Sin embargo, la teoría de Brønsted y Lowry permite explicar de una forma más comprensible los fenómenos del equilibrio iónico denominado, ácido – base.

2.2. Comprensión del equilibrio iónico denominado, equilibrio ácido-base

El equilibrio iónico está caracterizado por la presencia de especies químicas en solución acuosa, las cuales producen iones y se origina entre aquellas sustancias químicas que se disocian en iones en una disolución y pueden establecer un equilibrio entre sí. A estas sustancias que se disocian en iones se les conoce como electrolitos. Un ejemplo, son los ácidos y las bases que al disociarse en una disolución acuosa forman iones.

Los electrolitos se clasifican en electrolitos fuertes y electrolitos débiles. Los electrolitos fuertes son sustancias que se disocian casi completamente, mientras que los débiles son sustancias químicas que se disocian muy poco.

La reacción de disociación de un ácido o base débiles en disolución acuosa es un caso particular de un equilibrio químico iónico, denominado equilibrio ácido – base.

2.2.1. Medida de la fuerza de ácidos y bases

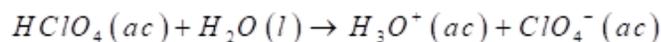
Se sabe que, a igual concentración no todos los ácidos tienen la misma acidez ni las bases la misma basicidad, debido a que estas sustancias se pueden comportar como electrolitos fuertes o débiles de acuerdo con lo descrito anteriormente.

La fuerza de un ácido se puede medir por su grado de disociación al transferir un protón al agua, produciendo el ion hidronio, H_3O^+ .

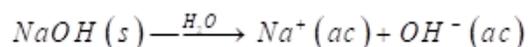
En una reacción ácido-base, el ácido es más fuerte si pierde más fácilmente sus protones. De igual modo, la fuerza de una base vendrá dada por su grado de aceptación de un protón del agua. Es decir, una base será más fuerte mientras más fácilmente acepte los protones provenientes del ácido.

El HF es un ácido débil debido a que el pequeño ion fluoruro (F^-) que se forma cuando se ioniza el HF genera un incremento en el orden de las moléculas de agua, situación desfavorable al proceso de ionización. Mientras que los ácidos HCl, HBr y HI tienen prácticamente la misma fuerza ácida en agua: todos están totalmente disociados (se dice que el agua es **un disolvente nivelador** para ellos).

En otros solventes, como en ácido acético anhidro u otros solventes menos básicos que el agua, sí se observan diferencias significativas en su fortaleza ácida: $HCl < HBr < HI$. Como resultado de este efecto nivelador, el ion **hidronio (H_3O^+) es el ácido más fuerte que puede existir en solución acuosa**. Ácidos más fuertes que el $H_3O^+(ac)$ reaccionan con el agua produciendo $H_3O^+(ac)$ y sus bases conjugadas:

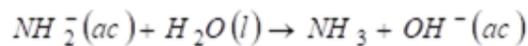


Algo análogo sucede con las soluciones acuosas de bases fuertes:



de modo que **el ion hidroxilo u oxhidrilo es la base más fuerte que puede existir en solución acuosa.**

Las bases más fuertes que el OH⁻ reaccionan con el agua para formar OH⁻ y sus ácidos conjugados. El ion amida (NH₂⁻) de las amidas metálicas reaccionan completamente con el agua que es un solvente nivelador para todas las bases más fuertes que el OH⁻:



La **figura 2.3** muestra un esquema de las fuerzas relativas de pares conjugados ácido-base.

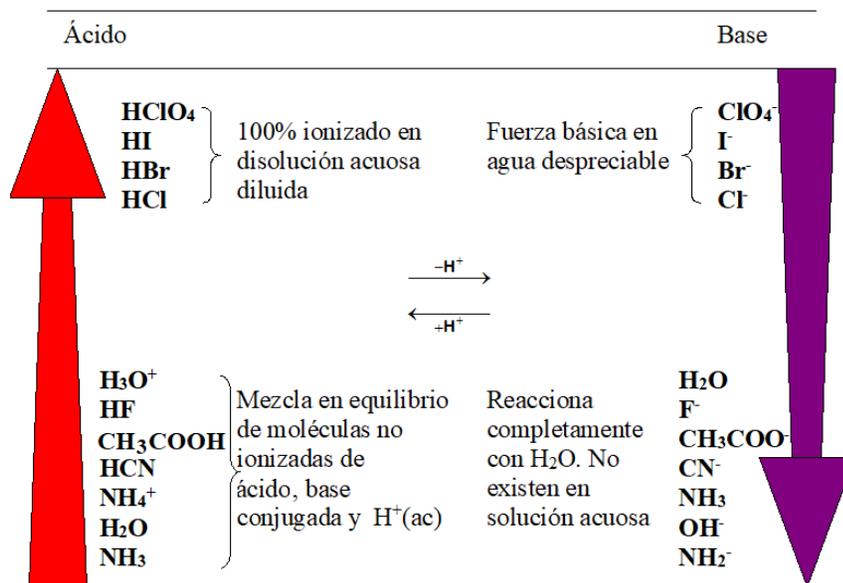


Figura 2.3. Fuerzas relativas de pares conjugados ácido-base [Del autor]

De acuerdo con lo antes mencionado, se puede establecerse una escala apropiada de ácido-base según la cantidad de iones hidronios (H₃O⁺) formada en disoluciones acuosas de ácidos, o de la cantidad de iones oxhidrilos (OH⁻) en disoluciones acuosas de bases.

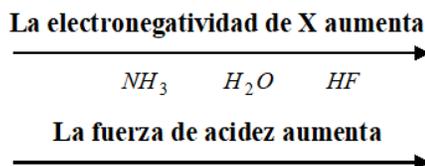
Existen ciertos factores que pueden afectar la fuerza de los ácidos y bases, los cuales están relacionados con la facilidad con que estas sustancias que actúan como ácido o base ceden un protón u ión OH^- respectivamente. Es por eso que se hace necesario considerar los efectos relativos de algunas de las propiedades periódicas (electronegatividad, radio atómico y energía de enlace) que presentan ciertos átomos que conforman las sustancias consideradas como ácidos y bases.

En el caso de los hidruros no metálicos, la electronegatividad y el radio atómico del átomo no metálico (X), influyen sobre la fuerza del ácido o de la base. En la monografía 1, se definió la electronegatividad como la habilidad que tiene un átomo de atraer electrones al estar formando parte de un determinado enlace. Por lo tanto, se espera que el carácter iónico de un enlace aumente al aumentar la electronegatividad del átomo no metálico (X).

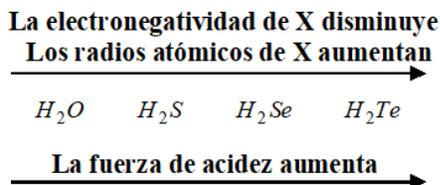
En un ácido donde existe un enlace H-X, mientras mayor sea la electronegatividad del átomo X, mayor facilidad tendrá este átomo para atraer el electrón del Hidrógeno, por lo tanto, la fuerza de acidez debería aumentar al aumentar la electronegatividad del átomo X.

Por otro lado, la fuerza de dicho enlace disminuirá en la medida en que se aumente el radio atómico de X, lo cual permitirá también la fácil separación del protón, contribuyendo por ende a que aumente la fuerza de acidez. A veces el efecto debido al radio atómico predomina sobre el efecto debido a la electronegatividad

Ejemplo 1: Hidruros de elemento del segundo periodo

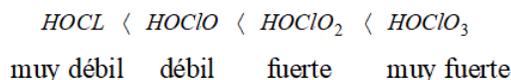


Ejemplo 2: Hidruros del grupo VI A



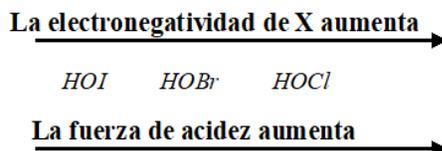
En una serie de ácidos que contienen oxígeno, la fuerza de acidez aumenta al aumentar el número de oxígenos presentes en dichos ácidos. Esto se debe a que el enlace de cada átomo de oxígeno adicional (átomo altamente electronegativo) al átomo central hace cada vez más polar el enlace H-O haciendo al ácido como tal más ácido.

Ejemplo 3:



Por otro lado, la fuerza de acidez también aumenta con la electronegatividad del átomo central.

Ejemplo 4:



Como conclusión la diferencia entre un ácido fuerte y un ácido débil o una base fuerte y una base débil está en el grado de disociación de ellos. La fuerza del ácido y de la base no dependerá de su concentración, sino de su grado de disociación.

Si se observa la disociación de un ácido débil y de una base débil nos damos cuenta de que sus reacciones de disociación no son completas, estableciéndose un equilibrio entre la especie que queda sin disociar y los iones generados.

En el caso de la disociación de un ácido débil, como por ejemplo el HF:



se establece un equilibrio entre las moléculas HF y los iones generados. La constante del equilibrio que tiene lugar cuando se disocia un ácido débil se representa como K_a , por lo tanto:

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

En esta expresión no se toma en cuenta la concentración del agua ya que se considera constante y su valor está incluido en la K_a .

Si la reacción anterior se expresará de acuerdo con la teoría de Arrhenius, como ocurre en la mayoría de los casos prácticos, como:

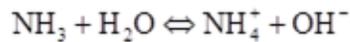


se tiene que:

$$K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]}$$

No obstante, hay que recordar que, aun utilizando la forma de disociación sencilla, se debe siempre tener en cuenta el concepto de Brønsted-Lowry en el cual, formalmente, tiene que existir un receptor para el protón cedido por el ácido, a pesar de escribir la reacción en la forma más corta.

En el caso de la disociación de una base débil, como por ejemplo el NH_3 , se tiene entonces:



La constante del equilibrio que tiene lugar cuando se disocia un ácido débil se representa como K_b , por lo tanto:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

De nuevo aquí, la concentración del agua ya que se considera constante y su valor está incluido en la K_b . Al igual que en el caso de los ácidos, K_b tampoco depende de la concentración sino de la fuerza de las bases.

A partir de las relaciones de K_a y K_b se pueden calcular las concentraciones de ácidos y bases en agua.

2.2.3. Auto ionización del agua

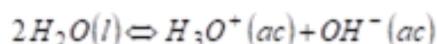
El agua es una sustancia química de suma importancia para los organismos vivientes, debido a las propiedades exclusivas que esta presenta. Su función en los organismos vivos es fundamental y sería imposible imaginarnos la vida sin ella [9a].

Las propiedades especiales del agua la capacitan para actuar como solvente y para un transporte de diferentes sustancias a través de los líquidos extracelulares de las plantas y animales. El agua es mejor solvente que otros líquidos. Esas propiedades primariamente derivan de la estructura dipolar de la molécula de agua.

El agua representa aproximadamente el 60% del peso corporal de los seres humanos adultos y se distribuye en el líquido intracelular y en el líquido intersticial.

Se conoce además que el equilibrio ácido-base en nuestro organismo está localizado en los compartimentos líquidos. Es por lo que se considera al agua como una de las sustancias que juega un papel fundamental en los mecanismos fisiológicos de los seres vivos en los cuales se establece un balance ácido-básico.

El agua se considera que es una sustancia anfótera, ya que puede disociarse tanto en medio ácido como en medio básico. Por lo tanto, no es sorprendente que experimente reacción consigo mismo, es decir, que sufra espontáneamente una reacción de disociación reversible a través de la cual se ioniza en un grado muy reducido para formar $H_3O^+(ac)$ y $OH^-(ac)$:



Durante el proceso de ionización entre las moléculas de agua que reaccionan, una molécula de agua actúa como un ácido de Bronsted-Lowry (donor de un protón) y la otra molécula como una base de Bronsted-Lowry (aceptor de un protón). La disociación del agua es un proceso de equilibrio entre los iones en que se separa el agua [9a].

La expresión de equilibrio para la autoionización del agua es:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

La concentración del agua en las soluciones acuosas muy diluidas es muy grande, aproximadamente 55 M. Esta alta concentración permite considerar que la misma permanece invariable con respecto a los cambios en concentración que otras especies en solución acuosa pueden experimentar. Por lo tanto, se puede reescribir la expresión anterior, donde el producto de las dos constantes, K y $[H_2O]$, define una nueva constante, K_w , producto iónico del agua:

$$K_w = K[H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

A 25 °C el valor de esta constante de equilibrio es 1×10^{-14} . En el agua ultrapura la concentración de hidrogeniones y de hidroxilos es la misma, esto significa que la concentración de hidrogeniones es de 1×10^{-7} . Es decir, la concentración de $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M.

Sin embargo, en el agua destilada la concentración de oxidrilos en general difiere de la de hidrogeniones, por esta razón difícilmente es neutra. La presencia de CO_2 baja el pH del agua destilada y el carbonato de Calcio lo eleva.

En las soluciones acuosas ácidas la $[H_3O^+] > [OH^-]$ y en las soluciones acuosas básicas la $[H_3O^+] < [OH^-]$.

Mientras que una solución acuosa en la que $[H_3O^+] = [OH^-]$ se considera como una solución acuosa neutra.

De acuerdo con el producto iónico del agua, el agua se encuentra poco ionizada. Este comportamiento hace que el agua tenga una elevada constante dieléctrica que garantiza su comportamiento como disolvente casi perfecto, para compuestos iónicos debido a que sus cargas (+) y (-) atraen los iones correspondientes formando una envoltura de moléculas de agua al rededor del ión que lo mantiene separado de otros y para compuestos no iónicos (azúcares, alcoholes, aldehidos, cetonas, etc) porque forma puentes de hidrógeno con los grupos funcionales polares (OH^- , COO^-).

2.2.4. El pH de las soluciones acuosas y su importancia para la vida

Como la concentración del ion hidronio en las soluciones acuosas es un valor muy pequeño, se suele expresar dicha concentración utilizando logaritmos.

Sørensen en 1909 [9b], al investigar el efecto de la concentración de los iones sobre las proteínas creó una forma simple de expresar la concentración de iones de hidrógeno en una solución: la escala de pH (potencial de hidrógeno). El pH es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución.

El logaritmo negativo de la concentración de hidrogeniones se define como pH:

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

De acuerdo con esta definición de pH, las soluciones acuosas neutras tienen un pH = 7, las soluciones acuosas ácidas un pH < 7 y las soluciones acuosas básicas un pH > 7.

Una escala semejante a la escala del pH puede usarse para expresar la concentración del ión hidroxilo de las soluciones (pOH).

El pOH se define como el logaritmo negativo de la concentración molar de iones (OH) es decir:

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

El pH y el pOH se pueden relacionar a través de la ecuación que caracteriza al producto iónico del agua:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \longrightarrow \log K_w = \log [H_3O^+] + \log [OH^-]$$

Multiplicando la ecuación anterior por -1 y conociendo que $K_w = 10^{-14}$ se tiene:

$$-\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = -\log 10^{-14} \longrightarrow pH + pOH = 14$$

Tabla 2.1. Clasificación de las soluciones acuosas de acuerdo con el pH [Del autor]

Ácida	$[H^+] > [OH^-]$	$[H^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$	$pH < 7,00$ y $pOH > 7,00$
Básica	$[H^+] < [OH^-]$	$[OH^-] > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$	$pOH < 7,00$ y $pH > 7,00$
Neutra	$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$		$pH = pOH = 7,00$

Los ácidos y bases que se disocian completamente cuando se disuelven en agua se les considera como ácidos y bases fuertes. Por lo tanto, la concentración de iones hidroxilo (H_3O^+) y de los iones hidroxilo (OH^-) en estas soluciones acuosas de ácidos y bases fuertes se considera que son iguales a las concentraciones molares de estas sustancias multiplicadas por el número de dichos iones presentes en las respectivas soluciones.

Ejemplo 1:

Calcular el pH de una solución acuosa de HCl 1×10^{-3} M, suponiendo que la disolución es total.

R: El HCl es un ácido fuerte en agua porque este se disocia produciendo un exceso de iones hidronios (H_3O^+):



La concentración de iones hidronios (H_3O^+) es igual a la concentración del ácido en la solución acuosa multiplicada por 1 debido a la reacción (8):

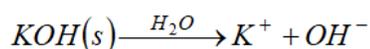
$$[H_3O^+] = M \times 1 = 1 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[1 \times 10^{-3}] = 3$$

Ejemplo 2:

Calcular el pH de una solución de KOH 0,25 M, suponiendo que la ionización es total.

R: Según Arrhenius, el KOH es una base fuerte debido a que al disolverse en agua produce un exceso de iones hidroxilo (OH^-).



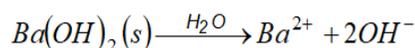
La concentración de iones hidroxilos (OH^-) es igual a la concentración de la base en la solución acuosa multiplicada por 1 debido a la reacción:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= M_{\text{KOH}} \cdot 1 = 0,25\text{M} \\ p\text{OH} &= -\log[\text{OH}^-] = -\log[0,25] = 0,60 \\ p\text{H} + p\text{OH} &= 14 \longrightarrow p\text{H} = 14 - p\text{OH} \longrightarrow p\text{H} = 14 - 0,60 = 13,4 \end{aligned}$$

Ejemplo 3:

Calcular el pH de una solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1×10^{-3} M, suponiendo que la ionización es total.

R: Según Arrhenius, el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ es una base fuerte debido a que al disolverse en agua produce un exceso de iones hidroxilo (OH^-):



La concentración de iones hidroxilos (OH^-) es igual a la concentración de la base $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en la solución acuosa multiplicada por 2 debido a la reacción (10):

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= M_{\text{Ba}(\text{OH})_2} \cdot 2 = 2 \times 10^{-3} \text{M} \\ p\text{OH} &= -\log[\text{OH}^-] = -\log[2 \times 10^{-3}] = 2,69 \\ p\text{H} + p\text{OH} &= 14 \longrightarrow p\text{H} = 14 - p\text{OH} \longrightarrow p\text{H} = 14 - 2,69 = 11,31 \end{aligned}$$

Los procesos a través de los cuales se desarrolla la vida sobre nuestro planeta Tierra se llevan a cabo a valores de pH próximos a la neutralidad. La mayoría de los organismos vivos no soporta variaciones del pH mayor de unas décimas de unidad.

Si existe una variación del pH intracelular se modifica el comportamiento de la célula debido a que se modifica la carga proteica, lo que afecta la estructura y la función de esta. Por ejemplo: La actividad de la fosfofructoquinasa ((reguladora de la glucólisis) disminuye en 90% al disminuir el pH de 7,35 a 7,25.

Cuando en los seres vivos se altera el equilibrio ácido-base se puede producir alteraciones metabólicas que conducen a lo que se conoce en fisiología como acidosis o alcalosis. La acidosis se origina cuando se incrementa la concentración de los iones hidronios lo que produce una disminución del pH y la alcalosis cuando se disminuye la concentración de estos iones produciéndose un aumento del pH.

Por ejemplo, la alcalosis metabólica se suele presentar en pacientes hospitalizados. Se caracteriza por un incremento primario del bicarbonato en plasma, con aumento del pH arterial y una hipoventilación compensadora que provoca aumento de la presión parcial del CO₂. Este tipo de desorden fisiológico es una de las causas principales de la morbimortalidad en pacientes hospitalizados.

Investigaciones recientes en el campo de la terapia celular sugieren que El pH del citoplasma celular se hace progresivamente más ácido con la edad [10]. Los síntomas de la vejez tienen más que ver con la acidosis que con la alcalosis. Las enzimas citoplasmáticas pierden capacidad cuando se acidifican, y la ganan cuando se alcalinizan. Precisamente muchos procesos enzimáticos se hacen más lentos al envejecer el ser vivo.

Se ha comprobado que al envejecer el medio intracelular se hace más espeso y las proteínas tienden a coagular. Cuando se acidifica una solución de proteínas, estas se condensan formando un gel. El sistema se vuelve espeso. Esto es así porque las proteínas solubles están cargadas negativamente. Al tener todas ellas carga eléctrica del mismo signo, se repelen y se mantienen a cierta distancia. Al acidificar los protones reaccionan con las cargas negativas neutralizándolas. Ya no hay una fuerza que las separe unas de las otras. Estas proteínas neutras pueden chocar

entre sí. Cuando esto ocurre se quedan pegadas por unas fuerzas de corto alcance. Son los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals. Este fenómeno es parecido a lo que ocurre al añadir vinagre a la leche.

Los ecosistemas existentes en nuestro planeta Tierra también se ven afectados por la acidez y/o basicidad que se origina por efectos de agentes externos, principalmente por aquellos cuyo origen provienen de la contaminación ambiental. Desde hace dos décadas [11,12], se ha venido reportando por grupo multidisciplinario de investigadores respaldados por la US Geological Survey (USGS), the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), the National Science Foundation (NSF), the National Center for Atmospheric Research (NCAR), y por diferentes Universidades, que el incremento de la acidez en los océanos como consecuencia de los gases artificiales que se está produciendo como el ácido carbónico, producto de la disolución de las grandes cantidades de dióxido de carbono presente en la atmósfera en el agua, está disolviendo los esqueletos y corazas de una gran variedad de arrecifes de coral y de otras especies marinas microscópicas responsables de la producción del fitoplancton [11].

Se cree que la acidificación de los océanos se ha incrementado en un 30% desde el comienzo de la revolución industrial al principio del siglo XIX y que llegará a un 150% a finales del siglo XXI. Esta catástrofe que estamos viviendo sino se logra controlar y parar conducirá irreversiblemente a un cambio completo de la química de los océanos.

Los arrecifes coralinos esparcidos en nuestros océanos son el hogar de muchos organismos que producen una variedad de productos con propiedades farmacológicas muy importantes para la cura de ciertas enfermedades. La desaparición de estos organismos conduciría a la pérdida de unos recursos muy valiosos para la industria farmacéutica.

2.2.5. Sistemas buffer y su importancia para la vida

En la actualidad se conoce que la mayoría de los organismos vivos no soporta variaciones del pH mayor de unas décimas de unidad y es por ello que se han desarrollado a lo largo de la evolución, sistemas de tampón o buffer, que mantienen el pH constante de los seres vivos mediante mecanismos específicos, basados en el equilibrio iónico, en particular el balance ácido-básico.

Una solución buffer, tampón o amortiguadora es aquella solución que mantiene aproximadamente constante su pH a pesar de que se le adicione a la misma pequeñas cantidades de un ácido o una base. Generalmente este tipo de solución consiste en un *par ácido-base conjugada* que actúan como dador y receptor de protones respectivamente o en un *par base-ácido conjugado* que actúa como receptor y dador de protones respectivamente.

Estas disoluciones se caracterizan por resistir a los cambios de pH por dilución o por adición de ácidos o bases. Para que el efecto regulador sea máximo deben existir cantidades equiparables (dentro de un factor de 10) de las especies conjugadas.

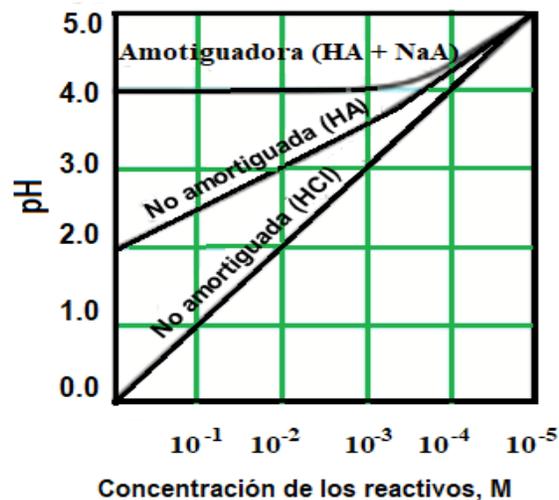


Figura 2.4. Representación esquemática del comportamiento de soluciones amortiguadora y no amortiguadoras con el pH [Del autor]

Las soluciones buffer juegan un papel muy importante en el desarrollo de la vida al controlar la solubilidad de iones en los fluidos corporales y mantener el pH constante en los procesos bioquímicos y fisiológicos que se desarrollan en los seres vivos.

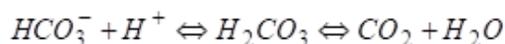
En los seres vivos, el equilibrio iónico, en particular el balance ácido-básico constituye un aspecto fundamental de los mecanismos fisiológicos de la homeostasis al igual que el control de la oxigenación y de la presión arterial.

La homeostasis requiere de la integración de tres sistemas de órganos que incluyen al hígado, los pulmones y los riñones. El hígado es el encargado del metabolismo de las proteínas que producen iones hidronios o hidrogeniones (H_3O^+); los pulmones eliminan el CO_2 y los riñones, por su parte, generan nuevo bicarbonato (HCO_3^-), para reemplazar el consumido durante el proceso *buffer*.

En la actualidad, se concede mayor importancia al hidrogenión o protón. Como vimos en el proceso de autoionización del agua, el hidrogenión es un átomo de hidrógeno que ha perdido su electrón neutralizador y su regulación es lo más importante de la homeostasis. La importancia del protón o hidrogenión radica en que influyen a las reacciones bioquímicas y a las interacciones de las hormonas y medicamentos con las proteínas plasmáticas y los receptores de superficie celulares.

El mantenimiento del equilibrio ácido-base dentro de los valores fisiológicos pone en juego un sistema principalmente localizado a nivel sanguíneo (poder tampón de los hematíes y del plasma) y renal.

Por ejemplo, el tampón bicarbonato es común en los líquidos intercelulares, mantiene el pH en valores próximos a 7,4, gracias al equilibrio entre el ión bicarbonato y el ácido carbónico, que a su vez se disocia en dióxido de carbono y agua:



Al aumentar la concentración de hidrogeniones en el medio por cualquier proceso químico, el equilibrio se desplaza a la derecha y se elimina al exterior el exceso de CO₂ producido y al disminuir la concentración de hidrogeniones del medio, el equilibrio se desplaza a la izquierda, para lo cual se toma CO₂ del medio exterior.

En 1909, Lawrence Joseph Henderson, Profesor de Fisiología en Harvard, estableció el término "balance ácido-básico" y crea la conocida ecuación de Henderson, que establece la relación entre la concentración de protones (H⁺) y "el par" bicarbonato/ácido carbónico [13]:

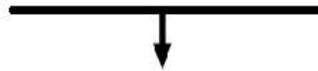
$$[H^+] = K_x \frac{[H_2CO_3]}{HCO_3^-}$$

La ecuación de Henderson fue modificada por Karl Albert Hasselbalch (1874 a 1962), dando lugar a lo que se llama ecuación de Henderson-Hasselbalch [13,14]. Esta ecuación no es más que una reordenación de la expresión de la constante de equilibrio de la disociación del ácido débil, o la base débil en su caso. Para un ácido débil (HA) se tiene:



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

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$



Ecuación de Henderson-Hasselbalch

La efectividad de un sistema buffer desde el punto fisiológico esta está determinada por tres variables:

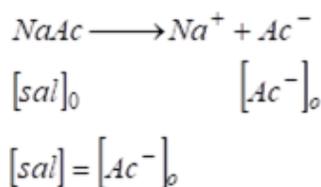
- Su concentración y la cantidad de iones H_3O^+ que puede eliminar.
- El pK del *buffer* en el compartimiento en el cual este es activo.
- La posibilidad de remover ácidos a formas volátiles y de derivar tales como el CO_2 .

De acuerdo con Nelson (1997) [14], los buffers más efectivos son aquellos cuyo pK está más próximo al pH fisiológico, que es de 6,8. No son efectivos los que tienen el pK menor de 6 o mayor de 8,5.

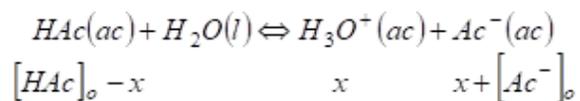
El pH de una solución buffer puede ser ácido o básico. Es ácido si la solución buffer es preparada a partir de un ácido débil y su sal y es básico si dicha solución es preparada a partir de una base débil y su sal.

Por ejemplo, si se prepara 1L de una solución buffer a partir de 1 mol de ácido acético cuya constante de disociación es igual a $K_a=1,78 \times 10^{-5}$ y 0,5 moles de acetato de sodio, las reacciones químicas que se establecen son:

Disociación de la sal



Disociación del ácido



La constante de disociación del ácido débil (HAc) se expresar como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{x(x + [Ac^-]_0)}{[HAc]_0 - x}$$

Si x es un valor muy pequeño con respecto a las concentraciones de $[HAc]_o$ y $[Ac^-]_o$, entonces se desprecia en los términos $x + [Ac^-]_o$ y $[HAc]_o - x$ respectivamente:

$$K_a = \frac{x[Ac^-]_o}{[HAc]_o} \quad \text{donde } x = [H_3O^+]$$

Por lo tanto:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[HAc]_o}{[Ac^-]_o} = \frac{1,78 \times 10^{-5} \times 1}{0,5} = 3,56 \times 10^{-4}$$

El pH de dicha solución buffer es igual a:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[3,56 \times 10^{-4}] = 4,45 \quad (\text{pH ácido})$$

En forma general si se conoce la concentración tanto del ácido como la de la sal, el pH de la solución buffer puede ser determinado a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$K_a = \frac{x[Ac^-]_p}{[HAc]_o} = \frac{[H_3O^+][Ac^-]_p}{[HAc]_o} \longrightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a[HAc]_o}{[Ac^-]_p}$$

$$\log[H_3O^+] = \log K_a + \log \frac{[HAc]_o}{[Ac^-]_p} \longrightarrow (\text{Se multiplica por } -1)$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[HAc]_o}{[Ac^-]_o} \quad (\text{Ecuación de Henderson - Hasselbalch})$$

donde K_a es la constante de disociación del ácido débil, pK_a es $-\log K_a$, $[HA]_o$ es la concentración del ácido débil y $[A^-]_o$ es la concentración de la sal del ácido débil. De acuerdo con la ecuación de Henderson-Hasselbalch el pH de la solución buffer va a depender de la relación de concentraciones entre el ácido débil y su sal.

Por lo tanto, para preparar una solución buffer lo que se necesita saber es el pH deseado. Según el pH deseado se mezclan los dos componentes en las proporciones adecuadas.

La capacidad de una disolución tampón (β) se define como el número de moles de un ácido o una base fuertes que provoca un cambio de 1,00 unidades de pH en 1,00 litros de disolución. La fórmula matemática para el cálculo de β es:

$$\beta = \frac{\partial C_B}{\partial \text{pH}} = - \frac{\partial C_A}{\partial \text{pH}}$$

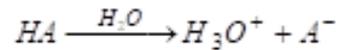
donde ∂C_B es el número de moles por litro de la base fuerte y ∂C_A es el número de moles por litro del ácido fuerte que se añaden a la disolución reguladora. Dado que la adición de un ácido fuerte provoca la disminución del pH, $dC_A/d\text{pH}$ es negativo y la capacidad tampón siempre es positiva.

Conociendo que el pK se define como $-\log K$, se tiene que cuanto menor sea el pK más fuerte es el ácido o la base, ya que una constante de equilibrio grande indica que el equilibrio está desplazado hacia los productos.

La capacidad de una disolución tampón no sólo depende de la concentración de sus componentes sino también de la relación entre dichas concentraciones, disminuyendo el valor a medida que esta relación se aleja de la unidad. Por tanto, β alcanza su valor máximo cuando $\text{pH} = \text{pKa}$, es decir que cuando la concentración de las especies conjugadas es la misma, la capacidad para oponerse a los cambios de pH es máxima. Por esta razón para seleccionar el tampón a usar se busca el sistema cuyo pK sea lo más próximo posible al pH deseado, considerándose el intervalo útil de pH de un tampón normalmente de $(\text{pKa} \pm 1)$.

Consideremos algunos ejemplos:

Ejemplo 1: Una solución buffer acuosa constituida por un ácido débil (HA) y su sal (MA), como la descrita en párrafos anteriores:



Donde:

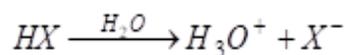
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

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

A partir de esta ecuación se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbalch y si se considera que el ácido débil tiene un $pK_a = 5$ y la concentración tanto del ácido como de su sal es de 10 mmol L^{-1} , se tiene entonces que el pH de la solución es igual a:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \longrightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \longrightarrow pH = 5 + \log \frac{10}{10} = 5$$

Supongamos que se añade 1 mmol de un ácido fuerte HX a la solución buffer. El ácido fuerte se disociará completamente a través de la siguiente reacción:



El ion hidronio H_3O^+ que se genera de la disociación del ácido fuerte en medio acuoso se combina con la forma del ácido débil (base conjugada) capaz de aceptar protones, la especie A^- y dado que el ácido débil HA está mucho menos disociado, se supone que virtualmente todo el H_3O^+ que se origina de la disociación del ácido fuerte HX reacciona con la especie A^- . Es decir, se consume una pequeña fracción de la base conjugada A^- y se produce una pequeña fracción del ácido débil HA. Por lo tanto, el pH de la solución será:

$$pH = 5 + \log \frac{9}{11} = 4,91$$

Este resultado muestra que el pH de la solución buffer no se ve afectado por la adición de una cantidad pequeña de un ácido. Este comportamiento muestra la capacidad que tiene la solución buffer en no permitir una variación apreciable del pH por la adición de pequeñas cantidades de un ácido. El mismo efecto se observa cuando en vez de adicionar una pequeña cantidad de un ácido fuerte se adiciona una pequeña cantidad de una base fuerte. En este caso, el pH de la solución solo se incrementará muy ligeramente de valor original.

La efectividad amortiguadora de este tipo de solución buffer va a depender de la relación entre la concentración del ácido débil y su base conjugada. Mientras mayor sea la concentración del ácido débil y su sal (base conjugada) mayor será la efectividad amortiguadora de dicha solución buffer.

Por ejemplo, si en la solución buffer que se viene tratando en este apartado, las concentraciones del ácido débil y su sal fueran 2 mmol respectivamente, al adicionar 1 mmol de un ácido fuerte HX, el pH de la solución sería:

$$pH = 5 + \log \frac{1}{3} = 4,52$$

Este resultado muestra que el pH de la solución disminuye casi 0,5 unidades de pH (en lugar de 0,1 unidades). La capacidad amortiguadora de la solución buffer se ve disminuida.

Ejemplo 2: Se mezclan volúmenes iguales de NaH_2PO_4 0,05 M y H_3PO_4 0,05 M, ¿cuál de las siguientes opciones describe mejor la disolución resultante? (Los pK_a para el ácido fosfórico son 2,0, 6,8 y 12,0).

- A. pH 2 y pobre tamponamiento
- B. pH 2 y buen tamponamiento

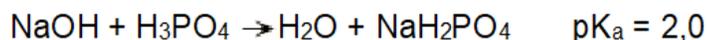
- C. pH 6,8 y buen tamponamiento
- D. pH 12 y buen tamponamiento
- E. pH 6,8 y pobre tamponamiento

Conociendo que el ácido fosfórico puede seguir tres ionizaciones, se tiene tres valores de pK_a (dados como 2,0, 6,8 y 12,0 en el problema). El ácido fosfórico como grupo fosfato tiene gran importancia biológica debido a su papel en DNA/RNA, en moléculas energéticas como el ATP, en la fosforilación de proteínas, etc.; merece la pena, por ello, dedicar un tiempo a examinar esas reacciones de ionización.

Imaginemos la forma inicial totalmente protonada. Intuitivamente, esta protonación total debería ocurrir cuando la $[H^+]$ es muy alta, es decir, a bajo pH. Así, a pH 1, o menos, más del 90% del ácido fosfórico está como H_3PO_4 .

Ahora imaginemos que se añade NaOH a una disolución de H_3PO_4 a pH 1. Los iones OH^- se combinan con los H^+ para dar agua, lo que eleva el pH y deja Na^+ en la disolución. Cuando el pH se va acercando a 2,0, ¿qué ocurre con el H_3PO_4 ? Puesto que 2,0 es el primer pK_a , se empezará a liberar el primer protón. Esto tiene dos consecuencias, una concierne a la forma química del H_3PO_4 y la otra al tamponamiento.

En lo concerniente a la forma química del H_3PO_4 , una vez que el primer H^+ se ha liberado totalmente (lo que ocurre cuando el pH está por encima de 3), lo que tenemos es $H_2PO_4^-$. Pero como en esta reacción también se libera Na^+ (al combinarse el OH^- y el H^+ para producir agua), podemos poner que los iones en la disolución están como $Na^+H_2PO_4^-$, o simplemente NaH_2PO_4 (dihidrógeno fosfato de sodio). Así, esta primera ionización se escribe como sigue:



Con respecto a la capacidad buffer, sólo necesitamos darnos cuenta de que durante la transición entre el pH 1,0 y el 3,0 la mayoría de los H^+ que se utilizan para combinarse con el OH^- proceden del H_3PO_4 . Los protones no vienen del agua, pero la relación $[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$ aún se mantiene; por tanto, el pH no cambia mucho cuando se añade NaOH en la transición de pH 1 a 3. Este no es el caso entre, por ejemplo, los pH 3,0 y 5,8, cuando la adición de NaOH no toma H^+ del fosfato, puesto que no hay valor de pK_a para la disociación del fosfato en este intervalo (el segundo pK_a corresponde a 6,8). Así, los protones deben proceder del agua y el pH cambia bruscamente en este intervalo.

En el pK_a o cerca de él, tanto los ácidos como las bases débiles amortiguan las variaciones de pH, actuando, así como tampones. Como se ha descrito antes, esto se debe a su afinidad por los protones, que son las especies iónicas que determinan el pH. El concepto de tamponamiento se puede mostrar gráficamente, como se ve en la figura 2.3. Como se observa, una disolución amortiguará los cambios de pH cerca de su valor de pK_a (ver el área sombreada en la figura 2.5).

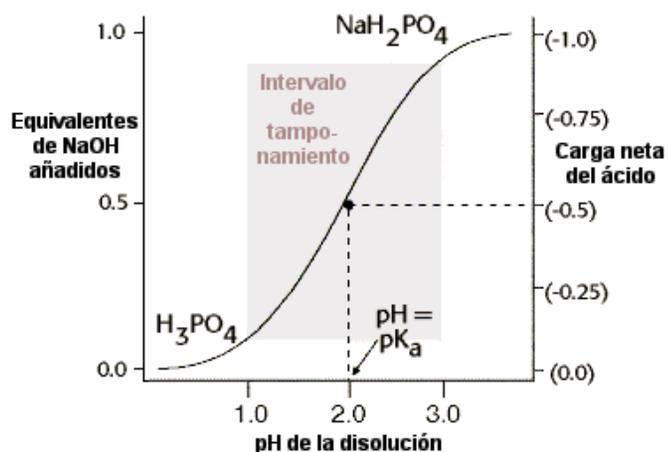


Figura 2.5. Curva de ionización del ácido fosfórico [15a]

En este ejercicio, la disolución de ácido fosfórico amortiguará los cambios de pH cuando se añade NaOH hasta que casi todo el H_3PO_4 haya pasado a la forma H_2PO_4^- . A valores de pH $\gg pK_a$, la afinidad del ácido fosfórico por los protones no es suficiente para unir H^+ hasta que no se alcance el siguiente valor de pK_a , y a valores de pH $\ll pK_a$, prácticamente todo el ácido fosfórico ha unido ya H^+ y no está disponible para unir más H^+ adicionales. Por tanto, el ácido fosfórico, como cualquier otro ácido o base débil, sólo es efectivo como tampón a valores de pH de una unidad por encima o por debajo de su pK_a de acuerdo con todo lo expuesto hasta aquí tenemos entonces que la respuesta al problema planteado es la respuesta **B** (buena capacidad buffer).

En los líquidos corporales de los seres vivos, los sistemas buffer óptimos deben poseer un pK_a cercano a 7,4 y estar presentes en una alta concentración. Los principales sistemas buffer en los líquidos extracelulares son:

- **Hemoglobina-aminoácidos:** El sistema hemoglobina-aminoácidos es el buffer principal en la sangre ya que tiene seis veces la capacidad buffer de las proteínas y se encuentra en una concentración cuatro veces mayor en relación a las proteínas plasmáticas y posee un total de treinta y ocho residuos de histidina, en una proporción dos veces mayor a la albúmina, los cuales se caracterizan por poseer el grupo imidazol cuyo pK_a es cercano a 7,4. La hemoglobina desoxigenada tiene grupos imidazol con un pK_a algo superior que la hemoglobina oxigenada lo cual permite la captación de más iones H^+ que se forman a partir del CO_2 que se forma en los tejidos.
- **Fosfato:** El sistema fosfato implica al ácido débil H_2PO_4 el cual sufre una reacción de disociación, siendo su pK_a de 6,8. Es más efectivo como sistema buffer en el líquido intracelular dado que su concentración total es mayor que en el líquido extracelular y a que el pH intracelular es menor que el extracelular. Es un amortiguador del líquido tubular renal ya que se

concentra en gran medida debido a la mayor reabsorción de agua que de fosfato en la nefrona y al bajo pH en este compartimiento.

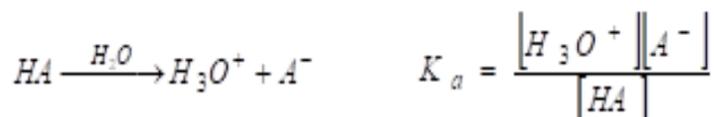
- **Bicarbonato:** El sistema bicarbonato, como vimos en el apartado 6.3 es común en los líquidos intercelulares, mantiene el pH en valores próximos a 7,4 gracias al equilibrio entre el ión bicarbonato y el ácido carbónico, que a su vez se disocia en dióxido de carbono y agua.

2.3. Equilibrio ácido-base y pH de disoluciones acuosas de ácidos y bases débiles monoproticos

Hay ciertos ácidos y bases que al disolverse en agua se disocian parcialmente. De acuerdo con Arrhenius a estas sustancias se les considera como ácidos y bases débiles. A las constantes de ionización de estos ácidos y bases débiles se designan como K_a y K_b respectivamente.

Ejemplo 1:

Cuando se tiene una solución acuosa preparada con un ácido débil cuya concentración es igual M , la reacción de disociación del ácido débil en dicha solución y la expresión de su constante de disociación (K_a), se representa a través de las siguientes ecuaciones:



Cuando se establece el equilibrio, se tiene que las concentraciones de las especies que participan en la reacción en el equilibrio son:

- $[H_3O^+] = [A^-] = x$, donde x , representa la cantidad del ácido débil que se disocia, la cual suele expresarse como el producto de la concentración del HA por el grado de disociación (a) de dicho ácido, o sea, $x = M \cdot a$, es decir entonces que $[H_3O^+] = [A^-] = M \cdot a$
- $[HA] = M(1 - a)$. Si el grado de disociación es muy pequeño se tiene que $[HA] \approx M$.

Por lo tanto:

$$K_a = \frac{(M \cdot a)(M \cdot a)}{M} \longrightarrow K_a = \frac{(M \cdot a)^2}{M} \longrightarrow K_a M = (M \cdot a)^2$$

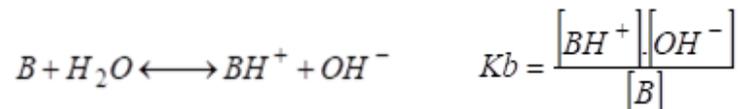
$$M \cdot a = \sqrt{K_a M} \longrightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a M}$$

El grado de disociación a se calcula dividiendo el % de disociación entre 100 y el % de disociación se calcula dividiendo la cantidad disociada x en mol/L entre la concentración inicial en mol/L y multiplicándolo por 100:

$$\%disc = \frac{[H_3O^+]}{[HA]} \times 100$$

Ejemplo 2:

El procedimiento descrito anteriormente para un ácido débil se aplica por igual para el caso de una solución acuosa constituida por una base débil (B), teniendo en cuenta que la reacción de disociación de dicha base y su constante de disociación son:



Una vez que se determina la concentración de $[OH^-]$ el pH se determina haciendo uso de las ecuaciones:

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

$$pH + pOH = 14 \longrightarrow pH = 14 - pOH$$

Sin embargo, es necesario destacar que:

a presión y concentración constantes, el coeficiente de actividad, del producto iónico del agua, y las funciones de estado propias del sistema termodinámico en estudio, varían con la temperatura. Esto implica que el **pH** variará en función de la temperatura según el valor que presenten las constantes de disociación tanto del ácido débil como de la base débil.

2.4. Equilibrio ácido-base y pH de disoluciones acuosas de ácidos y bases débiles polipróticos

Los ácidos polipróticos son aquellos que poseen en su fórmula más de un hidrogeno ácido (protón ácido). La disociación (ionización) de estos compuestos para dar protones en solución, se lleva a cabo por etapas, las cuales tienen diferente constante K_a .

Cuando se trata de un ácido poliprótico, la determinación de la concentración de los iones hidronio se resuelve tomando en cuenta las reacciones de disociación de dicho ácido y realizando el balance de masas y protónico correspondiente, siguiendo el siguiente protocolo:

- plantean las reacciones de disociación para una solución acuosa del ácido poliprótico:



- Se plantea las ecuaciones de equilibrio correspondientes:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad K_2 = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_1 K_2 = \frac{[H_3O^+]^2 [A^{2-}]}{[H_2A]}$$

- Se plantea el balance protónico y el balance de masas:

Balance protónico

$$[H_3O^+] = [HA^-] + [A^{2-}] + [OH^-]$$

Balance de masas

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

- Por lo general, $K_1 \gg K_2$, por lo que $[H_3O^+] \approx [HA^-]$ y la concentración de $[OH^-]$ es despreciable. Del balance protónico se tiene entonces que:

$$[A^{2-}] = [H_3O^+] - [HA^-]$$

Sustituyendo la ecuación anterior en el balance de masas, se tiene entonces:

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [H_3O^+] - [HA^-]$$

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [H_3O^+] \Rightarrow [H_2A] = C_{H_2A} - [H_3O^+]$$

Por lo que:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{C_{H_2A} - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{H_2A} - [H_3O^+]}$$

$$\text{asumiendo } C_{H_2A} - [H_3O^+] \approx C_{H_2A}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1 C_{H_2A}}$$

2.5. Características y propiedades ácido-base de las sales

Cuando un ácido reacciona con una base se produce una sal y agua, este tipo de reacción, se conoce como una reacción de neutralización [1, 9a].

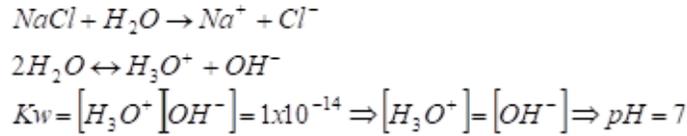
Una característica importante de las sales es su disociación completa en agua, ya que se trata de un electrolito fuerte, en sus iones. Así, cuando se habla de la hidrólisis de una sal, se describe la reacción de un anión o un catión con el agua, modificando de esta manera el pH de la solución. Los iones constituyentes de la sal se combinan con los iones hidronio, hidroxilo, o ambos, procedentes de la disociación del agua. Al consumirse estos iones se modifica su concentración y, como consecuencia, se modifica el valor del pH.

Los iones A^- , BH^+ procedentes de ácidos débiles HA, bases débiles B o sales AB se hidrolizan por acción del agua, dependiendo el grado de la reacción de la debilidad del ácido o de la base, y la solubilidad de la sal.

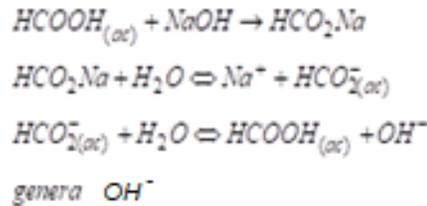
Los iones procedentes de ácidos o bases fuertes no se hidrolizan apreciablemente. Tanto la reacción como su constante de equilibrio se pueden obtener por combinación de la reacción ácido-base con la reacción de autoprotólisis del agua. Así, las sales obtenidas a partir de ácidos y bases fuertes no se hidrolizan, las obtenidas a partir de ácidos y bases débiles se hidrolizan de forma que el pH depende de las dos constantes, y en las obtenidas a partir de una combinación de ácido y base en las que solo uno es fuerte, será el fuerte el que determine el pH [1].

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se tiene que las sales al disolverse en agua pueden producir:

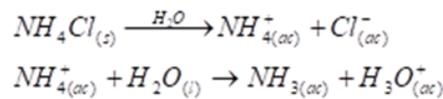
- Disoluciones neutras. Estas disoluciones se forman cuando se disuelven sales derivadas por la reacción de un ácido y una base fuertes.



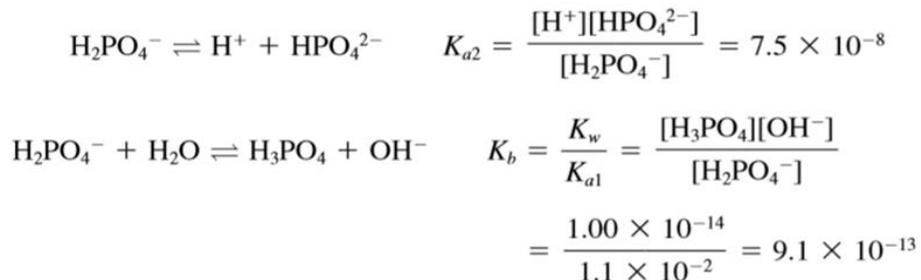
- Disoluciones básicas. Estas disoluciones se forman cuando se disuelven sales derivadas por la reacción de una base fuerte y un ácido débil.



- Disoluciones ácidas. Estas disoluciones se forman cuando se disuelven sales derivadas por la reacción de un ácido fuerte y una base débil.



Las sales de ácidos polipróticos como, por ejemplo, el H_3PO_4 pueden ser ácidas o básicas. Las sales protonadas tienen propiedades tanto ácidas como básicas (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}), en tanto que la sal no protonada simplemente es una base de Brønsted susceptible de hidrólisis (PO_4^{3-}) [1].



Por tanto, la solución podría ser alcalina o ácida, dependiendo de cuál ionización sea más extensa. Como K_{a2} para la primera ionización es casi 10^5 veces

mayor que K_b para la segunda ionización, la solución en este caso será obviamente ácida.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_w + K_{a1}K_{a2}[H_2PO_4^-]}{K_{a1} + [H_2PO_4^-]}}$$

Es decir, para el caso general HA^- se tiene:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_w + K_{a1}K_{a2}[HA^-]}{K_{a1} + [HA^-]}}$$

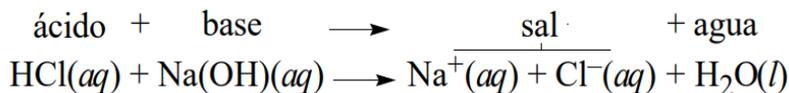
Esta ecuación es válida para cualquier sal HA^- derivada de un ácido H_2A (o para HA^{2-} derivada de H_2A^- , etc.) donde $[H_2PO_4^-]$ se reemplaza por $[HA^-]$.

Si se asume que la concentración de equilibrio $[HA^-]$ es igual a la concentración de la sal agregada, es decir, que el grado de ionización y de hidrólisis es razonablemente pequeño, entonces este valor se puede usar, junto con las constantes, para el cálculo de $[H^+]$. Esta suposición tiene sentido si las constantes de equilibrio (K_{a1} y K_b) que involucran a la sal HA^- son pequeñas y la solución no se encuentra demasiado diluida. En muchos casos, $K_{a1}K_w \ll K_{a1}K_{a2}[HA^-]$ en el numerador, y se puede despreciar. Esta es la ecuación que se habría obtenido si se hubiera omitido la disolución del agua. Además, si $K_{a1} \ll [HA^-]$ en el denominador, la ecuación se simplifica a:

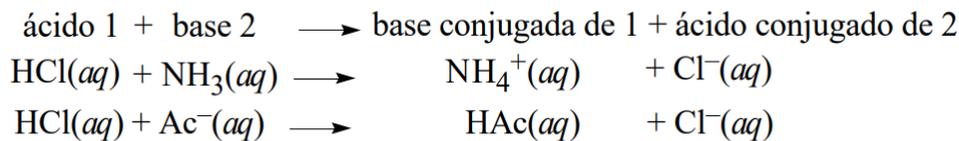
$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

2.6. Reacciones de neutralización

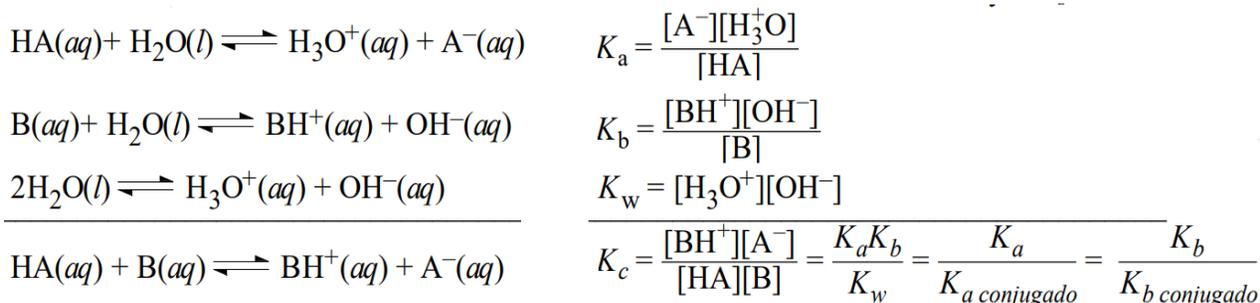
Según Arrhenius, las reacciones de neutralización son reacciones entre un ácido que aporta iones hidronios (H_3O^+) y una base que aporta iones oxidrilos (OH^-), de tal forma de producir una sal más agua:



Este concepto puede ser ampliado a cualquier reacción entre un ácido y una base, para dar la base y el ácido conjugados de acuerdo con Brönsted – Lowry:



La constante del equilibrio de neutralización se puede relacionar con las constantes de disociación del ácido (K_a), de la base (K_b) y con la constante del producto iónico del agua (K_w):



Como K_w es muy pequeño (10^{-14} a 25 °C) el equilibrio anterior suele estar muy desplazado hacia la derecha, excepto en el caso en el que ácido y la base sean muy débiles (en general se encontrará desplazado en el sentido en el que esté el ácido o base más débil).

Las reacciones de neutralización se utilizan para determinar la concentración de un ácido o de una base a través de un proceso de titulación o valoración. En dicho proceso se evalúa la concentración desconocida de un ácido o base con una concentración conocida de una base o ácido.

En la práctica consiste, en tomar un volumen determinado del ácido o base de concentración desconocida y agregarle sucesivamente, volúmenes pequeños de base o ácido de concentración conocida hasta que el número de equivalentes añadidos del conocido sea igual al número de equivalentes del componente de concentración desconocida. Este es el punto de equivalencia.

Por ejemplo, el punto de equivalencia en la valoración de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio se alcanza después de introducir 1 mol de base por cada mol de ácido. La relación matemática que se cumple en el punto de equivalencia es:

$$\# \text{equiv}_{\text{ácido}} = \# \text{equiv}_{\text{base}} \quad \# \text{equiv} = N \cdot V$$

$$N_A V_A = N_B V_B$$

Donde N es la normalidad del soluto y V el volumen de la solución.

Ejemplo: 50 mL de una disolución de HCl de concentración desconocida, fue titulado con 23,4 mL de una disolución de NaOH 0,02 N. Determine la concentración del ácido.

R: En el punto de equivalencia, se debe cumplir con la relación matemática anterior, por lo tanto:

$$N_A V_A = N_B V_B \rightarrow N_A = \frac{N_B V_B}{V_A}$$

$$N_A = \frac{0,02 \text{Eq/L} \cdot 23,4 \text{mL}}{50,0 \text{mL}} = 0,0094 \text{Eq/L}$$

Se debe tener cuidado al medir los volúmenes del reactivo de titulación agregados a medida que ésta avanza. Para ello se emplea una bureta, la cual consiste en un tubo calibrado que aloja el titulante, o valorante, más un arreglo de válvula por el cual se controla el flujo del titulante. Esta válvula es la principal fuente de diferencias entre las buretas (figura 2.6). Una bureta debe ser lavada con mucho cuidado antes de usarla, y su válvula debe ser hermética.



Figura 2.6. Tipos de buretas utilizadas en una titulación o valoración [15b]

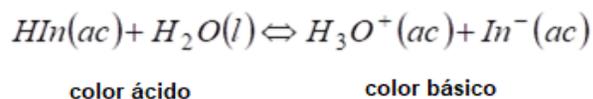
Algunas disoluciones, notablemente las bases, causan que la llave de paso se atasque cuando están en contacto con las superficies esmeriladas por periodos prolongados. Por esta razón, las llaves de paso deben lavarse después de cada uso.

La mayoría de las buretas producidas en las últimas décadas tienen válvulas de Teflón® que no son afectadas por la mayoría de los reactivos comunes y que no requieren lubricante.

Para poder aplicar la relación matemática del punto de equivalencia se requiere de un método que nos permita indicar exactamente cuándo se ha agregado la cantidad equivalente del reactivo, es decir se necesita detectar el punto de equivalencia. Para ello se emplean algunos métodos analíticos, entre los que se encuentra el uso de indicadores de pH.

Los indicadores de pH que se suelen utilizar para detectar el punto de equivalencia son ácidos o bases orgánicas débiles que tienen en su estructura un grupo que reacciona con los iones H^+ u OH^- provocando un cambio de color del compuesto. Es decir, en medio ácido presenta un color distinto al que presentan en medio básico.

Por lo general estos indicadores son compuestos solubles, donde su forma ácida se representa como HIn y su base conjugada como In^- entonces el equilibrio que se establece cuando este indicador está en solución es:



Dependiendo de la concentración de iones hidronios (H_3O^+) en el medio, el equilibrio se desplazará por el efecto del ion común, dando el color ácido o básico correspondiente [15c].

La constante de equilibrio para la reacción anterior es igual a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

De donde:

$$\frac{[H_3O^+]}{K_a} = \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

Si la concentración de iones hidronios $[H_3O^+]$ es grande con respecto a K_a , su relación será grande también y la concentración de HIn será grande con respecto a la concentración de In^- . La solución tendrá el color de la forma ácida del indicador.

Por lo general cuando la relación entre el HIn y el In^- es de 10 se verá el color de la forma ácida del indicador. Es decir:

$$\left[H_3O^+ \right] = \frac{[HI_n]}{[I_n^-]} \times Ka = 10Ka \longrightarrow pH = -\log [H_3O^+] = -\log(10Ka)$$

$$pH = -\log 10 - \log Ka \longrightarrow pH = pKa - 1$$

De la misma forma cuando la relación entre el HI_n y el I_n^- es de 0,1 se verá el color de la forma básica del indicador y por lo tanto el pH será igual a:

$$pH = pKa + 1$$

Estos resultados dan un intervalo de pH de dos unidades para el cambio de color del indicador.

Mientras más débil sea el ácido que se utiliza como indicador más alto será el pH al cual cambie el color de la solución.

Por ejemplo, el indicador fenoftaleína cambia de incoloro a violeta pálido en el intervalo de pH entre 8,3 y 10, porque su Ka está en el orden de 10^{-9} (Tabla 2.2).

Los cambios de color se deben a las variaciones de la distribución electrónica sobre toda la molécula del indicador, lo cual genera secuencias de dobles y simples enlaces alternados (llamados sistemas conjugados) diferentes.

Las características de estos sistemas conjugados dependen del pH de la disolución en la cual se encuentra el indicador y de ahí las diferencias de color para diferentes pH.

En general, K_{In} , depende de la temperatura, fuerza iónica de la disolución y del disolvente, porque estos factores dependen la ionización [15c].

Tabla 2.2. Diferentes indicadores de pH [15c]

Indicador	Color		Intervalo de transición de pH	
	Forma ácida	Forma básica	La forma ácida predomina a pH	La forma básica predomina a pH
Naranja de metilo	Rojo	Anaranjado	3,1	4,4
Azul de bromofenol	Amarillo	Verde	3,0	4,6
Verde de bromocresol	Amarillo	Azul	3,8	5,4
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4,4	6,2
Paranitrofenol	Incoloro	Amarillo	5,0	7,0
Purpura de bromocresol	Amarillo	Púrpura	5,2	6,8
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	6,0	7,6
Rojo de fenol	Amarillo	Rojo	6,8	8,2
Azul de tímolo	Amarillo	Azul	8,0	9,6
Fenolftaleína	Incoloro	Morado	8,3	10,0
Amarillo de Alizarina	Azul	Amarillo	10,0	12,0
Índigo carmín	Azul	Amarillo	11,4	13,0

2.6.1. Titulación de ácido fuerte con una base fuerte

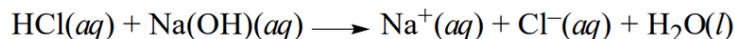
Si se coloca en un matraz, una cantidad de una disolución de un ácido fuerte de concentración conocida, y se le añade paulatinamente una disolución de una base fuerte cuya concentración también se conoce, se puede calcular el pH de la disolución para diferentes volúmenes agregados. Este proceso de titulación se debe realizar en cuatro fases diferentes [16a]:

- Al inicio de la titulación, o sea antes de la adición del valorante.
- Antes del punto de equivalencia
- En el punto de equivalencia.
- Después del punto de equivalencia

La realización del proceso de titulación bajo el esquema propuesto anteriormente permite obtener un conjunto de valores de pH a los diferentes volúmenes añadidos con los cuales se puede construir una curva de valoración. Esta curva de valoración consiste en un gráfico del pH en función del volumen de valorante agregado. Este tipo de gráfico es de particular importancia porque proporciona información en cuanto a la factibilidad y posible exactitud de la valoración en si y extremadamente útil para la elección del indicador del punto final que habrá que emplearse.

En todo momento durante el proceso de titulación antes de llegar al punto de equivalencia, la solución contendrá ácido fuerte más la sal del ácido fuerte y una base fuerte. En el punto de equivalencia la solución contiene meramente la sal, mientras pasado el punto de equivalencia la solución solo contendrá la sal antes mencionada y un exceso de la base fuerte.

El caso más sencillo de las titulaciones ácido-base, es el de la reacción entre el ácido clorhídrico (HCl) y el hidróxido de sodio (NaOH).



2.6.1.1. Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

Como se dijo anteriormente, una curva de valoración se construye a partir de los valores de pH que se determinan a los diferentes volúmenes añadidos durante el proceso de titulación.

Procedamos a construir la curva de valoración para la neutralización de 50,00 mL de una disolución de HCl 0,1 M, con una disolución 0,1 M de NaOH, teniendo en cuenta que, antes de llegar al punto de equivalencia de la titulación hay, en principio, dos fuentes de iones hidrógenos. Estas son el propio ácido clorhídrico y la

ionización del agua. En general, la concentración de ion hidrógeno suministrada por el ácido clorhídrico es igual al número de moles de ácido que quedan sin valorar dividido por el volumen de solución en L. Ahora bien, cuando se ioniza una molécula de agua se forma un ion hidrógeno y un ion oxidrilo. Como la ionización del agua es la única fuente de iones oxidrilos, esta concentración de iones oxidrilos es una medida directa de la concentración de iones hidrógenos procedente de la ionización del agua, esta concentración es muy insignificante durante el proceso de titulación antes del punto de equivalencia y se desprecia en el momento de realizar los cálculos de pH.

De acuerdo con las fases establecidas anteriormente, se procede a calcular los pH de la solución resultante a los diferentes volúmenes añadidos del valorante:

- **Cálculo del pH inicial:**

$$[H^+]_{\text{inicial}} = [HCl] = 0,1M \rightarrow \text{pH} = -\log [H^+]$$

$$\text{pH} = -\log [0,1] = 1$$

- **Cálculo del pH antes del punto de equivalencia:**

Por ejemplo, calculemos el pH al agregar volúmenes de 10 mL de NaOH sucesivamente hasta 40 mL, luego una adición de 9 mL, una de 0,9 mL, una de 0,09 mL una de 0,009 mL y luego 0,0009 para un total de 49,9999 mL:

- Primera adición: 10 mL NaOH 0,1 M

La adición de 10 mL de NaOH 0,1 M equivales a $n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,001$ moles.

Inicialmente del ácido se tienen $n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$ moles. Después de adicionar los primeros 10 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,001 moles, se tiene entonces que los moles de HCl que quedan sin valorar después de

que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} = 0,005 - 0,001 = 0,004$ siendo su concentración igual a $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la primera adición de NaOH, o sea $V = 0,05 + 0,01 = 0,06$ L.

Por lo tanto, la concentración de HCl es: $0,004 / 0,06 = 6,67 \times 10^{-2}$ M.

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 6,67 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log [6,67 \times 10^{-2}] = 1,18$$

- Segunda adición: 10 mL NaOH 0,1 M

Después de esta adición, se han añadido un total de 20 mL de NaOH 0,1 M, es decir que, $n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,02 = 0,002$ moles.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$ moles. Después de adicionar 20 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,002 moles, se tiene entonces que los moles de HCl que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} = 0,005 - 0,002 = 0,003$ siendo su concentración igual a $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la segunda adición de NaOH, o sea $V = 0,05 + 0,02 = 0,07$ L.

Por lo tanto, la concentración de HCl es: $0,003 / 0,07 = 4,29 \times 10^{-2}$ M.

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 4,29 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log [4,29 \times 10^{-2}] = 1,37$$

- Tercera adición: 10 mL NaOH 0,1 M

Después de esta adición, se han añadido un total de 30 mL de NaOH 0,1 M, es decir que:

$$n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,03 = 0,003 \text{ moles.}$$

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$ moles. Después de adicionar 30 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,003 moles, se tiene entonces que los moles de HCl que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} = 0,005 - 0,003 = 0,002$ siendo su concentración igual a $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la tercera adición de NaOH, o sea $V = 0,05 + 0,03 = 0,08$ L

Por lo tanto, la concentración de HCl es: $0,002 / 0,08 = 2,5 \times 10^{-2}$ M.

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log[2,5 \times 10^{-2}] = 1,60$$

- Cuarta adición: 10 mL NaOH 0,1 M

Después de esta adición, se han añadido un total de 40 mL de NaOH 0,1 M, es decir que, $n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,04 = 0,004$ moles.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$ moles. Después de adicionar 40 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,004 moles, se tiene entonces que los moles de HCl que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} = 0,005 - 0,004 = 0,001$ siendo su concentración igual a $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la cuarta adición de NaOH, o sea $V = 0,05 + 0,04 = 0,09$ L.

Por lo tanto, la concentración de HCl es: $0,001 / 0,09 = 1,11 \times 10^{-2}$ M.

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 1,11 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log[1,11 \times 10^{-2}] = 1,95$$

- *Quinta adición: 9 mL NaOH 0,1 M*

Después de esta adición, se han añadido un total de 49 mL de NaOH 0,1 M, es decir que, $n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,049 = 0,0049$ moles.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$ moles. Después de adicionar 49 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,0049 moles, se tiene entonces que los moles de HCl que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} = 0,005 - 0,0049 = 0,0001$ siendo su concentración igual a $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la quinta adición de NaOH, o sea $V = 0,05 + 0,049 = 0,099$ L

Por lo tanto, la concentración de HCl es: $0,0001 / 0,099 = 1,01 \times 10^{-3}$ M.

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 1,01 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log[1,01 \times 10^{-3}] = 2,99$$

- *Sexta Adición: 0,9 mL NaOH 0,1 M*

Después de esta adición, se han añadido un total de 49,9 mL de NaOH 0,1 M, es decir que, $n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,0499 = 0,00499$ moles.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$ moles. Después de adicionar 49,9 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,00499 moles, se tiene entonces que los moles de HCl que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} = 0,00500 - 0,00499 = 0,00001$ siendo su concentración igual a $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})}$

reaccionar) / V, donde V es el volumen de la solución después de la sexta adición de NaOH, o sea $V = 0,05 + 0,0499 = 0,0999$ L.

Por lo tanto, la concentración de HCl es: $0,00001 / 0,0999 = 1,00 \times 10^{-4}$ M

$$[H^+] = [HCl] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[H^+]$$

$$\text{pH} = -\log[1,00 \times 10^{-4}] = 4,00$$

- Séptima adición: 0,09 mL NaOH 0,1 M

Después de esta adición, se han añadido un total de 49,99 mL de NaOH 0,1 M, es decir que, $n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,0499 = 0,004999$ moles.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$ moles. Después de adicionar 49,99 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,004999 moles, se tiene entonces que los moles de HCl que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} = 0,00500 - 0,004999 = 0,000001$ siendo su concentración igual a $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la séptima adición de NaOH, o sea $V = 0,05 + 0,04999 = 0,09999$ L. Por lo tanto, la concentración de HCl es: $0,000001 / 0,09999 = 1,00 \times 10^{-5}$ M.

$$[H^+] = [HCl] = 1,00 \times 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[H^+]$$

$$\text{pH} = -\log[1,00 \times 10^{-5}] = 5,00$$

- Octava adición: 0,009 mL NaOH 0,1 M

Después de esta adición, se han añadido un total de 49,999 mL de NaOH 0,1 M, es decir que, $n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,04999 = 0,0049999$ moles.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$ moles. Después de adicionar 49,999 mL de NaOH 0,1 M que representan

0,0049999 moles, se tiene entonces que los moles de HCl que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} = 0,00500 - 0,0049999 = 0,0000001$ siendo su concentración igual a:

$n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la octava adición de NaOH, o sea $V = 0,05 + 0,049999 = 0,099999$ L.

Por lo tanto, la concentración de HCl es: $0,0000001 / 0,099999 = 1,00 \times 10^{-6}$ M.

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 1,00 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log[1,00 \times 10^{-6}] = 6,00$$

- *Novena adición: 0,0009 mL NaOH 0,1 M*

Después de esta adición, se han añadido un total de 49,9999 mL de NaOH 0,1 M, es decir que, $n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,049999 = 0,00499999$ moles.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$ moles. Después de adicionar 49,9999 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,00499999 moles, se tiene entonces que los moles de HCl que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} = 0,00500 - 0,00499999 = 0,00000001$ siendo su concentración igual a:

$n_{\text{HCl}(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la novena adición de NaOH, o sea $V = 0,05 + 0,0499999 = 0,0999999$ L.

Por lo tanto, la concentración de HCl es: $0,00000001 / 0,0999999 = 1,00 \times 10^{-7}$ M. En este punto de la titulación la contribución de los iones hidrógeno proveniente de la ionización del agua es importante, por lo tanto, se debe considerar en los cálculos:

$$[\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-7} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-7} + \frac{1,00 \times 10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

La solución de esta ecuación, obtenida por la fórmula de la ecuación de segundo orden, es $[\text{H}^+] = 1,62 \times 10^{-7} \text{ M}$. Por lo tanto:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 1,62 \times 10^{-7} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log[1,62 \times 10^{-7}] = 6,79$$

• Cálculo del pH en el punto de equivalencia

- *Decima adición:* En este punto se ha agregado en total 50 mL de NaOH. Es decir, habrá igual número de OH⁻ como de los H⁺ presentes en la disolución (0,005 moles de NaOH). Todo el ácido presente inicialmente ha reaccionado exactamente con la base añadida. En esta disolución el pH es el del agua pura, es decir pH = 7.

• Cálculo del pH después del punto de equivalencia

Por ejemplo, calculemos el pH al agregar volúmenes de 1 mL, 2 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL y 20 mL sucesivamente de NaOH después del punto de equivalencia. Toda adición por encima del punto de equivalencia de la disolución de NaOH 0,1 M producirá un exceso de iones oxidrilos proveniente de dicha disolución. La concentración que aporta la ionización del agua es insignificante.

- *Undécima adición:* 1 mL de NaOH 0,1 M

$n_{\text{NaOH(en exceso)}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,001 = 0,0001$. La concentración de NaOH en

la solución resultante será igual a: $n_{\text{NaOH(en exceso)}} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la undécima adición de NaOH, o sea $V = 100 \text{ mL} + 1 \text{ mL} = 101 \text{ mL} = 0,101 \text{ L}$. Por lo tanto, la concentración de NaOH es: $0,0001 / 0,101 = 9,90 \times 10^{-4} \text{ M}$.

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 9,90 \times 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log [9,90 \times 10^{-4}] = 3,04 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 3,04 = 10,96$$

- Duodécima adición: 2 mL de NaOH 0,1 M

$n_{\text{NaOH(en exceso)}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,003 = 0,0003$. La concentración de NaOH en la solución resultante será igual a: $n_{\text{NaOH(en exceso)}} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la duodécima adición de NaOH, o sea $V = 100 \text{ mL} + 3 \text{ mL} = 103 \text{ mL} = 0,103 \text{ L}$. Por lo tanto, la concentración de NaOH es: $0,0003 / 0,103 = 2,91 \times 10^{-3} \text{ M}$.

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 2,91 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log [2,91 \times 10^{-3}] = 2,54 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 2,54 = 11,46$$

- Décima tercera adición: 2 mL de NaOH 0,1 M

$n_{\text{NaOH(en exceso)}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,005 = 0,0005$. La concentración de NaOH en la solución resultante será igual a: $n_{\text{NaOH(en exceso)}} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la décima tercera adición de NaOH, o sea $V = 100 \text{ mL} + 5 \text{ mL} = 105 \text{ mL} = 0,105 \text{ L}$. Por lo tanto, la concentración de NaOH es: $0,0005 / 0,105 = 4,76 \times 10^{-3} \text{ M}$.

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 4,76 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log[4,76 \times 10^{-3}] = 2,32 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 2,32 = 11,68$$

- *Décima cuarta adición: 5 mL de NaOH 0,1 M*

$n_{\text{NaOH(en exceso)}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,010 = 0,001$. La concentración de NaOH en la solución resultante será igual a: $n_{\text{NaOH(en exceso)}} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la décima cuarta adición de NaOH, o sea $V = 100 \text{ mL} + 10 \text{ mL} = 110 \text{ mL} = 0,110 \text{ L}$. Por lo tanto, la concentración de NaOH es: $0,0010 / 0,110 = 9,09 \times 10^{-3} \text{ M}$.

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 9,09 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log[9,09 \times 10^{-3}] = 2,04 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 2,04 = 11,96$$

- *Décima quinta adición: 10 mL de NaOH 0,1 M*

$n_{\text{NaOH(en exceso)}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,020 = 0,002$. La concentración de NaOH en la solución resultante será igual a: $n_{\text{NaOH(en exceso)}} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la décima quinta adición de NaOH, o sea $V = 100 \text{ mL} + 20 \text{ mL} = 120 \text{ mL} = 0,120 \text{ L}$. Por lo tanto, la concentración de NaOH es: $0,0020 / 0,120 = 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$.

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 1,67 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log[1,67 \times 10^{-2}] = 1,78 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 1,78 = 12,22$$

- *Décima sexta adición: 20 mL de NaOH 0,1 M*

$n_{\text{NaOH(en exceso)}} = M_{\text{NaOH}} \times V = 0,1 \times 0,040 = 0,004$. La concentración de NaOH en la solución resultante será igual a: $n_{\text{NaOH(en exceso)}} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la décima sexta adición de NaOH, o sea $V = 100 \text{ mL} + 40 \text{ mL} = 140 \text{ mL} = 0,140 \text{ L}$. Por lo tanto, la concentración de NaOH es: $0,0040 / 0,140 = 2,86 \times 10^{-2} \text{ M}$.

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 2,86 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log[2,86 \times 10^{-2}] = 1,54 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 1,54 = 12,46$$

La **tabla 2.3** muestra los valores obtenidos de pH a los volúmenes añadidos de NaOH durante el proceso de titulación [16a].

A partir de estos datos se puede construir la curva de valoración del ácido clorhídrico (HCl) con hidróxido de sodio (NaOH), graficando pH en función del V_{NaOH} que se agrega (**Figura 2.7**).

En la gráfica, el punto equivalencia es el punto de inflexión de la curva (pH 7, 50 mL). Cuando se desconoce una de las concentraciones, se puede obtener una curva similar y para saber si se ha alcanzado el punto de equivalencia se emplean métodos analíticos que nos permitan detectar el punto final de la titulación.

Es raro que el punto final coincida exactamente con el punto de equivalencia teórico, aunque para reducir al mínimo el error en la valoración, la diferencia entre estos dos puntos ha de ser lo más pequeña posible.

Se puede determinar el punto final de una valoración ácido-base de dos maneras por lo menos. Primero, se puede seguir el curso de la valoración con un medidor de pH (electrodo de vidrio) y registrar así todos los valores de pH al agregar

cada porción del reactivo valorante o titulante. Entonces por examen visual o por diversos métodos gráficos, se puede localizar el punto de inflexión o punto de máxima pendiente de la curva de valoración y aceptar este punto como el punto final.

El segundo método de determinación del punto final es el describimos anteriormente en este capítulo, haciendo uso de indicadores ácido-base, los cuales en realidad no son otra cosa que moléculas de un colorante orgánico.

Tabla 2.3. Valores de pH obtenidos de la valoración de una disolución de HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M [16a]

Adición	Volumen agregado de NaOH (mL)	pH
0	0	1
1	10	1,18
2	20	1,37
3	30	1,60
4	40	1,95
5	49	2,99
6	49,9	4
7	49,99	5
8	49,999	6
9	49,9999	6,79
10	50	7
11	51	10,96
12	53	11,46
13	55	11,68
14	60	11,96
15	70	12,22
16	90	12,46

Si se desea realizar esta valoración de tal modo que el error de la valoración no sea mayor de $\pm 0,1$ por 100, se tiene entonces que el máximo intervalos de volúmenes permisibles de NaOH es de 49,95 a 50,05.

Este límite de error definirá el intervalo de pH dentro del cual ha de cambiar de color el indicador. Los valores de pH a estos volúmenes añadidos de NaOH, son respectivamente 6,29 y 7,71.

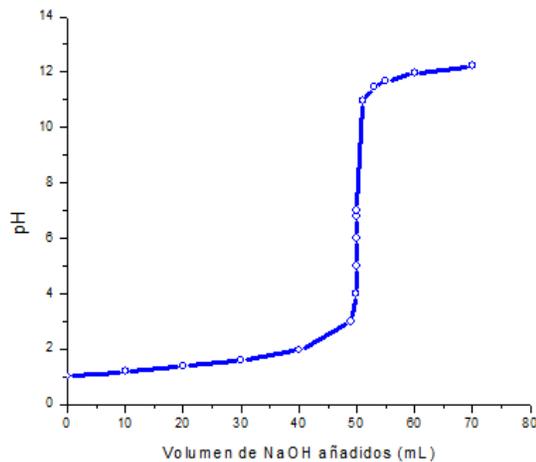


Figura 2.7. Curva de valoración de 50 mL de HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M [del autor]

Para la selección apropiada del indicador ácido-base del punto final de la titulación, se debe tomar en cuenta:

- Que el indicador presente un cambio brusco de color en solución.
- Para que el cambio de color este definido muy netamente, la curva de valoración debe exhibir una parte agudamente ascendente empinada en la vecindad del punto de equivalencia, que abarque un intervalo de valores de pH tan grande por lo menos como el intervalo de transición de pH.
- El intervalo de transición de pH del indicador del punto final propuesto tendrá que coincidir con la parte empinada de la curva de valoración.

La dirección en la cual se efectúa una valoración influye también en la elección de un indicador del punto final.

Por ejemplo, en la valoración realizada anteriormente, el indicador esta presente inicialmente en su forma ácida, de manera que el punto final se señalará por la súbita aparición del color de la forma básica del indicador.

A la inversa, es decir, en la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte, como el indicador inicialmente está en la forma básica, en esta ocasión se identificará el punto final cuando aparezca el color de la forma ácida del indicador.

Existen ciertos indicadores que sirven bien para la valoración en una dirección, pero son malos o no sirven en absoluto para valoración en la dirección inversa.

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente se tiene que el indicador del punto final adecuado ha de cambiar de color dentro de un intervalo bastante estrecho entre pH 6,29 y pH 7,71 para que el error de la valoración no sea mayor de $\pm 0,1$ por 100.

Como se está valorando un ácido con una base, se escogerán los indicadores de la tabla 2.4 que tengan intervalos de transición de pH con límites superiores entre valores de pH 6,29 y 7,71. Los indicadores preferibles son paranitrofenol, púrpura de bromocresol y azul bromotímol.

2.6.1.2. Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte

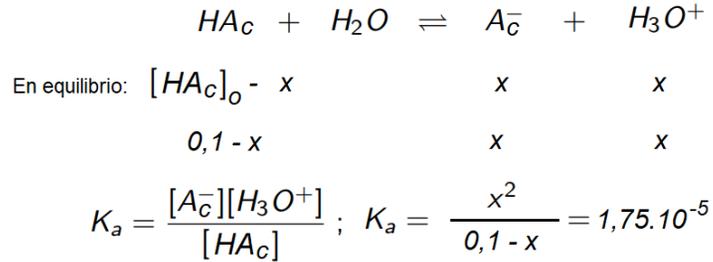
En la titulación de ácido débil con una base fuerte se debe considerar la constante de equilibrio de la disociación del ácido y el equilibrio que se establece entre el ácido y su base conjugada [16b].

Consideremos como ejemplo, la titulación de 25 mL de ácido acético 0,1 M con hidróxido de sodio 0,1 M.

Para la construcción de la curva de titulación se deben considerar las cuatro fases ya establecidas anteriormente durante el cálculo de pH a medida que se adiciona el valorante, o sea la base fuerte:

• Cálculo del pH inicial

Al empezar el proceso de titulación, la disolución contiene solamente el ácido débil y su pH se calcula a partir de la constante de disociación del ácido.

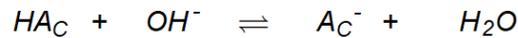


Resolviendo la ecuación de segundo orden anterior se tiene que:

$$\begin{aligned}
 x &= [H_3O^+] = 1,32 \cdot 10^{-3} \\
 pH &= -\log [H_3O^+] = 2,88
 \end{aligned}$$

• Cálculo del pH antes del punto de equivalencia

La adición de solución de hidróxido de sodio neutraliza ácido acético, con producción de iones de acetato (A_C^-) conforme a la siguiente reacción de neutralización total:



Consideramos la adición de 5,00 mL; 5,00 mL; 5,00 mL; 5,00 mL, y 4,90 mL

Cada incremento de volumen de solución de NaOH agregado reaccionará, virtualmente por completo para consumir y producir, respectivamente, cantidades estequiométricas equivalentes de ácido y de acetato. La concentración de iones hidrógenos está determinada por la razón entre las concentraciones de HA_C y de ión acetato en el equilibrio, por la expresión:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA_c]}{[A_c^-]}$$

- Primera adición: 5 mL de NaOH 0,1 M.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{HCl} = M_{HCl} \times V = 0,1 \times 0,025 = 0,0025$ moles. Después de adicionar de 5 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,0005 moles, se tiene entonces que los moles de HA_c que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{HA_c(\text{sin reaccionar})} = 0,0025 - 0,0005 = 0,0020$ siendo su concentración igual a $n_{HCl(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la primera adición de NaOH, o sea $V = 0,025 + 0,005 = 0,030$ L. Por lo tanto, la concentración de HA_c en el equilibrio es: $0,0020 / 0,030 = 6,67 \times 10^{-2}$ M y la del ion acetato es igual a: $0,0005 / 0,030 = 1,67 \times 10^{-2}$ M. Por lo tanto:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA_c]}{[A_c^-]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{6,67 \cdot 10^{-2}}{1,67 \cdot 10^{-2}} = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 7,5 \cdot 10^{-5} = 4,15$$

- Segunda adición: 5 mL de NaOH 0,1 M.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{HCl} = M_{HCl} \times V = 0,1 \times 0,025 = 0,0025$ moles. Después de adicionar de 10 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,0010 moles, se tiene entonces que los moles de HA_c que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{HA_c(\text{sin reaccionar})} = 0,0025 - 0,0010 = 0,0015$ siendo su concentración igual a $n_{HCl(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la segunda adición de NaOH, o sea $V = 0,025 + 0,010 = 0,035$ L. Por lo tanto, la concentración de HA_c en el equilibrio es: $0,0015 / 0,035 = 4,29 \times 10^{-2}$ M y la del ion acetato es igual a: $0,0010 / 0,035 = 2,86 \times 10^{-2}$ M. Por lo tanto:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA_c]}{A_c^-} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{4,29 \cdot 10^{-2}}{2,86 \cdot 10^{-2}} = 2,63 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 2,63 \cdot 10^{-5} = 4,58$$

- Tercera adición: 5 mL de NaOH 0,1 M.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{HCl} = M_{HCl} \times V = 0,1 \times 0,025 = 0,0025$ moles. Después de adicionar de 15 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,0015 moles, se tiene entonces que los moles de HA_c que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{HAc(\text{sin reaccionar})} = 0,0025 - 0,0015 = 0,0010$ siendo su concentración igual a $n_{HCl(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la tercera adición de NaOH, o sea $V = 0,025 + 0,015 = 0,040$ L. Por lo tanto, la concentración de HA_c en el equilibrio es: $0,0010 / 0,040 = 2,5 \times 10^{-2}$ M y la del ion acetato es igual a: $0,0015 / 0,040 = 3,75 \times 10^{-2}$ M. Por lo tanto:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA_c]}{A_c^-} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{3,75 \cdot 10^{-2}} = 1,17 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 1,17 \cdot 10^{-5} = 4,93$$

- Cuarta adición: 5 mL de NaOH 0,1 M.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{HCl} = M_{HCl} \times V = 0,1 \times 0,025 = 0,0025$ moles. Después de adicionar de 20 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,0020 moles, se tiene entonces que los moles de HA_c que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{HAc(\text{sin reaccionar})} = 0,0025 - 0,0020 = 0,0005$ siendo su concentración igual a $n_{HCl(\text{sin reaccionar})} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la cuarta adición de NaOH, o sea $V = 0,025 + 0,020 = 0,045$ L. Por lo tanto, la concentración de HA_c en el

equilibrio es: $0,0005 / 0,045 = 1,11 \times 10^{-2}$ M y la del ion acetato es igual a: $0,0020 / 0,045 = 4,44 \times 10^{-2}$ M. Por lo tanto:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA_c]}{A_c^-} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{1,11 \cdot 10^{-2}}{4,44 \cdot 10^{-2}} = 4,38 \cdot 10^{-6}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 4,38 \cdot 10^{-6} = 5,36$$

- Quinta adición: 4 mL de NaOH 0,1 M.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{HCl} = M_{HCl} \times V = 0,1 \times 0,025 = 0,0025$ moles. Después de adicionar un total de 24 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,0024 moles, se tiene entonces que los moles de HA_C que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{HAC} \text{ (sin reaccionar)} = 0,0025 - 0,0024 = 0,0001$ siendo su concentración igual a $n_{HCl} \text{ (sin reaccionar)} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la quinta adición de NaOH, o sea $V = 0,025 + 0,024 = 0,049$ L. Por lo tanto, la concentración de HA_C en el equilibrio es: $0,0001 / 0,049 = 2,04 \times 10^{-3}$ M y la del ion acetato es igual a: $0,0024 / 0,049 = 4,90 \times 10^{-2}$ M. Por lo tanto:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA_c]}{A_c^-} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{2,04 \cdot 10^{-3}}{4,90 \cdot 10^{-2}} = 7,29 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 7,29 \cdot 10^{-7} = 6,14$$

- Sexta adición: 0,90 mL de NaOH 0,1 M.

Conociendo que inicialmente del ácido se tienen $n_{HCl} = M_{HCl} \times V = 0,1 \times 0,025 = 0,0025$ moles. Después de adicionar de un total de 24,90 mL de NaOH 0,1 M que representan 0,00249 moles, se tiene entonces que los moles de HA_C que quedan sin valorar después de que ha reaccionado con la cantidad de NaOH añadido es igual: $n_{HAC} \text{ (sin reaccionar)} = 0,0025 - 0,00249 = 0,00001$ siendo su concentración igual a

$n_{\text{HCl(sin reaccionar)}} / V$, donde V es el volumen de la solución después de la sexta adición de NaOH, o sea $V = 0,025 + 0,024 = 0,0499$ L. Por lo tanto, la concentración de H_{AC} en el equilibrio es: $0,00001 / 0,0499 = 2,00 \times 10^{-4}$ M y la del ion acetato es igual a: $0,00249 / 0,0499 = 4,99 \times 10^{-2}$ M. Por lo tanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{2,00 \cdot 10^{-4}}{4,99 \cdot 10^{-2}} = 7,00 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 7,00 \cdot 10^{-8} = 7,15$$

Todos estos cálculos del pH antes del punto de equivalencia son por su naturaleza algo aproximados, ya que se ha despreciado la ionización del agua, porque las concentraciones de los reactivos son relativamente grandes. Además, hasta aquí se ha evitado todo calculo en que intervinieran puntos de la curva de valoración excesivamente próximos al punto de equivalencia, en los cuales la concentración de ácido acético se vuelve tan pequeña que se debería tenerse en cuenta la disminución en la concentración del ácido y el aumento en la concentración del ion acetato debidos a ionización del ácido acético.

• Cálculo del pH en el punto de equivalencia

- Séptima adición: 0,1 mL de NaOH 0,1 M

El pH de la solución en el punto de equivalencia, al adicionar exactamente 25 mL de NaOH 0,1 M, será igual al pH de la solución que se prepararía por disolución de 0,0025 moles de acetato de sodio en 50,00 mL de agua. El pH de una solución 0,055 M de acetato de sodio.

El pH será el que corresponde a una disolución de esa sal en agua, tomando que se establece el equilibrio siguiente:

• Cálculo del pH después del punto de equivalencia

Por ejemplo, calculemos el pH al agregar volúmenes de 1 mL, 4 mL y 10 mL sucesivamente de NaOH después del punto de equivalencia. Toda adición por encima del punto de equivalencia de la disolución de NaOH 0,1 M producirá un exceso de iones oxidrilos proveniente de dicha disolución

- *Octava adición: 1 ml NaOH 0,1 M*

Después que se adicionan 1 mL de NaOH 0,1 M por encima del volumen del punto de equivalencia hay un exceso de 1×10^{-4} moles de NaOH en un volumen total de 51 mL. Por consiguiente, $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4} / 0,051 = 1,96 \times 10^{-3}$ M. Por lo tanto:

$$pOH = -\log[1,96 \times 10^{-3}] = 2,71$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,71 = 11,29$$

- *Novena adición: 4 ml NaOH 0,1 M*

Después que se adicionan 5 mL de NaOH 0,1 M por encima del volumen del punto de equivalencia hay un exceso de 5×10^{-4} moles de NaOH en un volumen total de 55 mL. Por consiguiente, $[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-4} / 0,055 = 9,09 \times 10^{-3}$ M. Por lo tanto:

$$pOH = -\log[9,09 \times 10^{-3}] = 2,04$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,04 = 11,96$$

- *Décima adición: 5 mL NaOH 0,1 M*

Después que se adicionan 35 mL de NaOH 0,1 M por encima del volumen del punto de equivalencia hay un exceso de 1×10^{-3} moles de NaOH en un volumen total de 60 mL. Por consiguiente, $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-3} / 0,060 = 1,67 \times 10^{-2}$ M. Por lo tanto:

$$pOH = -\log [1,67 \cdot 10^{-2}] = 1,78$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1,78 = 12,22$$

- Undécima adición: 5 mL NaOH 0,1 M.

Después que se adicionan 40 mL de NaOH 0,1 M por encima del volumen del punto de equivalencia hay un exceso de $1,5 \times 10^{-3}$ moles de NaOH en un volumen total de 65 mL. Por consiguiente $[OH^-] = 1,5 \times 10^{-3} / 0,065 = 2,31 \times 10^{-2}$ M. Por lo tanto:

$$pOH = -\log [2,31 \times 10^{-2}] = 1,64$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1,64 = 12,36$$

La **tabla 2.4** muestra los valores obtenidos de pH a los volúmenes añadidos de NaOH durante el proceso de titulación. A partir de estos datos se puede construir la curva de valoración del ácido clorhídrico (HCl) con hidróxido de sodio (NaOH), graficando pH en función del V_{NaOH} que se agrega (**Figura 2.8**).

Tabla 2.4. Valores de pH obtenidos de la valoración de una disolución de HA_c 0,1 M con NaOH 0,1 M [16a]

Adición	Volumen agregado de NaOH (mL)	pH
0	0	2,88
1	5	4,15
2	10	4,58
3	15	4,93
4	20	5,36
5	24	6,14
6	24,9	7,15
7	25	8,73
8	26	11,29
9	30	11,96
10	35	12,22
11	40	12,26

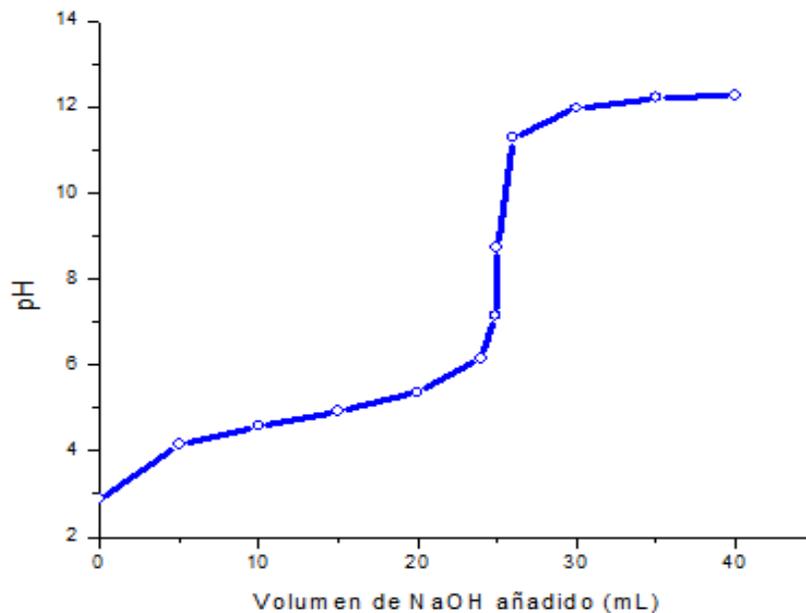


Figura 2.8. Curva de valoración de 25 mL de HA_c 0,1 M con NaOH 0,1 M [Del autor]

La simple inspección visual de la curva de valoración mostrada en la figura 2.8., revela que la porción empinada de la curva cubre un intervalo de pH mucho menor que la curva obtenida en la figura 2.7.

Por lo tanto, se deben usar indicadores de pH que puedan cambiar bruscamente de su color ácido a su color básico dentro de un intervalo de pH sin que causen un error de valoración mayor que una parte por 1000 ($\pm 0,1$ por 100).

Un décimo por 100 antes del punto de equivalencia, el 99,9 por 100 del HA_c se ha convertido en Ac^- y 0,1 por 100 queda como moléculas de ácido HA_c . Así, la razón de HA_c a ion acetato (Ac^-) es 1/99 o aproximadamente 1/1000. Si se recuerda que la concentración del hidrógeno antes del punto de equivalencia está dada por:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA_c]}{A_c^-} = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{100} = 1,75 \cdot 10^{-8}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 7,76$$

Una décima por 100 después del punto de equivalencia, hay un exceso de 0,025 mL de hidróxido de sodio 0,1 M, en una solución cuyo volumen es prácticamente 50,00 mL. Por lo tanto, la concentración de iones oxidrilos es 0,00250 milimoles por 50,00 mL o $0,500 \times 10^{-5}$ M, que corresponde aun pOH = 4,30 y por lo tanto aun pH de 9,70.

Es decir que un indicador ácido-base adecuado ha de cambiar bruscamente de su color ácido a su color básico dentro del intervalo de pH de 7,76 a 9,70, según estos cálculos. Por lo tanto, la mejor elección del indicador sería rojo de fenol o la fenolftaleína, (tabla 2.4). La fenolftaleína es el indicador elegido casi universalmente para esta valoración porque el rojo de fenol tiene la tendencia a cambiar de color gradualmente un poco por delante del verdadero punto de equivalencia.

La figura 2.9, muestra el efecto de la variación de la constante de ionización del ácido débil que se valora. A medida que disminuye la constante de ionización, disminuye grandemente el tamaño de la porción empinada de la curva en la vecindad del punto de equivalencia.

La valoración de un base débil con ácido fuerte difiere poco, de la valoración de un ácido débil con una base fuerte, salvo en cuanto a que están invertidos los papeles, del ácido y de la base.

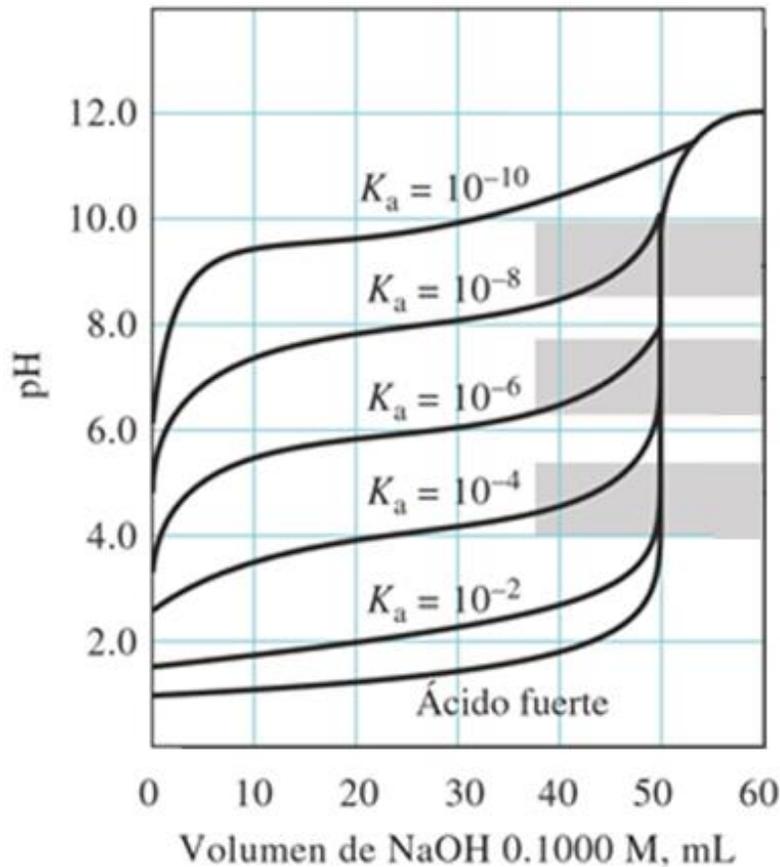


Figura 2.9. Familia de curvas de valoración para valoraciones de ácidos débiles con bases fuertes, en que se observa el efecto del valor de la constante de ionización del ácido débil sobre la forma y la posición de la curva de valoración de 50,00 mL de un ácido débil 0,1000 M con una base fuerte 0,1000 M [16a]

2.6.1.3. Curva de valoración de un ácido poliprótico con una base fuerte

Los ácidos polipróticos pueden producir múltiples puntos finales en una valoración si los grupos funcionales ácidos que presentan difieren lo suficiente en su fuerza como ácidos.

Curvas de valoración razonablemente exactas pueden graficarse para ácidos polipróticos cuando la relación K_{a1}/K_{a2} es mayor que 10^3 .

La figura 2.10. muestra la curva de valoración para un ácido diprótico H_2A que tiene constantes de disociación de $K_{a1} = 1,00 \times 10^{-3}$ y $K_{a2} = 1,00 \times 10^{-7}$.

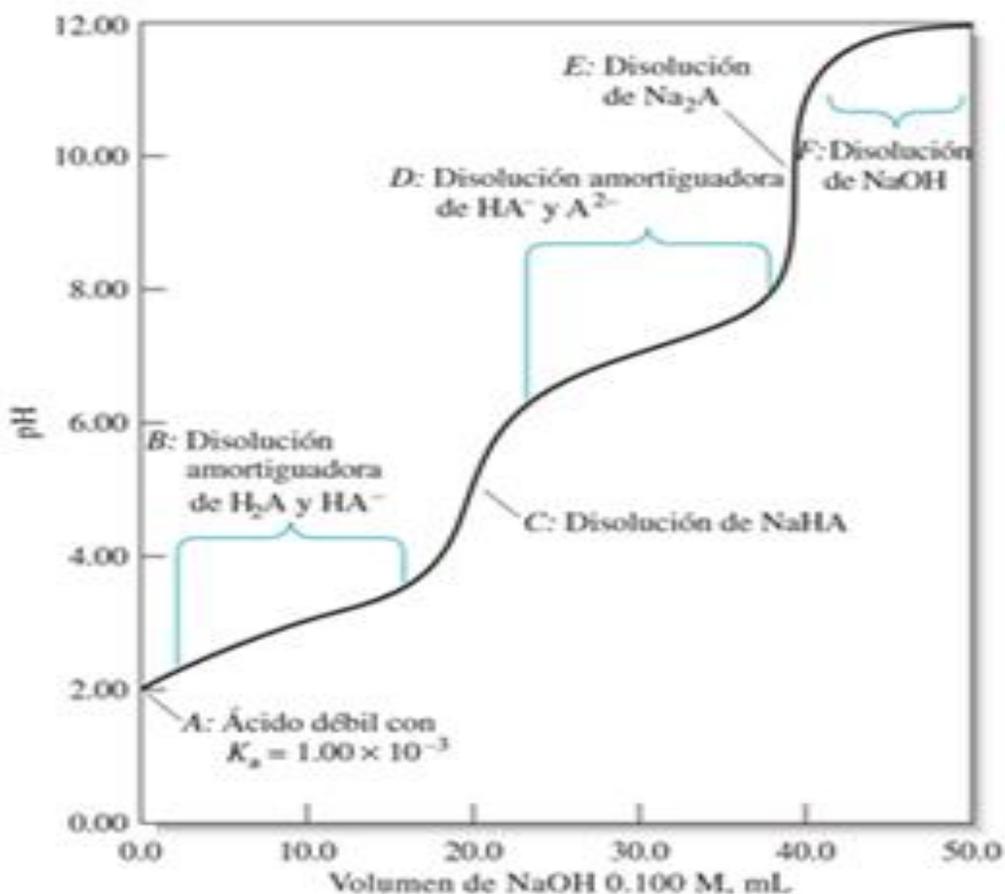


Figura 2.10. Curva de valoración de 50 mL de un ácido diprótico H_2A con $NaOH$ 0,1 M [16b]

Para la construcción de la curva de valoración representada en la figura 2.8, se procede a calcular el pH a los diferentes volúmenes añadidos durante el proceso de titulación de la siguiente manera:

- En el punto A) se trata al sistema como si contuviera un solo ácido monoprótico con una constante de disociación de $K_{a1}=1,00 \times 10^{-3}$.
- En la región B, se tiene el equivalente de una disolución amortiguadora sencilla que consiste en un ácido débil H_2A y su base conjugada $NaHA$. Esto es, si suponemos que la concentración de A^{2-} es despreciable con respecto a las otras dos especies químicas que contienen A entonces:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{NaHA}}$$

- En el punto C (primer punto de equivalencia), se tiene una disolución de una sal ácida y se usa la ecuación:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_w + K_{a1}K_{a2}[NaHA]}{K_{a1} + [NaHA]}}$$

- En la región D, se tiene una segunda disolución amortiguadora que consiste en un ácido débil HA_2 y su base conjugada Na_2A , y se calcula el pH utilizando la segunda constante de disociación, $K_{a2}=1,00 \times 10^{-7}$.
- En el punto E, la disolución contiene la base conjugada de un ácido débil con una constante de disociación de $K_{a2}=1,00 \times 10^{-7}$. Esto es, si se supone que la concentración de hidróxido en la disolución está determinada solo por la reacción de A^{2-} con agua para formar HA^- y OH^- .
- Finalmente, en la región marcada como F, se tiene un exceso de $NaOH$ y se calcula la concentración de hidróxido a partir de la concentración molar de $NaOH$. El pH se calcula a partir de esta cantidad y del producto iónico del agua.

La figura 2.11. muestra las curvas de valoración para tres ácidos polipróticos (A = H_3PO_4 ; B = ácido oxálico; C = H_2SO_4).

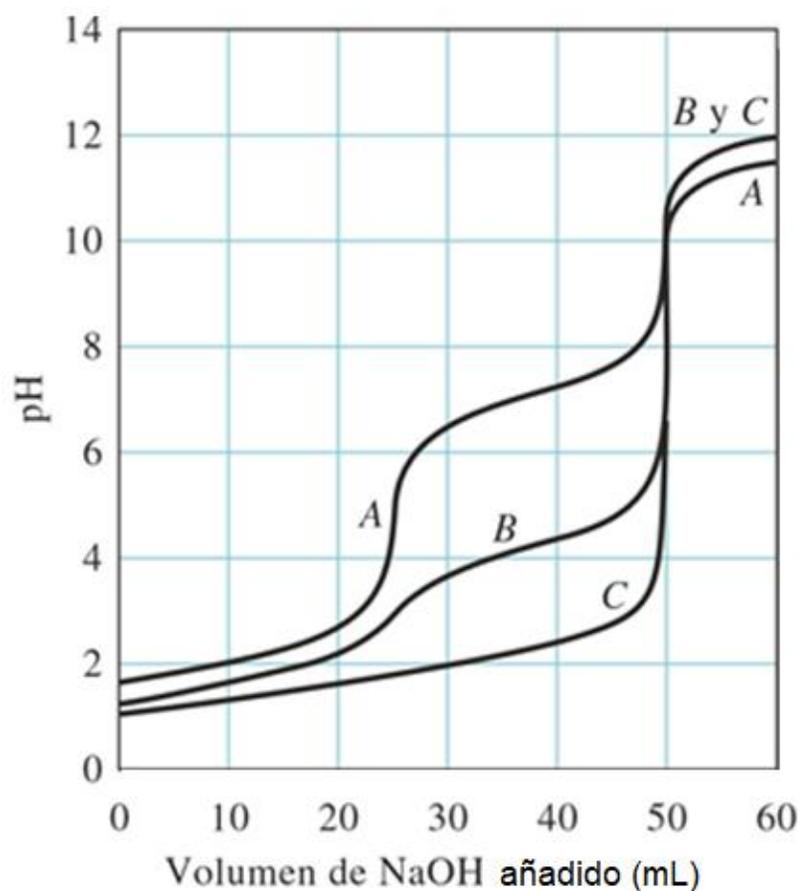


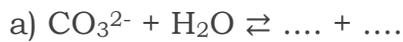
Figura 2.11. muestra las curvas de valoración para tres ácidos polipróticos (A = H_3PO_4 ; B = ácido oxálico; C = H_2SO_4) [16b]

Estas curvas ejemplifican que el punto final bien definido que corresponde al primer punto de equivalencia se observa únicamente cuando el grado de disociación de los dos ácidos es $\geq 10^3$.

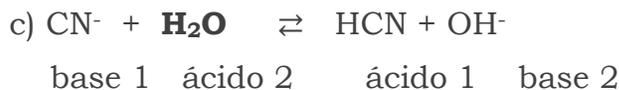
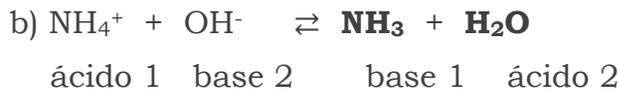
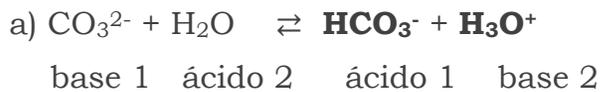
La relación K_{a1}/K_{a2} para A= 10^5 , para B= 10^2 y para C es demasiado grande ya que la primera disociación del H_2SO_4 se comporta como un ácido fuerte.

2.7. Ejercicios relacionados con equilibrio ácido-base

1. Completa los siguientes equilibrios e identifica los pares ácido/base conjugados según la teoría de Brønsted–Lowry:



R:

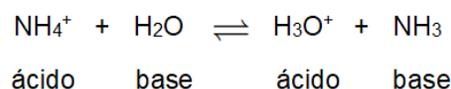


2. a) Escriba el equilibrio de hidrólisis del ión amonio (NH_4^+), identificando en el mismo las especies que actúan como ácidos o bases de Brønsted–Lowry.

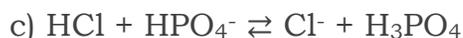
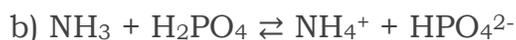
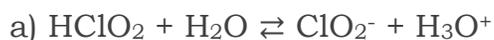
b) Razone como varía la concentración del ión amonio al añadir una disolución de hidróxido de sodio.

c) Razone como varía la concentración de iones amonio al disminuir el pH.

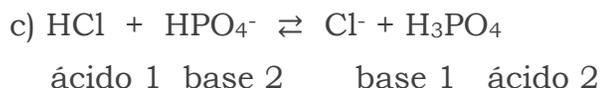
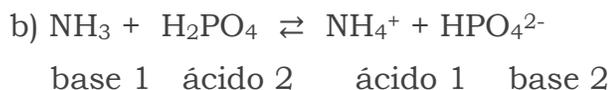
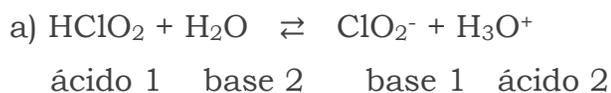
R: a) El equilibrio de hidrólisis del ión amonio es:



- b) Al añadir hidróxido de sodio el equilibrio se desplaza hacia la derecha con lo cual la concentración de ión amonio disminuye.
- c) Si disminuye el pH, entonces aumenta la $[H_3O^+]$, con lo cual el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y aumenta la concentración de ión amonio.
3. Para cada una de las siguientes reacciones, identifique los ácidos y las bases:



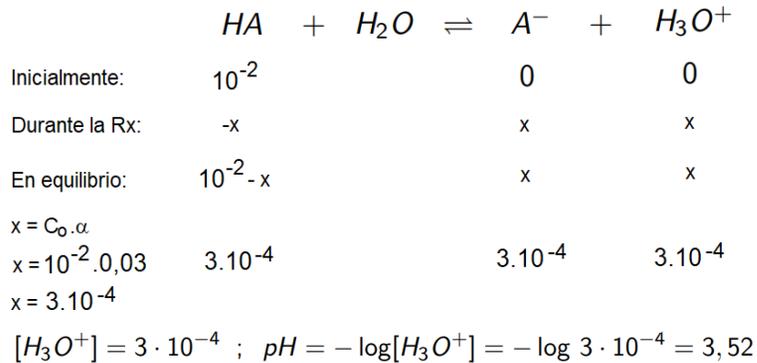
R:



4. Se disuelven 0,14 g de KOH en agua hasta obtener 25 cm³ de solución. Calcular el pH de la solución resultante y la concentración de todas las especies iónicas presentes en la solución.

R: pH=13.

5. Una disolución de un ácido monoprótico en concentración 10^{-2} M, se encuentra ionizado en un 3 %. Calcular: el pH de la disolución y la constante de disociación de dicho ácido.

R:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{3 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 10^{-4}}{10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}} = 9,28 \cdot 10^{-6}$$

6. Calcular el pH a 25°C de una solución de KOH, sabiendo que si 50 cm³ de dicha solución se mezclan con 30 cm³ de solución 0,015 M del mismo soluto, se obtiene una solución cuya concentración es 0,052% m/v. Considerar volúmenes aditivos.

R: pH=11,70.

7. El ácido acetilsalicílico (aspirina), HAS, es un ácido monoprótico débil cuya fórmula empírica es C₉O₄H₈. Calcule el pH de una disolución preparada disolviendo una tableta de aspirina de 0,5 g en 100 ml. de agua. La constante de acidez del ácido acetilsalicílico es: $K_a = 2,64 \times 10^{-5}$ y $M_{HAS} = 180$ g/mol.

R: La concentración inicial de ácido se calcula a través de la relación, $M = n/V$, donde:

$n = g/M_{HAS}$, o sea que, $n = 0,5/180 = 0,00278$ y $M = 0,00278/0,1 = 0,0278$ M. Por lo tanto:

	HAS	+	H ₂ O	⇌	AS ⁻	+	H ₃ O ⁺
Inicialmente:	0,0278				0		0
Durante la Rx:	-x				x		x
En equilibrio:	0,0278 - x				x		x

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HAS]} ; K_a = \frac{x^2}{0,0278 - x} = 2,64 \cdot 10^{-5}$$

Resolviendo la ecuación anterior, se tiene que, $x = 8,34 \cdot 10^{-4}$, por lo tanto:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (8,34 \cdot 10^{-4}) ; pH = 3,08$$

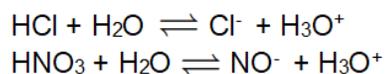
8. Calcular la molaridad de una solución de ácido acético que se encuentra ionizado un 2%. Dato: $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

R: 0,045 M.

9. Dadas las siguientes especies químicas, en disolución acuosa: HCl, HCO₃⁻, NH₃, HNO₃ y CN⁻, justifique según la teoría de Brösnted –Lowry, cuál o cuáles pueden actuar:

- a) Sólo como ácidos.
 b) Sólo como bases.
 c) Como ácidos y como bases.

R: a) Como ácido: HCl y HNO₃



b) Como base: CN⁻ y NH₃



c) Anfótero: HCO_3^-

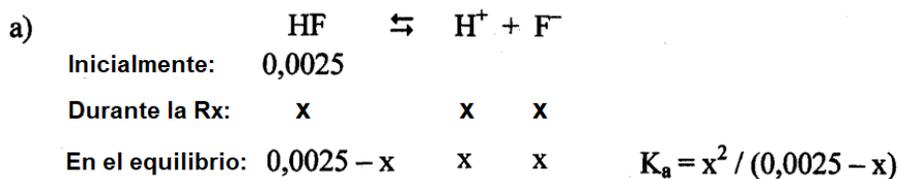


10. A 1 litro de solución de HCl 0,01 M se agregan 0,009 moles de NaOH (s). Admitiendo que no varía el volumen de la solución, calcular: i) $[\text{H}^+]$, ii) $[\text{Cl}^-]$, iii) $[\text{OH}^-]$, iv) $[\text{Na}^+]$ y v) pH de la solución.

R: i) 1×10^{-3} M; ii) 1×10^{-2} M; iii) 1×10^{-11} M; iv) 9×10^{-3} M; v) pH=3,00.

11. Dada una disolución acuosa 0,0025 M de ácido fluorhídrico, calcule: a) Las concentraciones en el equilibrio de HF, y H^+ ; b) El pH de la disolución y el grado de disociación. Dato $K_a = 6,66 \times 10^{-4}$.

R:



x es demasiado grande para despreciarlo, por lo tanto,

resolviendo la ecuación, se tiene que:

$$x = [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 0,001 \text{ M}; [\text{HF}] = 0,0025 - 0,001 = 0,0015 \text{ M}$$

b) $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 3$

$$\text{Grado de disociación } (\alpha) = [\text{H}^+] / [\text{HF}]_{\text{inicial}} = 0,001 / 0,0025 = 0,40$$

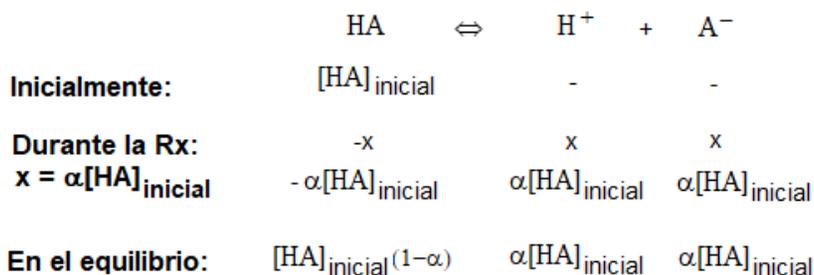
12. ¿Cuál será el pH de una solución que se prepara tomando 1,9 cm³ de NH₃ 30,0% m/m y $\delta = 0,8920$ g/cm³ y se diluye con agua destilada a un volumen final de 300 cm³?

Dato: $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.

R: pH=11,10.

13. Un ácido (HA) está disociado al 0,5% en disolución 0,3 M. Calcule: a) La constante de disociación del ácido. b) El pH de la disolución. c) La concentración de iones (OH⁻).

R: a) Conociendo que $\alpha = 0,005$ y que $[HA]_{\text{inicial}}$ es 0,3 M, se tiene, $x = [H^+] = \alpha[HA]_{\text{inicial}}$. Por lo tanto, planteando la reacción de disociación:



$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} ; \quad K_a = \frac{[HA]_{\text{inicial}} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,3 \cdot (0,005)^2}{1 - 0,005} = 7,5 \times 10^{-6}$$

b) $[H^+] = \alpha[HA]_{\text{inicial}} = 0,005 \times 0,3 = 0,0015$. Por lo tanto:

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log[0,0015] = 2,82$$

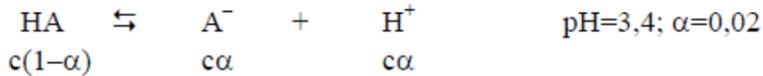
c) $K_w = 10^{-14} = [OH^-].[H_3O^+]$; $[OH^-] = 10^{-14}/0,00015 = 6,6 \times 10^{-12}$ M.

14. Calcular la masa de nitrato de amonio que se debe disolver en $1,5 \text{ dm}^3$ de agua para obtener una solución de pH igual al que se obtiene al disolver en forma separada $0,01 \text{ mol}$ de ácido hipocloroso para formar 1 dm^3 de solución. Datos: $K_a = 3,2 \times 10^{-8}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$.

R: 69,9 g.

15. El pH de una disolución de un ácido monoprótico HA es 3,4. Si el grado de disociación del ácido es 0,02. Calcule:
- La concentración inicial de ácido.
 - Las concentraciones del ácido y de su base conjugada en el equilibrio.
 - El valor de la constante de acidez, K_a .
 - Los gramos de hidróxido de potasio (KOH) necesarios para neutralizar 50 mL de dicho ácido.

R:

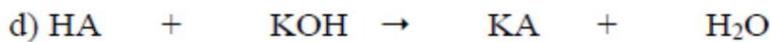


a) $[\text{H}^+] = 10^{-3,4} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $c\alpha = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$;

$c = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 0,02 = 0,0199 \approx 0,02 \text{ M}$.

b) $[\text{A}^-] = c\alpha = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HA}] = c(1-\alpha) = 0,02 \times 0,98 = 0,0196 \text{ M}$.

c) $K_a = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{HA}] = 3,98 \cdot 10^{-4} \times 3,98 \cdot 10^{-4} / 0,0196 = 8,08 \cdot 10^{-6}$.



$n(\text{KOH}) = n(\text{HA}) = 0,02 \cdot 0,05 = 0,001 \text{ moles}$;

$g(\text{KOH}) = 0,001 \times 56,1 = 0,056 \text{ g}$

16. Calcular el pH que resulta de mezclar, a 25°C, 50,0 cm³ de una solución de HCl 0,1 M con: a) 20,0 cm³, b) 30,0 cm³ y c) 60,0 cm³ de NaOH 0,1 M.

R: a) 1,37; b) 1,60; c) 11,96.

17. Razonando la respuesta diga si la relación correcta entre pK_a y pH es que:

A) Ambos son funciones logarítmicas.

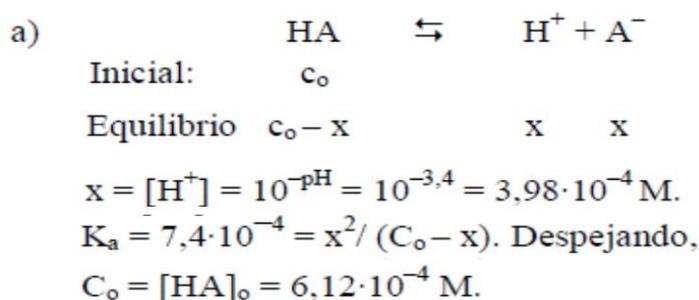
B) Ambos son siempre < 7 para ácidos y > 7 para bases.

C) Cuando el pH = pK_a, el compuesto ionizable en cuestión (ya sea ácido o base) estará la mitad protonado y la mitad desprotonado.

R: C

18. El pH de un zumo de limón es 3,4. Suponiendo que el ácido del limón se comporta como un ácido monoprotónico (HA) con constante de acidez K_a = 7,4x10⁻⁴, calcule: a) La concentración de HA en ese zumo de limón. b) El volumen de una disolución de hidróxido sódico 0,005 M necesaria para neutralizar 100 mL del zumo de limón.

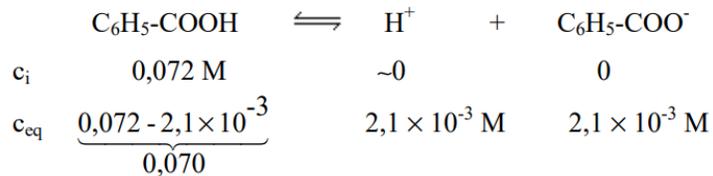
R:



b) $n_{HA} = n_{NaOH}; V_{HA} M_{HA} = V_{NaOH} M_{NaOH};$
 $0,1 \text{ L} \cdot 6,12 \cdot 10^{-4} \text{ M} = V_{NaOH} \cdot 0,005 \text{ M}$
 $V_{NaOH} = 0,0122 \text{ L} = 12,2 \text{ mL}$

19. La concentración de iones H^+ en una solución 0,072 M de ácido benzoico es $2,1 \times 10^{-3}$ M. Calcular K_a .

R: De acuerdo con 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 ecuación de equilibrio:

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5 - COO^-]}{[C_6H_5 - COOH]}$$

$$K_a = \frac{(2,1 \times 10^{-3})(2,1 \times 10^{-3})}{(0,070)} = 6,3 \times 10^{-5}$$

20. Los ácidos se definen como compuestos con valores de pK_a por debajo de 7,0.

A) verdadero y B) falso.

R: F

21. Indique, razonadamente, si el pH de las disoluciones acuosas de las especies químicas siguientes es mayor, menor o igual a 7:

a) NH_3 ; b) NH_4Cl y c) $CaCl_2$

R: a) El NH_3 es una base ya que al reaccionar con agua se producen iones oxidrilos, por lo tanto, el $pH > 7$:



b) El NH_4Cl es una sal proveniente de la reacción de un ácido fuerte y una base débil, por lo tanto el $\text{pH} < 7$:



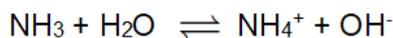
c) El CaCl_2 es una sal proveniente de la reacción de un ácido y una base fuertes, por lo tanto, ninguno de los iones sufre la reacción de hidrólisis y el pH de su disolución es igual 7.

22. Calcular: a) el pH y el porcentaje de disociación de una solución de amoníaco 0,15 M; b) el pH de la solución resultante de agregar 100 cm^3 de solución acuosa de HCl 0,15 M a 100 cm^3 de amoníaco 0,15M. (Suponer volúmenes aditivos). $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

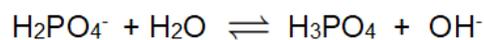
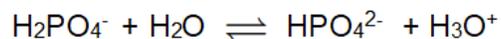
R: a) 11,22; b) 5,19.

23. Clasifique según la teoría de Brønsted –Lowry en ácido, base o anfótero, frente al agua, las siguientes especies químicas, escribiendo las reacciones que lo justifiquen: a) NH_3 ; b) H_2PO_4^- ; c) HCN .

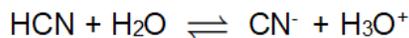
R: a) El NH_3 actúa como base:



b) El H_2PO_4^- es anfótero:



c) El HCN actúa como ácido:



24. El pH fisiológico es 7,4. ¿Cuál es la concentración de iones hidrógeno de una disolución a pH fisiológico?

R: 4×10^{-8} .

25. ¿Cuál es la diferencia entre una sustancia anfótera y una anfiprótica?

R: Revise la teoría.

26. Justifique si las siguientes afirmaciones son correctas:

a) El ion HSO_4^- puede actuar como ácido según la teoría de Arrhenius.

b) El ion CO_3^{2-} es una base según la teoría de Brønsted y Lowry.

R: a) Si, debido a que el ión HSO_4^- puede ceder un protón;

b) Si, debido a que el ión CO_3^{2-} puede aceptar un protón.

27. ¿Cuál de las siguientes especies es la base conjugada del ion HSO_4^- ?

a) H_2SO_4 b) SO_4^{2-} c) H_3O^+ d) OH^- .

R: SO_4^{2-} .

28. a) Ordene de menor a mayor acidez las disoluciones acuosas de igual concentración de HNO_3 , NaOH y KNO_3 . Razone su respuesta. b) Se tiene un

ácido fuerte HA en disolución acuosa. Justifique qué le sucederá al pH de la disolución al añadir agua.

R: a) El HNO₃ es un ácido fuerte por lo que su pH < 7. El NaOH es una base fuerte, por lo que su pH > 7 y el KNO₃ es una sal que proviene de un ácido y una base fuertes, por lo tanto, no se hidroliza y su pH = 7. Luego, el orden de menor a mayor acidez es: NaOH < KNO₃ < HNO₃.

b) Al añadir agua a un ácido fuerte, prácticamente no varía el número de moles de H₃O⁺, pero al aumentar el volumen disminuye la concentración de H₃O⁺, con lo cual el pH aumenta.

29. Una alícuota de 50,00 mL de una disolución de HCl requirió que se añadieran 29,71 mL de Ba(OH)₂ 0,01963 M para alcanzar el punto final con el indicador verde de bromocresol. Calcule la concentración molar del HCl.

R: En la valoración, 1 mmol de Ba(OH)₂ reacciona con 2 mmol de HCl:



La relación estequiométrica es igual: 2 moles de HCl/1mol de Ba(OH)₂. La cantidad de moles de Ba(OH)₂ añadidos fue de 0,01963x0,02971 = 0,00058321 moles. Por lo tanto, los moles de HCl son 0,00058321x2 = 0,0011664146 moles y su concentración igual a 0,0011664146/0,05 = 0,02333.

30. Calcule el a) pH y b) el porcentaje de disociación (grado de hidrólisis) de la solución de NaNO₂ de concentración 1x10⁻² M. Datos: pKa=3,35

R: a) Dada la concentración relativamente elevada de la sal, se puede, en principio despreciar, la contribución del agua y asumir que la constante de hidrólisis (Kh) « [OH⁻] :

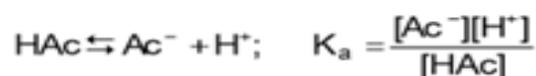
b) El porcentaje de disociación se determina a través de la siguiente relación:

$$\frac{[HNO_2]}{[Sal]} 100 = \frac{4,73 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 10^{-2}} = 4,73 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Grado de hidrólisis} = 0,0047$$

31. Se ha preparado una disolución buffer añadiendo 100 mL de NaAc 3M a 50 mL de HAc 3M. Calcular el pH de esta disolución, así como, el de la disolución obtenida por dilución de 10 mL de la solución buffer inicial a volumen final de 50 mL.

R:



$$pH = pK_a + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$\frac{50 \text{ mL HAc}}{150 \text{ mL}} \frac{3 \text{ mmol HAc}}{\text{mL}} = 1 \text{ M} = [HAc]$$

$$\frac{100 \text{ mL NaAc}}{150 \text{ mL}} \frac{3 \text{ mmol NaAc}}{\text{mL}} = 2 \text{ M} = [NaAc]$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 4,74 + \log \frac{2}{1} = 5,04$$

La dilución, lógicamente, no afectará al pH, puesto que siempre repercute de igual manera en el numerador y en el denominador.

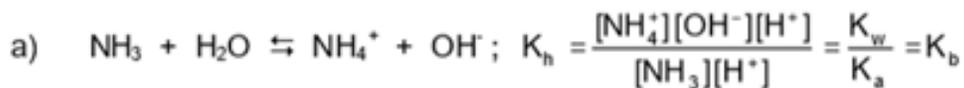
32. Razone cuál de las siguientes bases sería la más adecuada para preparar una disolución buffer de pH = 9,0:

a) NH_3 (amoníaco, $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$)

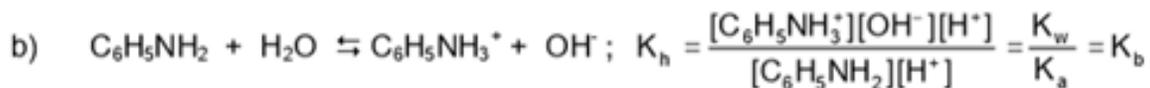
b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (anilina, $K_b = 3,99 \cdot 10^{-10}$)

c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (piridina, $K_b = 1,66 \cdot 10^{-9}$).

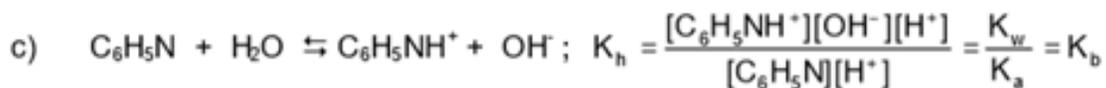
R: Escribiendo el equilibrio de disociación básica de de cada una de las bases, se tiene:



$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 4,76 + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$



$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = 9,40 + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}$$



$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]} = 8,77 + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]}$$

Si el pH ha de ser 9, pOH será igual a 5, luego la disolución que proporcionaría un pH más próximo es la del amoníaco (a).

CAPÍTULO 3

Equilibrio de solubilidad

Sabino José Menolasina Monrreal

3.1. Introducción

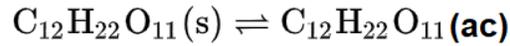
Cuando una sustancia en estado sólido ya sea orgánica o inorgánica se dispersa en un determinado solvente, sus componentes (moléculas o iones) se liberan, solubilizándose en dicho medio. Los sólidos iónicos se disocian en sus iones constituyentes, cuando se disuelven en agua. La mayor parte de las veces, el agua es el disolvente de interés, aunque los mismos principios básicos son aplicables a cualquier disolvente.

Analizaremos varios ejemplos, que nos permitirán orientarnos acerca del por qué las sustancias tanto orgánicas e inorgánicas son solubles o no. Para ello es necesario en primer lugar conocer en que consiste un equilibrio de solubilidad.

“ Un equilibrio de solubilidad es cualquier tipo de relación de equilibrio químico entre los estados sólido y disuelto de un compuesto en la saturación [15c, 16c].

“Los equilibrios de solubilidad implican la aplicación de los principios químicos y las constantes para predecir la solubilidad de sustancias en condiciones específicas [15c, 16c].

La disolución de un sólido orgánico, como el azúcar en agua, puede describirse como un equilibrio entre la sustancia en sus formas sólida y disuelta:



La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{a_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{ac})}}{a_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})}}$$

La actividad de un sólido puro es, por definición, la unidad. Si la actividad de la sustancia en disolución es constante (es decir, no afectada por cualesquiera otros solutos que puedan estar presentes) se puede reemplazar por la concentración:

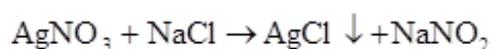
$$K_{\text{sol}} = [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{ac})]$$

donde K_{sol} es la constante de solubilidad.

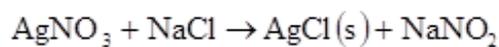
De acuerdo con esta expresión se tiene que el agua **en equilibrio** con azúcar sólido contiene una concentración igual a K_{sol} . Para el azúcar de mesa (sacarosa) a 25 °C, $K_{\text{sol}} = 1,971$ cuando la concentración estándar se toma como 1 mol/L. La solución es muy concentrada, ya que la sacarosa es muy soluble en agua. Esta concentración representa la máxima cantidad de azúcar que puede disolverse a 25 °C, es decir que la solución está "saturada". Si la concentración es inferior a la saturación, puede disolverse más cantidad de azúcar hasta que la solución alcanza la saturación, o hasta todo el sólido se haya consumido. Si hay más cantidad de azúcar presente que la permitida por la expresión de la constante de solubilidad, entonces la disolución está "sobresaturada" y el sólido precipitará hasta que se alcance la concentración de saturación. Este proceso puede ser lento, la expresión de la constante de equilibrio describe las concentraciones cuando el sistema de alcance el equilibrio, no lo rápido que se llega al mismo.

Analizando ahora el comportamiento de sustancias inorgánicas dispersas en agua, como, por ejemplo, cuando se dispersan compuestos iónicos en agua, se tiene que: si cantidades determinadas de cloruro de sodio (NaCl) y de nitrato de plata (AgNO₃) se dispersan por separado en agua, se forman disoluciones acuosas de los iones de estas sales, por ser las mismas compuestos iónicos, o sea que los compuestos iónicos al disolverse se disocian en sus iones, es decir, se ionizan.

Sí luego estas disoluciones se mezclan, se observa la formación o precipitación de un sólido blanco, que no puede ser ni AgNO₃ o NaCl porque ambos son solubles a las concentraciones de las disoluciones que se mezclaron, al usar posteriormente un químico analítico se conoce que dicho sólido se trata de cloruro de plata (AgCl) debido a la reacción que se origina:



ó



La forma de representar la formación o precipitación del sólido es a través de una flecha hacia abajo o con una (s), tal como se muestra en las ecuaciones anteriores.

El precipitado se forma por la combinación de los iones Ag⁺ y Cl⁻. Es decir que la mezcla que se formó contiene los iones sodio y nitrato y en el fondo del recipiente está el precipitado de cloruro de plata. Este resultado nos muestra que el cloruro de plata no es soluble en agua, mientras que el nitrato de sodio, así como, los componentes iniciales, si son solubles.

Este comportamiento nos lleva a la conclusión de que algunas sales son solubles y otras no en agua y esto puede ser explicado si se considera que las moléculas de agua (moléculas polares) alteran las fuerzas que mantienen unidos los iones en los cristales porque se origina una atracción entre el agua y los iones en la

red cristalina. Es decir, surge una competencia entre las fuerzas intracristalinas y las fuerzas que actúan entre el agua y los iones del cristal, las que venzan en esta competencia van a ser el factor que determina la solubilidad de la sal.

Por otro lado, es necesario tener en cuenta que los términos soluble e insoluble no son exactos. Existen diferentes compuestos iónicos cuyo grado de solubilidad abarca un intervalo considerable. Por ejemplo, la sal LiClO_3 se disuelve bastante a temperatura ambiente (2,5 Kg en 1 L de agua), por lo que rara veces el LiClO_3 se formará como producto sólido de una reacción de precipitación que transcurra en agua. Mientras que el sulfuro de mercurio (HgS) se disuelve muy poco (1×10^{-24} g en 1 L de agua), lo que lo hace un buen candidato para tal reacción.

Hasta la presente fecha se han establecidos ciertos criterios con respecto a la solubilidad de diferentes clases de compuestos iónicos, tomando como referencia la mezcla de volúmenes iguales de disoluciones 0,1 M en los iones respectivos. Si al mezclar dos disoluciones 0,1 M en los componentes bajo consideración se forma un precipitado, se dice que el compuesto que se genera es insoluble, mientras que, si no se forma un precipitado entonces se dice que es soluble. Sin embargo, hay que destacar que el término insoluble no significa que no se disuelva absolutamente nada de la sal en cuestión, ya que puede ser que se disuelva muy poco.

Por ejemplo, cuando se mezclan cantidades de disoluciones 0,1 M de las sales BaCl_2 y Na_2SO_4 , se forma un precipitado de sulfato de bario (BaSO_4), además de cantidades pequeñas de Ba^{2+} y SO_4^{2-} en solución, lo que es indicativo de que cierta cantidad pequeña de BaSO_4 se disolvió. Esta cantidad pequeña de la sal disuelta puede ser determinada experimentalmente de forma cuantitativa y se le denomina solubilidad, la máxima cantidad de moles de soluto por litro de disolución que pueden ser disueltos.

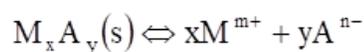
3.2. Producto de solubilidad (K_{PS})

Cuando un compuesto iónico sólido se disuelve ligeramente en agua, se establece un equilibrio iónico heterogéneo, en el cual los iones procedentes del retículo cristalino se incorporan a la disolución y de esta pasan los iones a la red cristalina formando el sólido.

La velocidad a la cual los iones pasan a la disolución dependerá, en cierta medida, de la superficie del sólido expuesta al disolvente, y la velocidad con que se depositan los iones del retículo cristalino (precipitación) será proporcional a la concentración de éstos, en la disolución y del número de puntos libres en el retículo en la superficie del sólido.

En la condición de equilibrio ambos procesos (disolución y precipitación) tienen la misma velocidad y como la superficie del sólido, que es función de la cantidad de sólido presente, es prácticamente constante, es decir su concentración se considera constante y se incorpora a la constante que describe este equilibrio. A esta constante se le llama producto de solubilidad y se asigna como K_{PS} .

Por ejemplo, para la disolución de una sal M_xA_y poco soluble en agua:



su constante de equilibrio vendrá representada por:

$$K = \frac{[M^{m+}]^x [A^{n-}]^y}{[M_xA_y]}$$

Como se trata de una sal poco soluble, la concentración de la sal permanecerá prácticamente constante, de allí que la constante de equilibrio quedará como:

$$K = \frac{[M^{m+}]^x [A^{n-}]^y}{[M_x A_y]} \rightarrow K[M_x A_y] = [M^{m+}]^x [A^{n-}]^y \rightarrow K_{PS} = [M^{m+}]^x [A^{n-}]^y$$

Donde, K_{PS} representa el producto de las concentraciones de los iones producidos en la solución de una sal poco soluble, elevados a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico.

Esta expresión de K_{PS} , es estrictamente válida para sólidos pocos solubles y además, cuando la concentración de otras sustancias en la disolución es lo suficientemente baja, con lo cual se considera la disolución como ideal.

En la tabla 3.1, se muestran los productos de solubilidad de varios compuestos iónicos poco solubles.

En términos generales, cuando el producto de las concentraciones de los iones en solución es igual al K_{PS} , la solución está saturada y se dice que el sistema se encuentra en equilibrio.

Por el contrario, cuando el producto de las concentraciones de los iones en solución es mayor al K_{PS} , la solución está sobresaturada y el sistema no está en equilibrio y se desplazará en la dirección que se precipite la sal.

Cuando el producto de las concentraciones de los iones en solución es menor al K_{PS} , la solución está diluida y el sistema no está en equilibrio y se desplazará en la dirección en que se disuelvan más iones.

Debido a que cualquier sólido, por insoluble que sea, está en equilibrio dinámico con sus iones en solución, se define a la **solubilidad** como la concentración de una sustancia en una solución saturada a una temperatura determinada. Se le asigna la letra **S** y suele expresarse en $g L^{-1}$, $mol L^{-1}$ o $g/100 mL$.

Tabla 3.1. Productos de solubilidad de varios compuestos iónicos a 25 °C [16d]

Soluto	Equilibrio de solubilidad	K_{sp}
Bromuro de plata	$\text{AgBr}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	$5,0 \times 10^{-13}$
Carbonato de bario	$\text{BaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$5,1 \times 10^{-9}$
Carbonato de calcio	$\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$2,8 \times 10^{-9}$
Carbonato de estroncio	$\text{SrCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$1,1 \times 10^{-10}$
Carbonato de magnesio	$\text{MgCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$3,5 \times 10^{-8}$
Carbonato de plata	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(s) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$8,5 \times 10^{-12}$
Cloruro de mercurio(I)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1,3 \times 10^{-18}$
Cloruro de plata	$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1,8 \times 10^{-10}$
Cloruro de plomo(II)	$\text{PbCl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1,6 \times 10^{-5}$
Cromato de plata	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	$1,1 \times 10^{-12}$
Cromato de plomo(II)	$\text{PbCrO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	$2,8 \times 10^{-13}$
Fluoruro de calcio	$\text{CaF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$	$5,3 \times 10^{-9}$
Fluoruro de magnesio	$\text{MgF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$	$3,7 \times 10^{-8}$
Fosfato de magnesio	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3 \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	1×10^{-25}
Hidróxido de aluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3(s) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$	$1,3 \times 10^{-33}$
Hidróxido de cromo(III)	$\text{Cr}(\text{OH})_3(s) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$	$6,3 \times 10^{-31}$
Hidróxido de hierro(III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3(s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$	4×10^{-38}
Hidróxido de magnesio	$\text{Mg}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	$1,8 \times 10^{-11}$
Ioduro de plata	$\text{AgI}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$	$8,5 \times 10^{-17}$
Ioduro de plomo(II)	$\text{PbI}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$	$7,1 \times 10^{-9}$
Sulfato de bario	$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$1,1 \times 10^{-10}$
Sulfato de calcio	$\text{CaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$9,1 \times 10^{-6}$
Sulfato de estroncio	$\text{SrSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$3,2 \times 10^{-7}$

La solubilidad es un valor característico y constante (dependiente de la temperatura) de las sustancias. En una solución saturada de una sal poco soluble, la solubilidad viene determinada por las concentraciones de los iones divididas por sus coeficientes estequiométricos:

$$S_{\text{sal}} = \frac{[\text{M}^{m+}]}{x} = \frac{[\text{A}^{n-}]}{y}$$

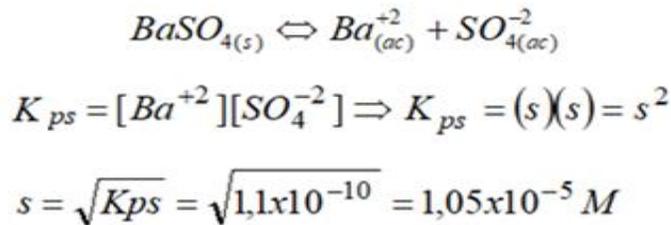
Por lo tanto:

$$K_{ps} = [xS]^x [yS]^y = x^x y^y S^{x+y} \longrightarrow S = \sqrt[x+y]{\frac{K_{ps}}{x^x y^y}}$$

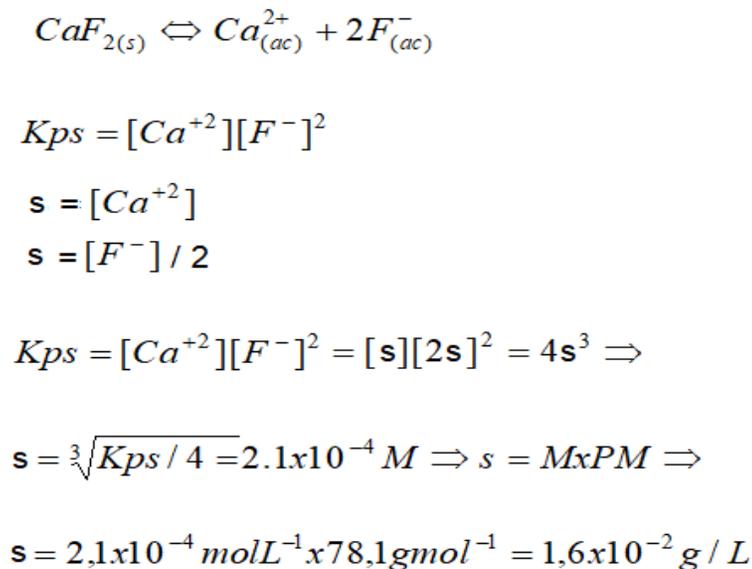
Esta expresión es válida solo en ausencia de cualquier otro electrolito y sin que se presenten reacciones parasitarias.

3.2.1. Cálculos de solubilidad en soluciones saturadas de una sal poco soluble

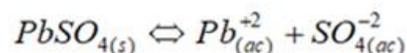
Ejemplo 1: Solubilidad de una solución saturada de $BaSO_4$, cuyo K_{ps} es $1,1 \times 10^{-10}$.



Ejemplo 2: Solubilidad de una solución saturada de CaF_2 , cuyo K_{ps} es $3,9 \times 10^{-11}$ a $25^\circ C$.



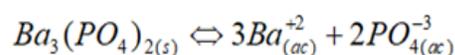
Ejemplo 3: Solubilidad en agua, expresada en mg / L del sulfato de plomo conociendo que K_{PS} es $1,04 \times 10^{-8}$.



$$K_{ps} = S \times S \Rightarrow S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,04 \cdot 10^{-8}} = 1,14 \times 10^{-4} M$$

$$\frac{1,14 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1L} \times \frac{303,25 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 34,42 \text{ mgL}^{-1}$$

Ejemplo 4: Solubilidad en agua, expresada en mg / L del fosfato de bario conociendo que $K_{PS} = 6,3 \times 10^{-39}$.



$$K_{ps} = (3S)^3 \times (2S)^2 \Rightarrow K_{ps} = 108S^5 \Rightarrow S = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{6,3 \cdot 10^{-39}}{108}} = 8,98 \times 10^{-9} M$$

$$\frac{8,98 \times 10^{-9} \text{ mol}}{1L} \times \frac{601,97 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 0,0054 \text{ mgL}^{-1}$$

3.3. Factores que afectan la solubilidad de un sólido iónico poco soluble

Los factores que afectan la solubilidad de un sólido poco soluble son:

- Naturaleza del solvente
- Temperatura.
- pH
- Electrolitos inertes
- Electrolitos no inertes (efecto del ion común)

3.3.1. Naturaleza del solvente

La solubilidad de un soluto dependerá del solvente utilizado. En un disolvente será mayor cuanto más próximas se encuentren sus constantes dieléctricas.

El agua tiene una constante dieléctrica muy alta, mantiene disociadas gran número de sustancias.

En general, los disolventes polares, poseen una constante dieléctrica elevada, disuelven a los compuestos iónicos porque son capaces de vencer sus fuerzas de cohesión. De esta forma, los solutos iónicos, que poseen altas constantes dieléctricas, se disolverán mejor en disolventes más polares.

En general al disminuir la constante dieléctrica del medio se favorece la asociación iónica por lo que disminuye el valor del K_{PS} , lo que implica menor solubilidad.

3.3.2. Influencia de la Temperatura

El valor de K_b aumenta con la temperatura par la mayoría de los compuestos iónicos.

La disolución de un precipitado es generalmente un proceso endotérmico debido a que la energía reticular consumida en el proceso de disolución es mayor que la energía de hidratación, por eso al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad.

Por ejemplo, se puede ver el efecto en la solubilidad del compuesto cloruro de plata a 25 °C y 100 °C. A la primera temperatura el K_{PS} es $1,56 \times 10^{-10}$, mientras que a 100 °C es de $2,17 \times 10^{-8}$.

Este resultado muestra que la solubilidad cambia $1,25 \times 10^{-5}$ a $1,48 \times 10^{-4}$.

La figura 3.1, muestra el comportamiento de la solubilidad de una variedad de compuestos iónicos con la temperatura.

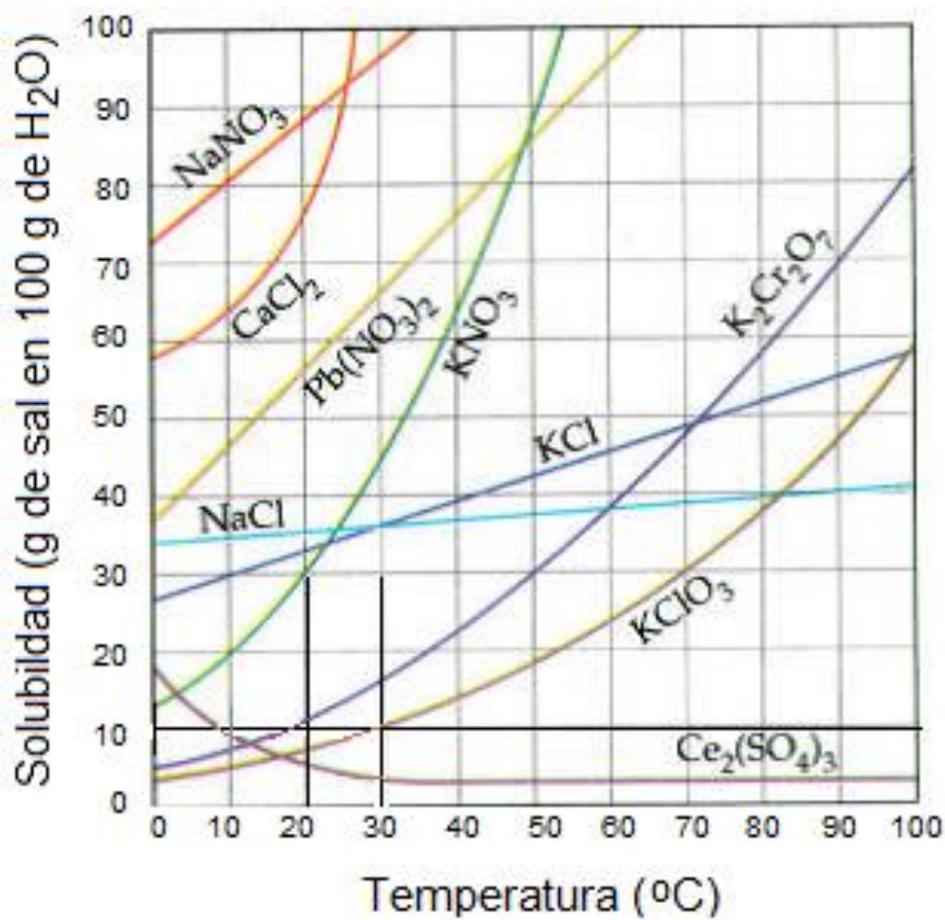


Figura 3.1 Solubilidad de ciertos compuestos iónicos con la temperatura [16d]

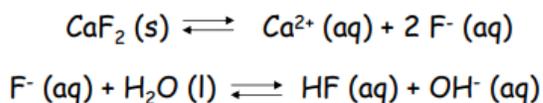
3.3.3. Influencia del pH

La solubilidad del soluto se verá afectada por el pH, en la medida que éste condiciona el grado de ionización (o disociación) del soluto, pues las especies ionizadas son más solubles, que la parte no disociada.

El pH también influye en la solubilidad de las sales que contienen un anión que puede sufrir hidrólisis.

Por ejemplo, el CaF_2 , ya que el F^- puede reaccionar puede reaccionar con los protones del agua en un medio ácido para dar HF. De esta forma se retiran aniones fluoruro de la disolución, por lo que el equilibrio de solubilidad tiene que desplazarse a la derecha y el CaF_2 se disuelve más. La solubilidad será aún mayor cuanto más ácido sea el medio, cosa que no se ve directamente planteando solo el equilibrio de disociación de la sal.

La solubilidad de las sales que contienen aniones básicos aumenta conforme el pH disminuye.



3.3.4. Influencia de electrolitos inertes (efecto salino)

Las constantes de equilibrio para la mayoría de las reacciones químicas deben ser, en sentido estricto, escritas en términos de las actividades de las especies participantes.

La actividad de una especie está relacionada con su concentración a través de un factor llamado coeficiente de actividad. En algunos casos, la actividad de un reactante es esencialmente igual a su concentración y podemos escribir la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de las especies participantes.

En el caso de un equilibrio iónico, como por ejemplo el K_{PS} , sin embargo, las actividades y concentraciones pueden ser sustancialmente distintas. Este tipo de equilibrio es también afectado por las concentraciones de los electrolitos en disolución que pueden no participar directamente en la reacción.

Experimentalmente, se conoce que la posición de la mayoría de las disoluciones en equilibrio depende de la concentración del electrolito en el medio, incluso cuando el electrolito añadido no contiene un ion en común con aquellos que participan en el equilibrio.

Además, estudios exhaustivos han demostrado que la magnitud del efecto del electrolito depende altamente de las cargas participantes en un equilibrio.

Cuando solo hay especies neutras involucradas, la posición del equilibrio es esencialmente independiente de la concentración del electrolito. Con participantes iónicos, la magnitud del efecto del electrolito aumenta con la carga.

La figura 3.2, muestra el efecto de la concentración de electrolito sobre la constante (K_{PS}) del $BaSO_4$ (figura 3.2a), y el efecto de la carga del electrolito inerte sobre la solubilidad de algunas sales (figura 3.2b).

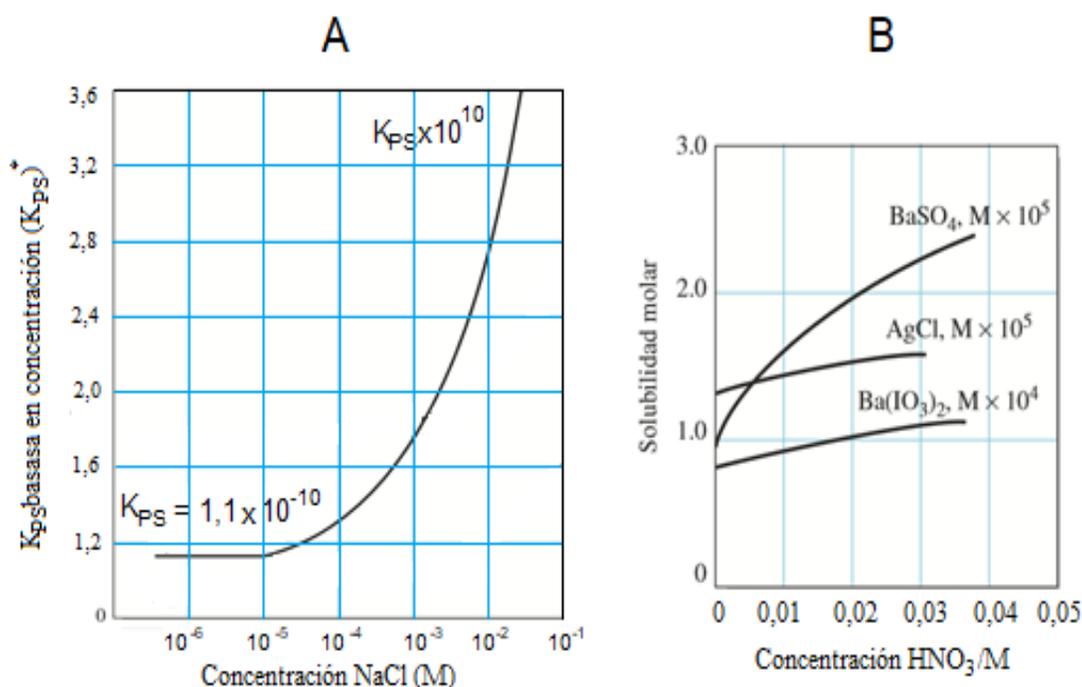


Figura 3.2. Efecto de la concentración y la carga de electrolitos inertes sobre K_{PS} y solubilidad de algunos compuestos iónicos [16c]

Este comportamiento se explica, tomando en cuenta las interacciones entre los iones en solución. Estudios sistemáticos han demostrado que el efecto sobre el equilibrio de agregar electrolito es independiente de la naturaleza química del electrolito, pero depende de una propiedad de la disolución llamada fuerza iónica (I), la cual es definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \dots + c_n \cdot z_n^2)$$

donde C_i representan la concentración molar de las especies de los iones presentes y z_i son sus cargas.

La fuerza iónica de la disolución aumenta por la presencia de electrolitos que no contienen iones comunes con el precipitado, originando un aumento en la solubilidad. Así, por ejemplo, el BaSO_4 es más soluble en KNO_3 0,05M que en agua; y es más soluble en la misma sal 0,05M que 0,01M.

El efecto de los electrolitos inertes (también llamado efecto salino) es el resultado de las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión entre los iones de un electrolito y los iones involucrados en el equilibrio.

Estas fuerzas electrostáticas provocan que cada ion de la sustancia química disuelta sea rodeado por una capa de disolución que contiene un ligero exceso de iones electrolito de carga opuesta.

El resultado de este efecto de pantalla o protección es una disminución en la atracción global entre los iones y un correspondiente aumento en la solubilidad de la sustancia química. La solubilidad de la sustancia química aumenta conforme se incrementa el número de iones electrolito en la disolución.

La concentración efectiva de iones de un compuesto iónico se vuelve menor conforme aumenta la fuerza iónica del medio.

Tal como vimos anteriormente en esta monografía, un término llamado actividad, a , se utiliza para explicar los efectos de los electrolitos sobre el equilibrio químico. La actividad, o concentración efectiva, de una especie i depende de la fuerza iónica del medio y es definida por:

$$a_i = \gamma_i [i]$$

donde a_i es la actividad química de la especie i , γ_i es el coeficiente de actividad y $[i]$ es la concentración molar de la especie i .

El coeficiente de actividad (γ_i) de la especie i , es una medida de la efectividad con la cual la especie influye en el equilibrio en el que participa. En disoluciones muy diluidas, en las cuales la fuerza iónica es mínima, esta efectividad se vuelve constante y el coeficiente de actividad es igual a 1.

Bajo estas circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (como lo son en las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración). Sin embargo, conforme la fuerza iónica aumenta, el ion pierde un poco de su efectividad y su coeficiente de actividad disminuye.

En disoluciones que no son concentradas, el coeficiente de actividad para una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y dependiente solo de la fuerza iónica.

Para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ion disminuye drásticamente de la unidad conforme la carga de la especie aumenta.

A cualquier fuerza iónica dada, los coeficientes de actividad de los iones de la misma carga son aproximadamente iguales. Las ligeras variaciones entre iones de la misma carga pueden ser correlacionados con el diámetro efectivo de los iones hidratados.

El coeficiente de actividad de un determinado ion describe su comportamiento efectivo en todos los equilibrios en los que participa.

En términos generales el coeficiente de actividad y por lo tanto la actividad de la especie varían con la fuerza iónica.

En 1923, P. Debye y E. Hückel utilizaron el modelo de atmósfera iónica, para derivar una ecuación que permite el cálculo de coeficientes de actividad de iones a partir de su carga y su tamaño promedio [16e]. Esta ecuación, se conoce como la ecuación de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_i = \frac{0,51z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 3,3\alpha_i \sqrt{I}}$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i , z_i es la carga de la especie i , I es la fuerza iónica y α_i es el diámetro efectivo del ion hidratado.

Las constantes 0,51 y 3,3 son aplicables a disoluciones acuosas a 25 °C. Para otras temperaturas deben utilizarse otros valores.

La figura 3.3 muestra el efecto de la fuerza iónica sobre los coeficientes de actividad de algunos iones.

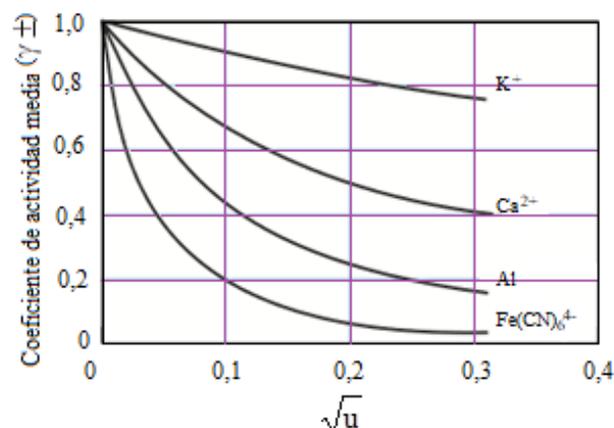


Figura 3.3. Efecto de fuerza iónica sobre el coeficiente de actividad [16c]

Desafortunadamente, existe una incertidumbre considerable en la magnitud de a_i . Su valor parece ser aproximadamente 0,3 nm para la mayoría de los iones con una sola carga. En estos casos, el denominador de la ecuación de Debye-Hückel se simplifica a aproximadamente $1 + \sqrt{I}$.

Para iones con mayor carga, a_i puede ser tan grande como 1,0 nm. Este aumento en tamaño con el aumento en carga es químicamente congruente.

A mayor carga de un ion, mayor será el número de moléculas de aguas polares mantenidas en la capa de hidratación alrededor del ion.

El segundo término del denominador es pequeño con respecto al primero cuando la fuerza iónica es menor que 0,01 M. A estas fuerzas iónicas, las incertidumbres en a_i tienen poco efecto sobre el cálculo de coeficientes de actividad.

El término, $1 + \sqrt{I}$ es 1 y la ecuación que se aplica es la ecuación de la ley límite de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_i = 0,51 z_i^2 \sqrt{I}$$

Para un electrolito $M_x A_y$, el coeficiente de actividad media se define como:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_M^x \cdot \gamma_A^y)^{\frac{1}{x+y}}$$

En la tabla 3.1, se muestra los coeficientes de actividades para una fuerza iónica determinada para ciertos iones a 25 °C.

Tabla 3.2. Coeficiente de actividad para iones a una fuerza iónica específica [17]

Coeficientes de actividad para iones a 25 °C						
Iones	Coeficientes de actividad a una fuerza iónica indicada					
	$\alpha_{X, nm}$	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
H ₃ O ⁺	0.9	0.967	0.934	0.913	0.85	0.83
Li ⁺ , C ₆ H ₅ COO ⁻	0.6	0.966	0.930	0.907	0.83	0.80
Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , OAc ⁻	0.4–0.45	0.965	0.927	0.902	0.82	0.77
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻	0.35	0.965	0.926	0.900	0.81	0.76
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCOO ⁻	0.3	0.965	0.925	0.899	0.81	0.75
Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺	0.25	0.965	0.925	0.897	0.80	0.75
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0.8	0.872	0.756	0.690	0.52	0.44
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Ftalato ²⁻	0.6	0.870	0.748	0.676	0.48	0.40
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	0.5	0.869	0.743	0.668	0.46	0.38
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	0.45	0.868	0.741	0.665	0.45	0.36
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Cr ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	0.40	0.867	0.738	0.661	0.44	0.35
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺	0.9	0.737	0.540	0.443	0.24	0.18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	0.4	0.726	0.505	0.394	0.16	0.095
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	1.1	0.587	0.348	0.252	0.10	0.063
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.5	0.569	0.305	0.200	0.047	0.020

3.3.5. Influencia de electrolitos no inertes (efecto del ion común)

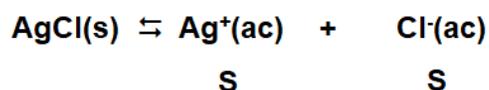
El resultado de adicionar a la solución sales cuyos iones son comunes a los que intervienen en el equilibrio de precipitación produce lo que se conoce como, efecto del ión común. Al aumentar el producto de las concentraciones iónicas (por el ión común) el sistema responde tratando de alcanzar de nuevo el equilibrio, produciendo una precipitación, es decir, una disminución de la solubilidad del compuesto [18].

Como se sabe Kps es una constante de equilibrio y la precipitación se cumple siempre que el producto de las concentraciones de los iones, o sea $Q > Kps$. Por ejemplo, suponiendo que se agrega AgNO₃ a una disolución saturada de AgCl, aquí el ion común de las sales es Ag⁺. El incremento de [Ag⁺] producirá que $Q > Kps$. Para reestablecer el equilibrio, precipitará una parte de AgCl, hasta que $Q = Kps$.

Como conclusión el efecto del ion común es una disminución de la solubilidad de la sal AgCl respecto a la que tiene en agua pura.

Ejemplo de aplicación: Calcule la solubilidad de AgCl en: a) en agua pura y b) en una solución 10^{-3} M de AgNO₃ (dato: $K_{psAgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$):

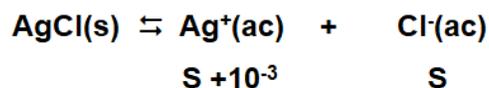
R: a) en el equilibrio en agua pura se tiene:



$$K_{ps} = [S][S] = [S]^2 \rightarrow [S] = \sqrt{K_{ps}}$$

$$S = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$$

b) En el equilibrio en 10^{-3} M AgNO₃ se tiene:



$$K_{ps} = [S + 10^{-3}][S] \approx [10^{-3}][S] \rightarrow [S] = \frac{K_{ps}}{10^{-3}}$$

$$S = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-7}$$

Dividiendo el resultado de a entre el resultado de b se tiene:

$$\frac{1,34 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-7}} = 74$$

Este resultado muestra que el AgCl es 74 veces más soluble en agua pura que en una solución 10^{-3} M AgNO₃, debido a efecto del ion común.

3.4. Reacciones de precipitación y sus aplicaciones

Son aquellas reacciones en la cuales el producto que forma es un sólido. Éste hecho se produce en muchas reacciones químicas cuando se forma un producto insoluble o cuando debido a su elevada concentración en el disolvente está sobresaturado y precipita.

Cuando se utilizan los datos que proporcionan las constantes del producto de solubilidad de las diversas sustancias, se puede predecir si la reacción que se lleva a cabo entre dos compuestos en disolución dará lugar o no, a la precipitación de una sustancia que será muy poco soluble.

Las reacciones de precipitación se emplean para la separación, detección y/o cuantificación de iones presentes en una solución por una diversidad de técnicas, tales como, las técnicas de gravimetría o volumetría de precipitación.

3.4.1. Separación selectiva de iones por la formación de un precipitado

Teniendo en cuenta las diferentes solubilidades que presentan los compuestos iónicos, se pueden lograr precipitaciones que nos sirven para separar un ion de otro u otros. Por ejemplo, se puede lograr que un ion específico quede en disolución mientras que el ion del cual se quiere separar forme un compuesto que precipite o viceversa [19].

Ejemplo: Se sabe que las sales de NaNO_3 , NaCl y AgNO_3 por separado son solubles en agua. Si se quiere preparar la sal soluble NaNO_3 , a partir de NaCl y AgNO_3 , se procede a la mezcla estequiométrica de las disoluciones acuosas de NaCl y AgNO_3 , con lo finalidad de que se forme el precipitado de AgCl (insoluble), quedando en disolución los iones Na^+ y NO_3^- . Entonces, filtrando posteriormente esta mezcla, se elimina el precipitado de AgCl y al evaporar el agua del filtrado quedará el nitrato de sodio (NaNO_3), en el recipiente.

A través de la técnica de gravimetría de precipitación, el analito es separado de una disolución de la muestra como un precipitado y es convertido a un compuesto de composición conocida que puede pesarse.

3.4.2. Cuantificación de iones presentes en solución por valoraciones de precipitación

Las reacciones de precipitación se utilizan para determinar la concentración de un ion a través de un proceso de titulación o valoración de precipitación [19].

Las valoraciones de precipitación se basan en reacciones que producen compuestos iónicos de solubilidad limitada. La volumetría por precipitación es una de las técnicas analíticas más antiguas, creada a mediados del siglo XIX. Sin embargo, la baja velocidad a la que se forman muchos precipitados limita el número de agentes precipitantes que se pueden utilizar en las valoraciones a unos cuantos.

Las curvas de valoración para las reacciones de precipitación se calculan de manera completamente análoga a los métodos descritos para las valoraciones que involucran ácidos y bases fuertes. La única diferencia es que el producto de solubilidad del precipitado se sustituye por la constante del producto iónico del agua.

Las aplicaciones de las valoraciones de precipitación son menores que las basadas en reacciones ácido-base, formación de complejos y redox. Esto es debido a que pocas reacciones de precipitación cumplen los requisitos necesarios para su utilización en análisis volumétrico, muchas reacciones no son suficientemente cuantitativas, otras son muy lentas, otras no proporcionan un producto de composición bien definida (debido a la adsorción y contaminación del precipitado) y, para algunas reacciones que podrían ser útiles, no se dispone de un indicador adecuado. Estos inconvenientes dan lugar a que las valoraciones de precipitación

estén limitadas al análisis de unos pocos compuestos. Los ejemplos más sobresalientes son la determinación argentométrica de haluros, la de Ag^+ con SCN^- , la de SO_4^{2-} con Ba^{2+} y la de Zn^{2+} con $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

El éxito de este método consiste en que la reacción química en la cual se forme el precipitado, el cual es ligeramente soluble cumpla con tres requisitos importantes:

- La velocidad de reacción entre el precipitante y la sustancia que ha de precipitar ha de ser rápida.
- La reacción ha de ser cuantitativa y ha de transcurrir conforme a una relación estequiométrica definida.
- Se debe disponer de un medio razonablemente simple y cómodo para localizar o identificar el punto en el cual la cantidad de precipitante agregado es estequiométricamente equivalente a la sustancia que se precipita.

En el caso de que se tenga una reacción que tenga una velocidad muy lenta de precipitación o de muy lento alcance del equilibrio de solubilidad, se puede emplear la técnica de retrovaloración, la cual consiste en agregar un excedo medio de precipitante, el cual reacciona a velocidad favorable para formar el precipitado deseado, y a continuación se procede a retrovalorar el precipitante que no reaccionó, con una solución estándar de otro reactivo.

Con el uso del nitrato de plata, como reactivo, se llevan a cabo las reacciones volumétricas por precipitación más importantes.

Estos métodos en los que se usa una solución valorada de nitrato de Plata, se llaman métodos argentométricos, y consisten en calcular el cambio de concentración del ión plata y del anión precipitado en el curso de la titulación a partir del producto de solubilidad de la sal de plata formada. La mayoría de los indicadores para las valoraciones argentométricas responden a cambios en las concentraciones de iones plata. Debido a esta respuesta, las curvas de valoración para las reacciones de

precipitación consisten usualmente de una gráfica de pAg en función del volumen de reactivo de plata (comúnmente AgNO_3).

A continuación, se expondrá un ejemplo, que permita comprender lo explicado anteriormente.

Para la construcción de una curva de valoración para una reacción de precipitación (método argentométrico), se procede a calcular la concentración de ion plata en términos de pAg durante el proceso de valoración antes del punto de equivalencia después de la adición de cantidades determinadas de una solución de concentración conocida de AgNO_3 , luego en el punto de equivalencia y por último después del punto de equivalencia. Consideremos como ejemplo la valoración de dos soluciones de 50,00 mL de HCl, una 0,05 M y la otra 0,005 M con una solución de AgNO_3 0,1 M:

- **Antes del punto de equivalencia.** La adición al inicio de la valoración de volúmenes pequeños de AgNO_3 , por ejemplo 10 mL, conduce a la formación de muy pequeñas cantidades de Ag^+ en equilibrio con el precipitado que se forma, que no puede ser calculada por consideraciones estequiométricas, pero la concentración molar de cloruro se puede obtener fácilmente. La concentración del equilibrio del cloruro es esencialmente igual a la concentración de cloruro de sodio. Analizando la solución 0,05 M HCl, se tiene que:

$$[\text{Cl}^-] \approx [\text{NaCl}] = \frac{n_{\text{Cl}^-}(\text{iniciales}) - n_{\text{AgNO}_3}(\text{añadidos})}{V_{\text{total}}}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(50,00 \times 0,05000 - 10,00 \times 0,1000)}{50,00 + 10,00} = 0,02500 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,02500} = 7,28 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = -\log(7,28 \times 10^{-9}) = 8,14$$

Los demás valores de pAg antes del punto de equivalencia se pueden obtener de la misma forma en la valoración de las dos soluciones de NaCl. Los resultados de los cálculos de estos valores se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.3. Valoración de soluciones de Cl⁻ 0,05 M y 0,005 M con una disolución estándar de AgNO₃ 0,1 M antes y en el punto de equivalencia [16b]

Volumen de AgNO ₃	50 ml NaCl 0,0500 M con AgNO ₃ 0,1000 M	50 ml NaCl 0,00500 M con AgNO ₃ 0,1000 M
	pAg	
10,00	8,14	7,14
20,00	7,59	6,59
24,00	6,87	5,87
25,00	4,87	4,87

- **En el punto de equivalencia:**

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \rightarrow [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{ps}} = 1,82 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = 1,82 \times 10^{-10} \rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{ps}}} = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,35 \times 10^{-5} \rightarrow \text{pAg} = -\log(1,35 \times 10^{-5}) = 4,87$$

- **Región después del punto de equivalencia.** A 26 mL de AgNO₃, Ag⁺ está en exceso, por lo tanto:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{AgNO}_3] = \frac{(26,00 \times 0,1000 - 50,00 \times 0,05000)}{76,00}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,32 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pAg} = -\log(1,32 \times 10^{-3}) = 2,88$$

Se obtienen resultados adicionales en la región después del punto de equivalencia de la misma manera. Estos cálculos se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Valoración de soluciones de Cl⁻ 0,05 M y 0,005 M con una disolución estándar de AgNO₃ 0,1 M después del punto de equivalencia [16b]

Volumen de AgNO ₃	50 ml NaCl 0,0500 M con AgNO ₃ 0,1000 M	50 ml NaCl 0,00500 M con AgNO ₃ 0,1000 M
	pAg	
26,00	2,88	3,88
30,00	2,20	3,20
40,00	1,78	2,78

La figura 3.4 muestra las curvas de valoración obtenidas a partir de los datos de tablas 3.3 y 3.4:

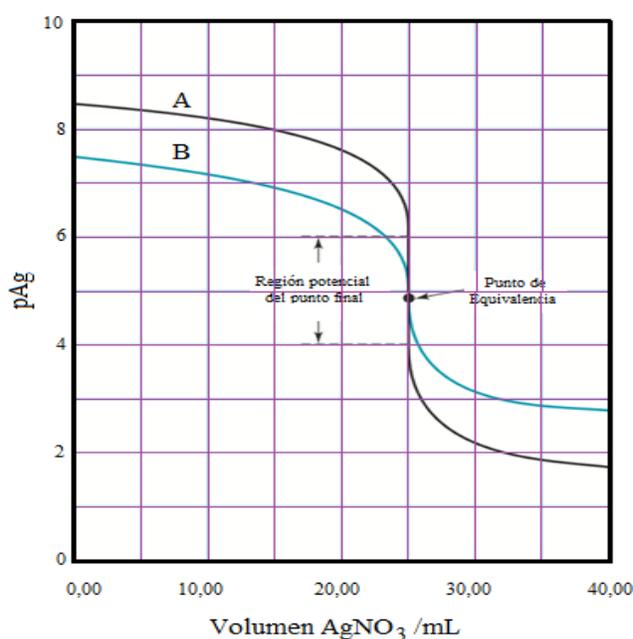


Figura 3.4 Curvas de valoración. A) 50 mL NaCl 0,05 M valorado con AgNO₃ 0,1 M; B) 50 mL NaCl 0,005 M valorado con AgNO₃ 0,1 M [16b]

El valor del K_{PS} afecta el punto la nitidez del punto final, como se puede apreciar en la figura 3.5:

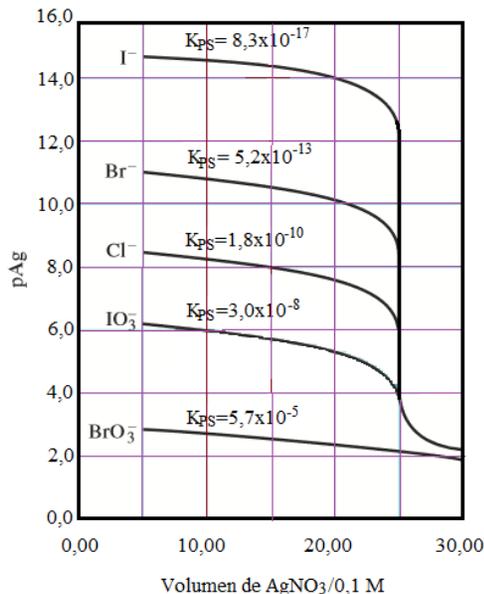
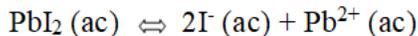


Figura 3.5. Efecto del K_{PS} sobre el punto de nitidez del punto final en una valoración de precipitación [16b]

3.5. Ejercicios relacionados con equilibrio de solubilidad

- Si el producto de solubilidad del ioduro de plomo a 25 °C es 1×10^{-9} . Calcule:
 - Su solubilidad expresada en gramos por 100 mL.
 - Los gramos de iones I^- y Pb^{2+} de la disolución saturada.

R: Si S es la solubilidad en mol/L de PbI_2 , en el equilibrio, $[I^-] = 2S$ y $[Pb^{2+}] = S$



Aplicando la ley de equilibrio químico:

$K_{PS} = [I^-]^2 \cdot [Pb^{2+}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$. La solubilidad en mol/L es:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-9}}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-4} M$$

a) La solubilidad en g/100 mL es:

$$M = \frac{n}{V} = \frac{\text{gr}}{M_{\text{PbI}_2} \cdot V} \rightarrow \text{gr} = M \cdot M_{\text{PbI}_2} \cdot V$$

$$\text{gr} = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot 461 \cdot 0,1 = 0,029 \text{ gr PbI}_2$$

b) Los gramos de los iones Pb^{2+} y I^- en 500 mL de disolución saturada:

$$\text{gr}_{\text{Pb}^{2+}} = M \cdot \text{PA}_{\text{Pb}^{2+}} \cdot V$$

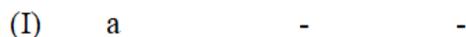
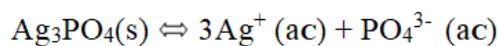
$$\text{gr}_{\text{Pb}^{2+}} = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot 207,2 \cdot 0,5 = 0,065 \text{ gr Pb}^{2+}$$

$$\text{gr}_{\text{I}^-} = M \cdot \text{PA}_{\text{I}^-} \cdot V$$

$$\text{gr}_{\text{I}^-} = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot 126,9 \cdot 0,5 = 0,080 \text{ gr I}^-$$

2. Una disolución saturada de tetraoxofosfato (V) de plata, contiene $3,4 \times 10^{-5}$ moles por litro de ion fosfato. Calcula el producto de solubilidad de dicha sal.

R: Si la disolución está saturada el $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})$ está en equilibrio con sus iones disueltos, y llamando "S" a la solubilidad:



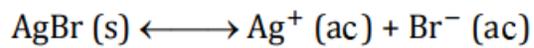
$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$K_{\text{ps}} = (3\text{S})^3 \cdot \text{S} = 3^3 \cdot \text{S}^4 = 27 (3,4 \cdot 10^{-5})^4 \text{ y } K_{\text{PS}} = 3,61 \times 10^{-17}.$$

3. Si el producto de solubilidad del $\text{AgBr}(\text{s})$ es $5,0 \cdot 10^{-13}$ a 25°C , su solubilidad en agua es:

- a) $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- b) $7,1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- c) $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- d) $2,5 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- e) El bromuro de plata es completamente insoluble.

R: El equilibrio correspondiente a la disolución del AgBr (s) es:



La expresión de la constante del producto de solubilidad, K_{PS} , es:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$$

Llamando s a la solubilidad molar del AgBr y considerando que en el equilibrio:

$$[\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = s$$

La expresión de K_{PS} queda como:

$$K_{\text{ps}} = s \cdot s = s^2$$

Sustituyendo:

$$5,0 \cdot 10^{-13} = s^2 \quad \longrightarrow \quad s = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La respuesta correcta es la b.

4. La relación entre la solubilidad en agua (s) y el producto de solubilidad (K_{PS}) para el sólido iónico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es:

a) $K_{PS} = 9s^4$

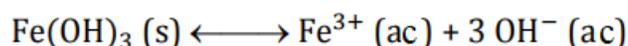
b) $K_{PS} = 3s^4$

c) $K_{PS} = 3s^2$

d) $K_{PS} = s$

e) $K_{PS} = 27s^4$

R: El equilibrio correspondiente a la disolución del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s) es:



La expresión de la constante del producto de solubilidad, K_{PS} , es:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

Llamando s a la solubilidad molar del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y considerando que en el equilibrio:

$$[\text{Fe}^{3+}] = s \qquad [\text{OH}^-] = 3s$$

La expresión de K_{PS} queda como:

$$K_{ps} = s (3s)^3 = \mathbf{27 s^4}$$

La respuesta correcta es la e.

5. El $K_{PS}(\text{AgCl}) = 1,2 \times 10^{-10}$. Hallar la concentración de iones plata en una disolución obtenida al mezclar 50 mL de nitrato de plata 0,4 M con 50 mL de cloruro de aluminio 0,5 M.

R: El nitrato de plata y el cloruro de aluminio, son sales solubles:



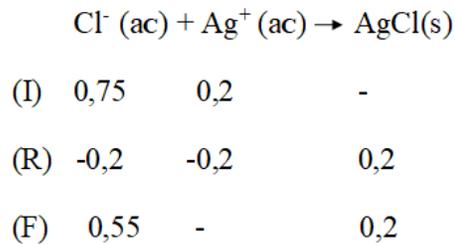
Suponiendo volúmenes aditivos, las concentraciones de Ag^+ y Cl^- :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,4 \cdot 0,05}{0,1} = 0,2 \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{Cl}^-] = \frac{1,5 \cdot 0,05}{0,1} = 0,75 \text{ M}$$

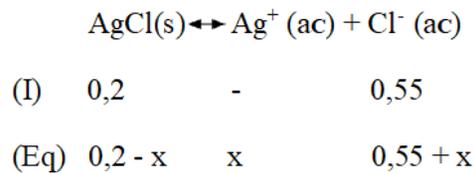
Hay precipitado de AgCl si $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \geq K_{\text{PS}}$:

$0,2 \times 0,75 = 0,15 > 1,2 \times 10^{-10}$, se forma precipitado de $\text{AgCl}(\text{s})$.

Como el K_{PS} es pequeño, precipitará prácticamente todo el $\text{AgCl}(\text{s})$ que pueda formarse:



Ahora se tiene un exceso de $\text{AgCl}(\text{s})$ en una disolución con una concentración 0,55 M de Cl^- , con lo que la disolución se saturará, llegando al equilibrio:



$K_{\text{ps}} = 1,2 \cdot 10^{-10} = x \cdot (0,55 + x)$ como el K_{ps} es pequeño: $0,55 + x \approx 0,55$ y $0,55 \cdot x = 1,2 \cdot 10^{-10}$

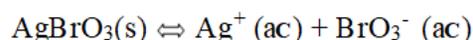
$x = 2,182 \cdot 10^{-10} \text{ M}$.

6. Para preparar 250 ml de disolución saturada de bromato de plata se usaron 1,75 g de esta sal. Hallar el K_{PS} del bromato de plata ($PA_{Br} = 80$ y $PA_{Ag} = 107,87$ y $PA_O = 16$).

R: La solubilidad del $AgBrO_3$ será:

$$S = \frac{n}{V} = \frac{1,75}{\frac{235,87}{0,25}} = 0,03 \text{ mol/L}$$

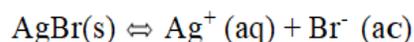
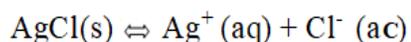
Equilibrio de solubilidad:



$$K_{PS} = S \cdot S = 0,03^2 = 9 \times 10^{-4}.$$

7. A un volumen de agua se añaden $AgCl(s)$ y $AgBr(s)$ en exceso. Hallar las concentraciones de Ag^+ , Cl^- y Br^- en el equilibrio. $K_{PS}(AgCl) = 1,7 \cdot 10^{-10}$; $K_{PS}(AgBr) = 5 \times 10^{-13}$.

R: En la disolución hay dos equilibrios simultáneos:



La disolución está saturada tanto en $AgCl$ como en $AgBr$, luego en ella hay:

a) $AgCl(s)$ y $AgBr(s)$ en contacto con la disolución

b) Los aniones $Cl^- (ac)$ y $Br^- (ac)$, con unas concentraciones de equilibrio: $[Cl^-]$ y $[Br^-]$

c) El catión $Ag^+ (aq)$, en cuya concentración intervienen ambas sales, a esta concentración de equilibrio, la llamamos $[Ag^+]$.

Es evidente que se tiene que cumplir: $[Ag^+] = [Cl^-] + [Br^-]$ (balance de cargas).

Este “balance de cargas” expresa la electroneutralidad de la disolución. Inicialmente el sistema es eléctricamente neutro, pues tiene agua, AgCl y AgBr, que son sustancias neutras, el principio de conservación de las cargas exige que también sea neutra la disolución resultante.

$$K_{PS}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,7 \times 10^{-10}$$

$$K_{PS}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5 \times 10^{-13}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

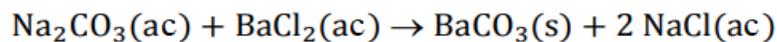
Por lo tanto:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]} + \frac{5 \cdot 10^{-13}}{[\text{Ag}^+]} \rightarrow [\text{Ag}^+]^2 = 1,7 \cdot 10^{-10} + 5 \cdot 10^{-13} \rightarrow [\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

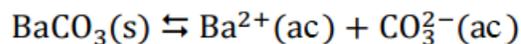
$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{1,3 \cdot 10^{-5}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{Br}^-] = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{1,3 \cdot 10^{-5}} = 3,85 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

8. Indique razonadamente si se formará precipitado o no, cuando se mezclan volúmenes idénticos de una disolución de Na_2CO_3 $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ con otra de BaCl_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$. (Dato. $K_{PS} \text{BaCO}_3 = 8,0 \times 10^{-10}$).

R: Al mezclar disoluciones de Na_2CO_3 y BaCl_2 se produce la siguiente reacción que muestra la siguiente ecuación química:



El equilibrio correspondiente a la disolución del $\text{BaCO}_3(\text{s})$ es:



La expresión de la constante del producto de solubilidad es:

$$K_{PS} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la condición:

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] > K_{\text{PS}}$$

Las concentraciones iónicas son:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{V \text{ mL BaCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \frac{10^{-3} \text{ mmol BaCl}_2}{1 \text{ mL BaCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}}}{(V + V) \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Ba}^{2+}}{1 \text{ mmol BaCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{V \text{ mL Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \frac{10^{-4} \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mL Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10^{-4} \text{ M}}}{(V + V) \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mmol CO}_3^{2-}}{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

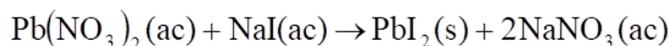
El valor del producto iónico es:

$$(5,0 \cdot 10^{-4}) \cdot (5,0 \cdot 10^{-5}) = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s , por lo tanto, se forma precipitado.

9. Hallar la concentración de los iones yoduro y plomo en el equilibrio, así como los gramos de sal que precipitan cuando se mezclan 50 mL de disolución 10^{-4} M de yoduro sódico con otros 50 mL de disolución 10^{-3} M de nitrato de plomo, conociendo que el K_{PS} del PbI_2 es 1×10^{-9} .

R: Al mezclar disoluciones de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y NaI se produce la reacción:



Las concentraciones de los iones son igual a:

$$[\text{I}^-] = \frac{0,05 \text{ L} \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}{0,1 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,05 \text{ L} \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{0,1 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Para que se forme un precipitado al mezclarse las disoluciones de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y NaI es preciso que se cumpla que el producto iónico sea mayor que K_{PS} ;

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 > K_{\text{PS}}$$

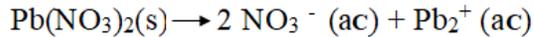
$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = (5 \times 10^{-4}) \times (5 \times 10^{-5})^2 = 1,25 \times 10^{-10} < 1,0 \times 10^{-9} \text{ (No se forma precipitado).}$$

10. Hallar la solubilidad del PbF_2 en una disolución 0,2 M de nitrato de plomo (II).

$$K_{\text{PS}}(\text{PbF}_2) = 4 \times 10^{-8}.$$

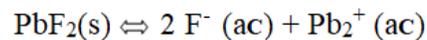
R: Tenemos en una disolución dos sustancias, de una de ellas es poco soluble, pues nos dan el K_{PS} , mientras que la otra es soluble y, por tanto, se disolverá y se disociará iónicamente en su totalidad.

Reacción correspondiente a la sustancia soluble:



$$0,2 \quad \rightarrow \quad 0,2 \quad \quad 0,2$$

El equilibrio de solubilidad de la sustancia poco soluble estará influenciado por la anterior reacción, por efecto de ion común.



$$\text{(I)} \quad \text{a} \quad - \quad 0,2$$

$$\text{(Eq)} \quad \text{a-S} \quad 2\text{S} \quad 0,2+\text{S}$$

$$K_{\text{PS}} = [\text{F}^-]^2 \cdot [\text{Pb}^{2+}] \Rightarrow 4 \times 10^{-18} = (2\text{S})^2 \cdot (0,2+\text{S}). \text{ Como } K_{\text{PS}} \text{ es pequeño:}$$

$$0,2+\text{S} \approx 0,2 \text{ y } 4 \times 10^{-18} = 4 \cdot \text{S}^2 \cdot 0,2 \Rightarrow \text{S} = 2,23 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

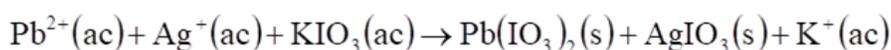
11. Se analizó una aleación de plomo y plata disolviendo una muestra de 0,5000 en 50 mL de ácido nítrico 5 M. La disolución resultante se dividió en dos porciones de igual volumen. La primera de ellas se trató con yodato potásico en exceso y el precipitado obtenido alcanzó un peso constante de 0,6605 g.

a) Determinar el porcentaje de cada metal en la aleación.

b) ¿Cuál es la concentración molar de cada catión en la disolución de partida?

R: Al disolver la aleación en HNO_3 todo el plomo se transforma en $\text{Pb}^{2+}(\text{ac})$ y la plata en $3\text{Ag}^+(\text{ac})$. Al dividir en dos partes la disolución resultante de la muestra cada una contendrá la mitad de la muestra, es decir 0,25 gramos de ambos metales.

El tratamiento con KIO_3 en exceso de una de las porciones produce la precipitación de ambos metales:



De acuerdo a la reacción anterior, se forma un mol de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y mol de AgIO_3 , siendo la relación entre el Pb y $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ de 1:1 y la de AgIO_3 con Ag también de 1:1. Se sabe que el $\text{PM}_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} = 557 \text{ g/mol}$; $\text{PA}_{\text{Pb}} = 207,2$; $\text{PM}_{\text{AgIO}_3} = 282,9 \text{ g/mol}$ y $\text{PA}_{\text{Ag}} = 107,9$.

a) A partir de los datos que se tienen se pueden plantear dos ecuaciones en función de los gramos tanto de Pb como de Ag. Si llamamos X a los gramos de Pb e Y a los gramos de Ag se tiene:

Ecuación con la mezcla inicial:

$$X \text{ g Pb} + Y \text{ g Ag} = 0,25 \text{ g de aleación}$$

Ecuación con el precipitado obtenido:

$$\frac{557}{207,2} X \text{ g Pb} + \frac{282,9}{107,9} Y \text{ g Ag} = 0,6605 \text{ g de precipitado}$$

Resolviendo este par de ecuaciones se tiene que:

$X = 0,0758 \text{ g de Pb}$ y $Y = 0,1742 \text{ g de Ag}$. Multiplicando ambos resultados por 2, se tiene que los gramos de Pb en la muestra son $0,1516 \text{ g}$ y de Ag $0,3484 \text{ g}$. Por lo tanto, los porcentajes de cada metal en la aleación son $0,1516/0,5 = 30,3\% \text{ Pb}$ y $0,3484/0,5 = 69,7\% \text{ Ag}$.

b) La concentración molar de cada catión en la disolución de partida es:

$$M_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{n_{\text{Pb}^{2+}}}{V} = \frac{g_{\text{Pb}^{2+}}}{PA_{\text{Pb}^{2+}} \cdot V} = \frac{0,1516}{207,2 \cdot 0,05} = 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$M_{\text{Ag}^+} = \frac{n_{\text{Ag}^+}}{V} = \frac{g_{\text{Ag}^+}}{PA_{\text{Ag}^+} \cdot V} = \frac{0,3484}{107,9 \cdot 0,05} = 6,46 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

12. A partir de los datos en el ejercicio anterior, en la otra porción de la disolución se pretendió separar ambos metales precipitando la mayor cantidad posible de uno de ellos mientras el otro permanece en disolución en su totalidad. Para ello se dispone de los siguientes reactivos precipitantes: yoduro, tiocianato y bromuro. ¿Cuál de los dos metales quedará en el precipitado y cual en el filtrado? Razone su respuesta.

Datos:

K_{PS}	Plata	Plomo
Yoduro	$3,20 \cdot 10^{-10}$	$8,49 \cdot 10^{-9}$
Tiocianato	$2,50 \cdot 10^{-12}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
Bromuro	$5,35 \cdot 10^{-13}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$

R: Para que se forme un precipitado es preciso que se cumpla que el producto iónico sea mayor que K_{PS} . Como el producto de solubilidad de las correspondientes sales de plata es menor que el de las sales de plomo (II), las sales de plata precipitan antes:

- Agente precipitante bromuro:

$$K_{PS} = [Br^-][Ag^+] \rightarrow [Br^-] = \frac{K_{PS}}{[Ag^+]} = \frac{5,35 \cdot 10^{-13}}{6,46 \cdot 10^{-2}} = 8,28 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$K_{PS} = [Br^-]^2 \cdot [Pb^{2+}] \rightarrow [Br^-] = \sqrt{\frac{K_{PS}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,60 \cdot 10^{-6}}{1,46 \cdot 10^{-2}}} = 2,13 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

De acuerdo con estos resultados, precipita antes Ag^+ ya que precisa una menor cantidad de Br^- .

La concentración de Ag^+ cuando comienza a precipitar Pb^{2+} es:

$$[Ag^+] = \frac{K_{PS}}{[Br^-]} = \frac{5,35 \cdot 10^{-13}}{2,13 \cdot 10^{-2}} = 2,51 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

- Agente precipitante tiocianato:

$$K_{PS} = [SCN^-][Ag^+] \rightarrow [SCN^-] = \frac{K_{PS}}{[Ag^+]} = \frac{2,50 \cdot 10^{-12}}{6,46 \cdot 10^{-2}} = 3,87 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$K_{PS} = [SCN^-]^2 \cdot [Pb^{2+}] \rightarrow [SCN^-] = \sqrt{\frac{K_{PS}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2,11 \cdot 10^{-5}}{1,46 \cdot 10^{-2}}} = 3,80 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

De nuevo con este agente precipitante, precipita antes Ag^+ ya que precisa una menor cantidad de SCN^- . La concentración de Ag^+ cuando comienza a precipitar Pb^{2+} es:

$$[Ag^+] = \frac{K_{PS}}{[SCN^-]} = \frac{2,50 \cdot 10^{-12}}{3,80 \cdot 10^{-2}} = 6,58 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

- Agente precipitante yoduro:

$$K_{PS} = [I^-][Ag^+] \rightarrow [I^-] = \frac{K_{PS}}{[Ag^+]} = \frac{3,20 \cdot 10^{-10}}{6,46 \cdot 10^{-2}} = 4,95 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$K_{PS} = [I^-]^2 \cdot [Pb^{2+}] \rightarrow [I^-] = \sqrt{\frac{K_{PS}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{8,49 \cdot 10^{-9}}{1,46 \cdot 10^{-2}}} = 7,63 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Otra vez, precipita primero Ag^+ ya que se precisa una menor cantidad de I^- . La concentración cuando comienza a precipitar Pb^{2+} es:

$$[Ag^+] = \frac{K_{PS}}{[I^-]} = \frac{3,20 \cdot 10^{-10}}{7,63 \cdot 10^{-4}} = 4,19 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

De acuerdo con los resultados mostrados el mejor agente separador es el bromuro ya que con el se consigue que cuando comienza a precipitar Pb^{2+} la cantidad de Ag^+ en disolución sea menor.

13. Se mezclan 10 ml de $BaCl_2$ 0,1 M con 40 ml de Na_2SO_4 0,1 M. ¿Precipitará sulfato de bario? En caso afirmativo hallar las concentraciones de todos los iones presentes en la disolución, tras la precipitación. El K_{PS} ($BaSO_4$) = $1,1 \times 10^{-10}$.

R: El $BaCl_2(s)$ es soluble: $BaCl_2(s) \rightarrow Ba^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)$

$$0,1 \text{ M} \rightarrow 0,1 \text{ M} \quad 0,2 \text{ M}$$

El $Na_2SO_4(s)$ es soluble: $Na_2SO_4(s) \rightarrow 2Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$

$$0,1 \text{ M} \rightarrow 0,2 \text{ M} \quad 0,1 \text{ M}$$

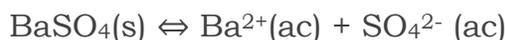
Para que precipite $BaSO_4(s)$ se debe cumplir que $[Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] \geq 1,1 \times 10^{-10}$.

$$[Ba^{2+}] = \frac{0,1 \cdot 0,01}{0,05} = 0,02 \text{ M} \quad [SO_4^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 0,04}{0,05} = 0,08 \text{ M}$$

$0,02 \times 0,08 = 1,6 \cdot 10^{-3} > 1,1 \times 10^{-10}$, precipita $\text{BaSO}_4(\text{s})$.

De acuerdo con este resultado podemos asumir una precipitación completa del $\text{BaSO}_4(\text{s})$ inicialmente, quedando $0,08 - 0,02 = 0,06 \text{ M}$ de SO_4^{2-} .

Luego al establecerse el equilibrio de solubilidad:



I) 0,02 - 0,06

Eq) 0,02-x x 0,06+x

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow 1,1 \cdot 10^{-10} = x(0,06 + x)$$

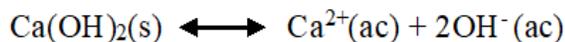
$$1,1 \cdot 10^{-10} = x(0,06 + x) \approx x \cdot 0,06 \rightarrow x = 1,83 \cdot 10^{-9}$$

las concentraciones de todos los demás iones presentes en la disolución son:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= 1,83 \cdot 10^{-9} \text{ M} & [\text{Na}^+] &= 0,16 \text{ M} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,06 + x \approx 0,06 \text{ M} & [\text{Cl}^-] &= 0,04 \text{ M} \end{aligned}$$

14. Se tiene una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El $K_{\text{PS}} = 7,9 \times 10^{-6}$. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto está totalmente disociado. Determine las concentraciones de los iones Ca^{2+} y OH^- en el equilibrio.

R: El equilibrio correspondiente a la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ es:



La expresión de la constante del producto de solubilidad es:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Llamando s a la solubilidad molar del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s$$

$$[\text{OH}^-] = 2s$$

La expresión de K_{PS} en función de la solubilidad molar es:

$$K_{\text{PS}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

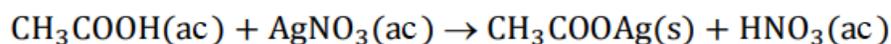
El valor de la solubilidad molar es:

$$7,9 \cdot 10^{-6} = 4s^3 \longrightarrow s = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

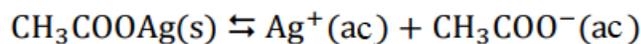
La concentración de OH^- en la disolución resultante es: $[\text{OH}^-] = 2 \times (2,5 \times 10^{-2} \text{ M}) = 5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ y concentración de Ca^{2+} en la disolución resultante es $[\text{Ca}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$.

15. Indique razonadamente si se formará precipitado al añadir 1,0 g de AgNO_3 a 50 mL de CH_3COOH 0,10 M suponiendo que no varía el volumen total. (Datos: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_{\text{PS}}(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2,0 \times 10^{-3}$).

R: Al mezclar disoluciones de AgNO_3 y CH_3COOH se produce la siguiente reacción química:



El equilibrio correspondiente a la disolución del $\text{CH}_3\text{COOAg}(\text{s})$ es:



La expresión de la constante del producto de solubilidad es:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

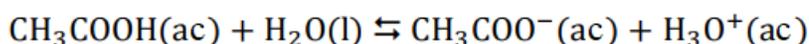
Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la condición:

$$[\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] > K_{\text{PS}}$$

El valor de $[Ag^+]$ considerando que la adición del sólido no afecta al volumen es:

$$[Ag^+] = \frac{1,0 \text{ g AgNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{169,9 \text{ g AgNO}_3}}{50 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgNO}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L}} = 0,12 \text{ M}$$

El ácido acético es un ácido débil que se encuentra parcialmente disociado en iones según la ecuación:



La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \quad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

Como se cumple que:

$$c / K_a > 100 \text{ se puede realizar la aproximación } c - [H_3O^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]^2}{c}$$

El valor de $[CH_3COO^-]$ es:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[CH_3COO^-]^2}{0,10} \quad \rightarrow \quad [CH_3COO^-] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

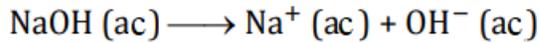
El valor del producto iónico es:

$$(0,12) \cdot (1,3 \cdot 10^{-3}) = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que K_{PS} , por lo tanto, no se forma precipitado.

16. ¿Cuál de los siguientes compuestos no es soluble en NaOH (ac) 2,0 mol·L⁻¹?
- a) Fe(OH)₃ (s)
 - b) NaOH (s)
 - c) Be(OH)₂ (s)
 - d) NaCl (s)
 - e) CH₃COOH (l)

R: El NaOH (ac), base fuerte, que se encuentra completamente disociada en iones según la ecuación:



a) Verdadero. El equilibrio correspondiente a la disolución del Fe(OH)₃ (s) es:



La expresión de la constante del producto de solubilidad, K_{PS} , es:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

Si se trata de disolver Fe(OH)₃ (s) en NaOH (aq), el valor de [OH⁻] aumenta. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, para que se mantenga el valor de la constante K_{PS} , el equilibrio se desplaza hacia la formación de Fe(OH)₃ (s) con lo que su solubilidad disminuye.

Teniendo en cuenta que la solubilidad del Fe(OH)₃ en agua es muy pequeña ($K_{PS} = 4,0 \times 10^{-38}$), la solubilidad en NaOH (ac) podría considerarse

prácticamente nula.

b-c) Falso. NaOH y Be(OH)₂ son bases fuertes, que se encuentran completamente disociadas en iones, por tanto, su solubilidad no se ve afectada por el medio.

d) Falso. NaCl es una sal muy soluble que se encuentra completamente disociada en iones, por tanto, su solubilidad no se ve afectada por el medio.

e) Falso. CH₃COOH (l) es un ácido débil que se disuelve perfectamente en NaOH (ac), base fuerte, ya que reaccionan según la ecuación:



La respuesta correcta es la a.

17. Señale la proposición correcta:

a) El producto de solubilidad del FeCO₃ disminuye si se añade Na₂CO₃ a una disolución acuosa de la sal.

b) La solubilidad del FeCO₃ en agua pura ($K_{\text{PS}} = 2,11 \times 10^{-11}$) es aproximadamente la misma que CaF₂ en agua pura ($K_{\text{PS}} = 2,7 \times 10^{-11}$), puesto que sus productos de solubilidad son casi iguales.

c) La solubilidad del CaF₂ es mayor que la del FeCO₃.

d) La solubilidad del FeCO₃ es mayor que la del CaF₂.

e) La solubilidad del FeCO₃ aumenta si se añade Na₂CO₃ a una disolución acuosa de la sal.

R: a) Falso. El producto de solubilidad, K_{PS} , de una sustancia es un valor constante que sólo depende de la temperatura.

b) Falso. Los equilibrios correspondientes a la disolución del FeCO_3 (s) y CaF_2 (s) son, respectivamente:



La expresión de las constantes producto de solubilidad, K_{ps} , son, respectivamente:

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

Llamando s a las solubilidades molares del FeCO_3 y CaF_2 considerando que en el equilibrio:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = s \quad [\text{Ca}^{2+}] = s \quad [\text{F}^-] = 2s$$

Las expresiones de K_{ps} quedan, respectivamente, como:

$$K_{\text{ps}} = s^2 \quad K_{\text{ps}} = s (2s)^2 = 4 s^3$$

$$2,11 \cdot 10^{-11} = s^2 \longrightarrow s = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad 2,7 \cdot 10^{-11} = 4 s^3 \longrightarrow s = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Como se observa, la solubilidad del CaF_2 es mayor que la del FeCO_3 .

c) Verdadero. La solubilidad del CaF_2 es mayor que la del FeCO_3 .

d) Falso. La solubilidad del CaF_2 es mayor que la del FeCO_3 .

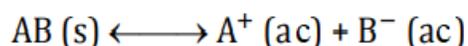
e) Falso. La adición de Na_2CO_3 , sustancia que tiene un ion común con los presentes en el equilibrio produce una disminución de la solubilidad del FeCO_3 . De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuman los iones carbonato añadidos, es decir hacia la izquierda.

La respuesta correcta es la c.

18. Si de una disolución saturada de un sólido prácticamente insoluble en agua se evapora la mitad del agua manteniendo la temperatura constante, ¿cuál sería la molaridad de la disolución?

- a) Igual a la inicial.
- b) La mitad de la inicial.
- c) El doble de la inicial.
- d) Cuatro veces la inicial.

R: Si una sustancia AB prácticamente insoluble en agua coloca en un volumen determinado de agua, una pequeñísima cantidad de AB, s moles, se disuelve con lo que la disolución queda saturada de acuerdo con el siguiente equilibrio:



La expresión de la constante del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [A^+] [B^-]$$

este valor es una constante que sólo depende de la temperatura.

Si se evapora la mitad del agua manteniendo constante la temperatura, como el producto de solubilidad es constante, las concentraciones iónicas en el equilibrio deben permanecer constantes.

La respuesta correcta es la a.

19. Los productos de solubilidad del sulfato de estroncio y fluoruro de plomo (II) son

respectivamente, $2,8 \times 10^{-7}$ y $2,7 \times 10^{-8}$. Se puede afirmar que:

- a) Las dos solubilidades son la raíz cuadrada de sus respectivos productos de solubilidad.
- b) La solubilidad del fluoruro de plomo (II) es mayor que la del sulfato de estroncio.
- c) Las dos solubilidades son aproximadamente iguales.
- d) Los productos de solubilidad de ambas sales aumentan con el pH.
- e) No es posible conocer la solubilidad con este dato.

R: a) Falso. Los equilibrios correspondientes a la disolución del SrSO_4 (s) y PbF_2 (s) son, respectivamente:



La expresión de las constantes producto de solubilidad, K_{ps} , son, respectivamente:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

Llamando s a las solubilidades molares del SrSO_4 y PbF_2 considerando que en el equilibrio:

$$[\text{Sr}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s \quad [\text{Pb}^{2+}] = s \quad [\text{F}^-] = 2s$$

Las expresiones de K_{ps} quedan, respectivamente, como:

$$K_{\text{ps}} = s^2 \quad K_{\text{ps}} = s (2s)^2 = 4 s^3$$

$$2,8 \cdot 10^{-7} = s^2 \longrightarrow s = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad 2,7 \cdot 10^{-8} = 4 s^3 \longrightarrow s = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Como se observa, la solubilidad del PbF_2 es mayor que la del SrSO_4 .

- b) Verdadero. La solubilidad del PbF_2 es mayor que la del SrSO_4 .
- c) Falso. La solubilidad del PbF_4 es casi 4 veces mayor que la del SrSO_4 .

d) Falso. En ninguno de los equilibrios están presentes los iones OH^- o H^+ , por tanto, la adición de ácido o base, es decir la modificación del pH, afecta a la solubilidad de ambas especies.

e) Como se ha demostrado en el apartado a) la solubilidad se calcula a partir del producto de solubilidad.

La respuesta correcta es la b.

20. Un precipitado de AgOOCCH_3 se encuentra en equilibrio con una disolución saturada

de esta sal. Parte o todo el precipitado se disolverá al añadir una disolución diluida de:

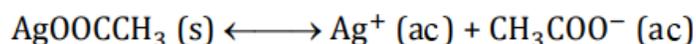
a) NaOH

b) HNO_3

c) NaNO_3

d) KOOCCH_3

R: El equilibrio de disolución del AgOOCCH_3 viene dado por la siguiente ecuación:



a) Falso. Si se añade NaOH , base fuerte que se encuentra completamente disociada en iones, los iones OH^- procedentes de la misma alteran el equilibrio correspondiente a los iones acetato en disolución acuosa:



De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el

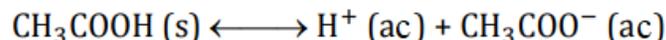
sentido en el que se consuman los iones OH^- añadidos, es decir hacia la izquierda.

Si $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ aumenta, $[\text{Ag}^+]$ disminuye y así se mantiene constante el producto de solubilidad, por tanto, la solubilidad del AgOOCCH_3 disminuye.

b) Verdadero. Si se añade HNO_3 produce la siguiente reacción:



De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se repongan los iones CH_3COO^- consumidos por la adición del ácido nítrico, es decir hacia la derecha con lo que la solubilidad del AgOOCCH_3 aumenta.



c-d) Falso. La adición de NaNO_3 o KOOCCCH_3 , sustancias que tienen algún ion común con los presentes en el equilibrio producen una disminución de la solubilidad del AgOOCCH_3 . De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuman los iones CH_3COO^- o Ag^+ añadidos, es decir hacia la izquierda, por tanto, la solubilidad disminuye. La respuesta correcta es la b.

CAPÍTULO 4

Equilibrio Redox

Sabino José Menolasina Monrreal

4.1. Introducción

Las reacciones químicas que implican la transferencia de electrones entre las sustancias que participan, se las conoce como reacciones de reducción-oxidación. A este equilibrio químico se le denomina equilibrio redox [20].

Una gran mayoría de las reacciones químicas de interés en la industria son reacciones de reducción-oxidación a través de las cuales ocurre la transferencia de electrones de un reactivo a otro.

En nuestro mundo actual, muchas de las actividades que realizamos los seres humanos están sujetas al funcionamiento correcto y preciso de una gran variedad de productos comerciales que no son más que el resultado de reacciones redox. Por ejemplo, ¿qué podría ocurrir si no contáramos con pilas, baterías? ¿cómo funcionarían los relojes, las linternas? [21].

Así, en una reacción en equilibrio redox, un reactivo se oxida (pierde uno o más electrones) y el otro se reduce (gana uno o más electrones).

Como ejemplos de reacciones redox en las que interviene el oxígeno pueden citarse en primer lugar, la oxidación de los metales como el hierro (el metal se oxida por la acción del oxígeno de la atmósfera), en segundo lugar la combustión y las reacciones metabólicas que se dan en los seres vivos, en las cuales participan ciertas enzimas como las oxido-reductasas responsables de las oxidaciones y las reducciones biológicas que intervienen de modo fundamental en los procesos de respiración y fermentación [20,21].

Un caso de una reacción redox en la que no interviene el oxígeno atmosférico es la reacción que produce la electricidad en las baterías de plomo.

Las reacciones redox permiten sintetizar una variedad de sustancias de interés a nivel industrial. Por ejemplo, la síntesis de heterociclos bioactivos a partir de procesos redox ha tenido un impacto considerable en síntesis orgánica, como intermedios, clave en la preparación de numerosos productos naturales, especialmente alcaloides. Por otro lado, la síntesis de estos heterociclos bioactivos es de gran interés en la industria farmacéutica ya que a partir de estos compuestos se puede acceder a un elevado número de estructuras con potencial actividad biológica, que finalmente conseguirían la funcionalización de todas las posiciones del anillo heterocíclico, partiendo de piridinas comerciales.

El estudio de las reacciones de oxido-reducción ha dado origen a la ciencia denominada Electroquímica, la cual se encarga de estudiar los fenómenos físicos y químicos de transferencia de carga que conducen a la transformación de la energía eléctrica en energía química y viceversa en la interfase: electrodo – solución [20,21].

Los conocimientos que se tienen actualmente acerca de los procesos redox a través de la Electroquímica han permitido:

- Desarrollar nuevos materiales que son actualmente utilizados para evitar la corrosión en la industria de los alimentos.
- Aplicar el proceso de electrolisis a la limpieza de las aguas servidas abaratando el costo de dicho proceso de mantenimiento y haciéndolo más seguro y ecológico debido a que es menos contaminante que el gas cloro.
- Sintetizar nuevas sustancias de interés industrial.
- Conocer más acerca de los procesos metabólicos que se llevan a cabo en los seres vivos.

En toda reacción redox ocurre simultáneamente una reacción de oxidación y una de reducción, cada una de las cuales se denomina semirreacción o media reacción.

Antes de proceder al estudio de los equilibrios redox es necesario analizar algunos conceptos básicos y sobre todo conocer a profundidad el balanceo de estas reacciones.

4.2. Generalidades de los equilibrios redox

4.2.1. Conceptos básicos en procesos redox

Oxidación: Reacción a través de la cual un átomo o un grupo de átomos pierden electrones (e^-).

Reducción: Reacción a través de la cual un átomo o un grupo de átomos gana electrones (e^-).

Agente reductor o especie oxidada: Es aquella sustancia que provoca la reducción de otra sustancia al oxidarse.

Agente oxidante o especie reducida: Es aquella sustancia que provoca la oxidación de otra sustancia al reducirse.

Número de oxidación (N_{ox}): Es la carga que un átomo tendrá si ambos electrones en cada enlace fueran asignados al átomo más electronegativo (ver monografía 3, capítulo 3, sección 3.1 las reglas que se siguen para asignar el N_{ox} a un elemento en un compuesto o ion).

Por ejemplo, de acuerdo con estas reglas se tiene que:

- El número de oxidación del cobre metálico es cero por encontrarse dicho metal en su forma elemental.
- El número de oxidación del cloro en la molécula de cloro (Cl_2) es cero por encontrarse dicha molécula en su forma elemental.
- El número de oxidación del cloro e hidrógeno en la molécula de HCl son -1 para el cloro y +1 para el hidrogeno de acuerdo con la definición de N_{ox} .
- El número de oxidación del nitrógeno en la molécula de nitrato de potasio (KNO_3) es igual +5, debido a que como es una molécula neutra y conociendo que el N_{ox} del oxígeno es -2 y el del potasio es +1, se tiene que:

N_{ox}	+1	X	-2
	K	N	O ₃

$$\begin{aligned}
 (+1) + X + (3) \cdot (-2) &= 0 \\
 1 + X - 6 &= 0 \\
 X &= 5
 \end{aligned}$$

- El número de oxidación del cromo en el ion dicromato $Cr_2O_7^{-2}$ es igual +6, debido a que como el ion es un anión de carga -2 y conociendo que el N_{ox} del oxígeno es -2, se tiene que:

N _{ox}	X	-2
	Cr ₂	O ₇

$$\begin{aligned}
 2X + (7) \cdot (-2) &= -2 \\
 2X - 14 &= -2 \\
 2X &= 12 \\
 X &= +6
 \end{aligned}$$

4.2.2. Balanceo de reacciones redox

Las reacciones redox son balanceadas aplicando procedimientos sistemáticos (el método del ion-electrón y el método de cambio en número de oxidación). Para proceder al balanceo de ecuaciones redox por estos métodos es necesario efectuar en primer lugar un balance de las masas (balanceo de materia) y un balance de las cargas (iones y electrones) presentes en la reacción redox.

La aplicación con éxito de estos métodos y de las sustancias que participan en las reacciones redox depende de que se tenga claro los conceptos básicos relacionados con los procesos de oxido-reducción tales como, oxidación, reducción, agente reductor, especie oxidada, agente oxidante, especie reducida y número de oxidación (N_{ox}).

4.2.2.1. Balanceo de ecuaciones redox por el método de ion-electrón

Para balancear una reacción redox por el método de ion-electrón se procede de la siguiente manera:

- Se separa la reacción redox en dos semirreacciones, colocándolas una debajo de la otra.
- Si las semirreacciones no están balanceadas con respecto a la masa, se procede a balancear cada semirreacción. Para ello se balancea primero la masa de los elementos (excepto oxígeno e hidrógeno) en ambos lados de cada semirreacción.

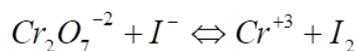
- c) Si los oxígenos no están balanceados, estos se balancean con moléculas de agua.
- d) Si la reacción redox se lleva a cabo en medio ácido se balancean los hidrógenos que falten con iones H^+ .
- e) Si la reacción redox se lleva a cabo en medio básico se balancean los hidrógenos que falten con iones H^+ y se procede a neutralizarlos con iones OH^- , colocándolos a ambos lados de la semirreacción procediendo posteriormente a balancear las moléculas de agua si es que quedan en ambos lados de la semirreacción.
- f) Si las semirreacciones no están balanceadas con respecto a la carga, se procede a balancear cada semirreacción. Para ello se procede a añadir electrones (e^-) del lado necesario para balancear la carga.
- g) Si el número de electrones no es igual en cada semirreacción se procede a multiplicar cada semirreacción por el coeficiente adecuado para hacer que el número de electrones perdidos sean igual al número de electrones ganados.
- h) Se suman las dos semirreacciones y se simplifica para obtener la ecuación redox balanceada.

Ejemplos de aplicación

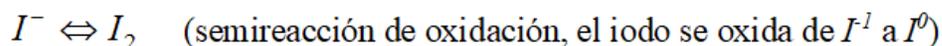
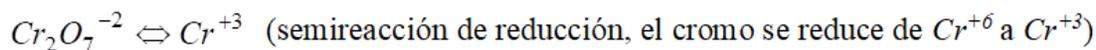
Ejercicio 1: Balancear la siguiente reacción redox en medio ácido por el método de ión-electrón:



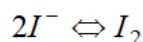
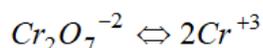
R: a) Se identifica la reacción redox:



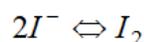
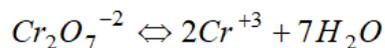
b) Se separa la reacción redox en dos semirreacciones, colocándolas una debajo de la otra:



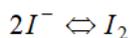
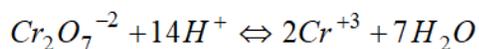
c) Como las semirreacciones no están balanceadas con respecto a la masa, se procede a balancear cada semirreacción. Para ello se balancea primero la masa de los elementos (excepto oxígeno e hidrógeno) en ambos lados de cada semirreacción:



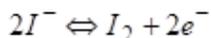
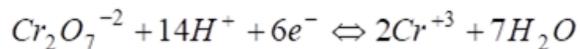
d) Como los oxígenos no están balanceados, estos se balancean con moléculas de agua:



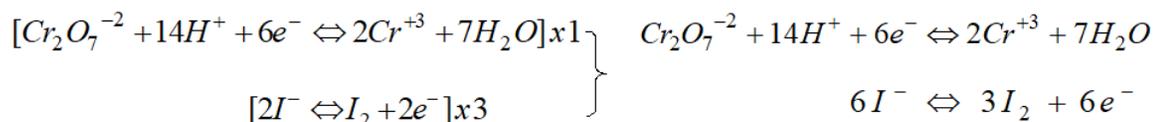
e) Como la reacción redox se lleva a cabo en medio ácido se balancean los hidrógenos que faltan con iones H^+ :



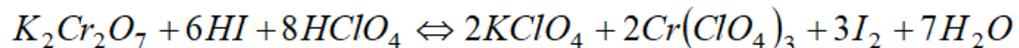
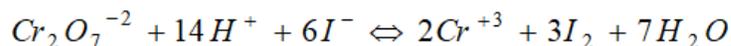
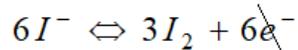
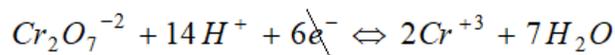
f) Como las semirreacciones no están balanceadas con respecto a la carga, se procede a balancear cada semirreacción. Para ello se procede a añadir electrones (e^-) del lado necesario para balancear la carga:



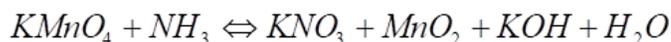
g) Como el número de electrones no es igual en cada semirreacción se procede a multiplicar la semirreacción de reducción por (1) y la semirreacción de oxidación por (3) para hacer que el número de electrones perdidos sean igual al número de electrones ganados:



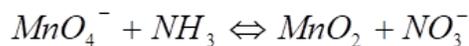
h) Se suman las dos semirreacciones y se simplifica para obtener la ecuación redox balanceada:



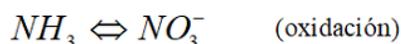
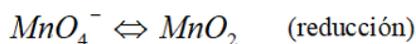
Ejemplo 2: Balancear la siguiente reacción redox en medio básico por el método de ión-electrón:



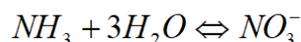
R: a) Se identifica la reacción redox:



b) Se separa la reacción redox en dos semirreacciones, colocándolas una debajo de la otra:

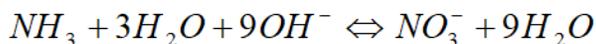
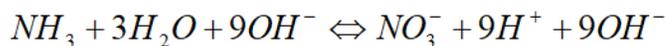
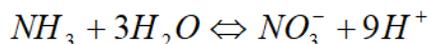


c) Como las semirreacciones ya están balanceadas con respecto a la masa de los elementos que son diferentes al oxígeno e hidrógeno se procede a realizar el balanceo del oxígeno con moléculas de agua:

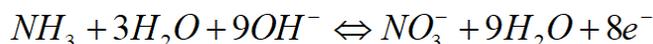
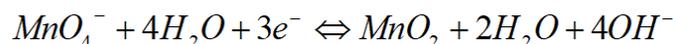


d) Como la reacción redox se lleva a cabo en medio básico se balancean los hidrógenos que faltan con iones H^+ y se procede a neutralizarlos con iones OH^- , colocándolos a ambos lados de la semirreacción procediendo posteriormente a balancear las moléculas de agua si es que quedan en ambos lados de la semirreacción:

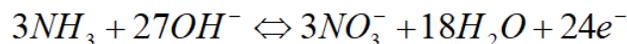
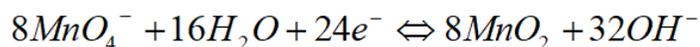
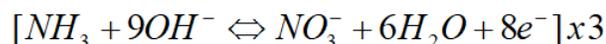
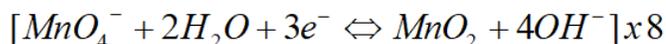




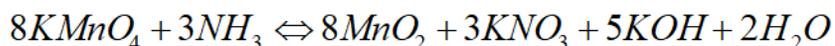
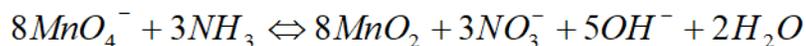
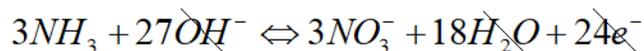
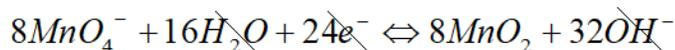
e) Como las semirreacciones no están balanceadas con respecto a la carga, se procede a balancear cada semirreacción. Para ello se procede a añadir electrones (e^-) del lado necesario para balancear la carga:



f) Como el número de electrones no es igual en cada semirreacción se procede a multiplicar la semirreacción de reducción por (8) y la semirreacción de oxidación por (3) para hacer que el número de electrones perdidos sean igual al número de electrones ganados:



g) Se suman las dos semirreacciones y se simplifica para obtener la ecuación redox balanceada:



4.2.2.2 Balanceo de ecuaciones redox por el método de cambio en N_{ox}

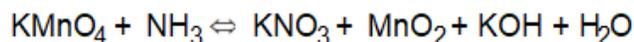
Para balancear una reacción redox por el método de cambio en N_{ox} se procede de la siguiente manera:

- a) Se identifica los elementos con su N_{ox} en la reacción redox.
- b) Se asocian los cambios de N_{ox} con ganancia pérdida de electrones y se escriben ambas semirreacciones.
- c) Se combinan las dos semirreacciones de modo que: el número de electrones perdidos o donados en la oxidación sean numéricamente igual a los ganados en la reducción.
- d) Se llevan los coeficientes obtenidos de esta manera a la ecuación molecular original.
- e) Se balancean los otros metales que no cambian su N_{ox} .
- f) Se balancean los no metales que no cambian su N_{ox} menos el oxígeno e hidrógeno.
- g) Se balancea el hidrógeno y el oxígeno.

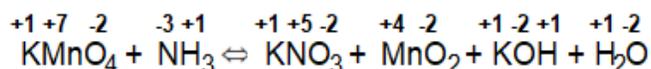
Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1: Balancear la siguiente reacción redox por el método de cambio en

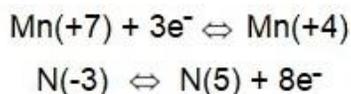
N_{ox} :

**Respuesta:**

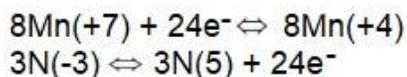
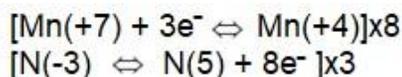
a) Se identifica los elementos con su N_{ox} en la reacción redox:



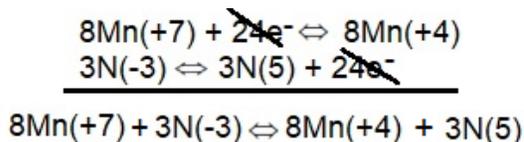
b) Se asocian los cambios de N_{ox} con ganancia pérdida de electrones y se escriben ambas semirreacciones:



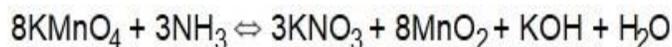
c) La semirreacción de reducción se multiplica por 8 y la semirreacción oxidación por 3 de modo que el número de electrones perdidos o donados en la oxidación sean numéricamente igual a los ganados en la reducción:



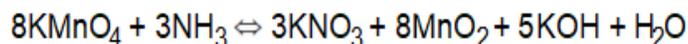
d) Se combinan las dos semirreacciones:



e) Se llevan los coeficientes obtenidos de esta manera a la ecuación molecular original:

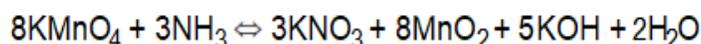


f) Se balancean los otros metales que no cambian su N_{ox} :



g) Los no metales (menos oxígeno, hidrógeno) están balanceados.

h) Se balancea el hidrógeno y el oxígeno y se obtiene la ecuación redox balanceada:



4.2.3. Relación de los procesos redox con la electricidad y el voltaje

Si se hace circular los electrones procedentes de una reacción redox a través de un circuito eléctrico, se puede extraer información sobre dicha reacción al medir la corriente y el voltaje en el circuito. De hecho, la corriente eléctrica es proporcional a la velocidad de la reacción y el voltaje a la variación de energía libre de la reacción electroquímica.

Además, por medio de ciertas técnicas analíticas, es posible medir el voltaje e identificar las sustancias reaccionantes [21].

Al producto del número de moles de electrones que circulan por un circuito eléctrico debido a la reacción redox por la constante de Faraday se le denomina carga eléctrica (q):

$$q = nF$$

La carga eléctrica (q) se mide en culombios. El valor de la constante de Faraday corresponde a la carga eléctrica de un mol de electrones.

La corriente o intensidad de corriente (I) se define como la cantidad de carga eléctrica (Q) que circula por segundo a través de un circuito. I se mide en amperios (A). Un amperio corresponde a una carga de un culombio que circula por un punto cada segundo.

El voltaje o diferencia de potencial (E), es la fuerza conductora en un circuito eléctrico. Actúa sobre los electrones libres presentes en el conductor eléctrico, forzándolos a moverse alrededor del circuito eléctrico que se establece¹. Se expresa en voltios y se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$E = \frac{w}{q}$$

donde w es el trabajo eléctrico que se realiza para mover la carga eléctrica (Q) entre dos puntos del circuito. A mayor diferencia de potencial (tensión eléctrica) entre dos puntos, mayor fuerza se ejerce sobre la partícula cargada que circula entre esos puntos.

El trabajo (w) se mide en julios (J). Dado que el trabajo es igual al producto de E por q , podemos decir que un julio es la energía perdida o ganada cuando una carga de un culombio se traslada entre dos puntos entre los que existe una diferencia de potencial de un voltio.

En Termodinámica se conoce que, para una reacción química reversible, que transcurre a temperatura y presión constantes, la variación de energía libre (ΔG) es igual al trabajo eléctrico máximo que puede realizarse con esa reacción sobre su entorno.

La variación de energía libre de una reacción electroquímica se halla relacionada con el voltaje que puede generarse por esa reacción, según la siguiente ecuación:

$$w_{\text{el\u00e9ctrico}} = \Delta G = -nFE$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

De acuerdo con la ley de Ohm, la corriente (I) que circula por un circuito es directamente proporcional al voltaje (E) e inversamente proporcional a la resistencia (R) del circuito.

Las unidades de medida de la resistencia son los ohmios (Ω), siendo un ohmio la resistencia que presenta un circuito cuya diferencia de potencial es de un voltio y por el que circula una intensidad de corriente de un amperio.

4.2.4. Procesos redox y electroqu\u00edmica

Tal como vimos en la introducci\u00f3n, el estudio de las reacciones redox ha dado origen a la ciencia denominada Electroqu\u00edmica.

La electroqu\u00edmica se basa en los estudios de las reacciones redox, empleando ciertos dispositivos, tales como celdas electroqu\u00edmica y electrodos.

En las celdas electroqu\u00edmicas se lleva a cabo la conversi\u00f3n de la energ\u00eda qu\u00edmica en energ\u00eda el\u00e9ctrica o viceversa al ocurrir un proceso redox [21].

T\u00edpicamente una celda electroqu\u00edmica est\u00e1 constituida por dos o tres electrodos sumergidos en una soluci\u00f3n electrol\u00edtica en la que una reacci\u00f3n electroqu\u00edmica en la interfase electrodo-soluci\u00f3n se lleva a cabo (figura 4.1) [22a].

La energ\u00eda el\u00e9ctrica que se produce o se consume en una celda electroqu\u00edmica va acompa\u00f1ada por reacciones de \u00f3xido-reducci\u00f3n que se producen simult\u00e1neamente.

Las celdas electroquímicas pueden ser galvánicas o electrolíticas [21]:

- Las celdas galvánicas o voltaicas: generan electricidad a partir de reacciones químicas espontáneas, es decir, son celdas donde se convierte la energía química en energía eléctrica. Las reacciones en los electrodos que están sumergidos en una solución electrolítica ocurren espontáneamente produciendo un flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo por el conductor externo.

- Las celdas electrolíticas, al contrario que las galvánicas, requieren de una fuente de energía externa para funcionar, es decir, son celdas donde se convierte la energía eléctrica en energía química.

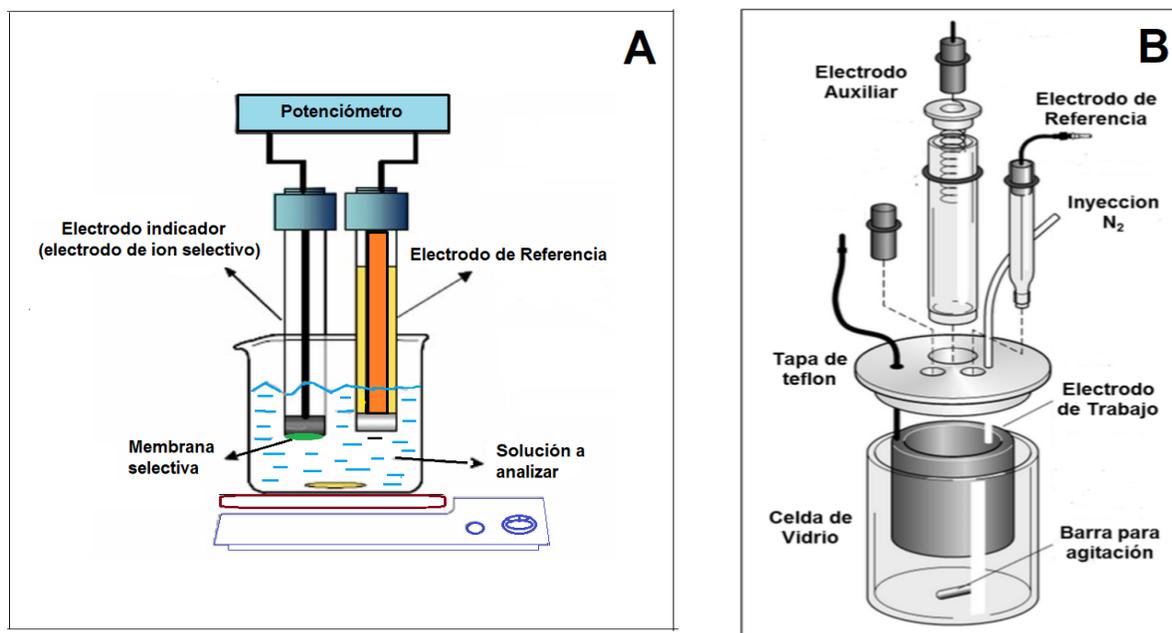


Figura 4.1. A) Celda electroquímica de dos electrodos. B) Celda electroquímica de tres Electrodos [Del autor]

Una característica propia de las reacciones redox es que la transferencia de electrones puede obtenerse en una celda galvánica, donde el agente oxidante y el

agente reductor se hallan separados entre sí físicamente. Mediante estos dispositivos un puente salino aísla los reactivos, pero mantiene el contacto eléctrico entre las dos partes de la celda, figura 4.2.

Un puente salino consta de un tubo en forma de U lleno de un gel que contiene nitrato potásico (u otro electrolito que no influya en la reacción de la célula). Los extremos del tubo en U se tapan con discos porosos, lo que permite una libre difusión de los iones, minimizando a la vez la mezcla de las disoluciones interior y exterior del puente.

El voltímetro mide la diferencia de potencial o voltaje entre los dos electrodos que se halla sumergido en una disolución electrolítica. El cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la reducción y el ánodo es el electrodo en el que ocurre la oxidación., siendo el voltaje una medida de la tendencia de la reacción global de la celda para avanzar hacia el equilibrio (figura 4.2).

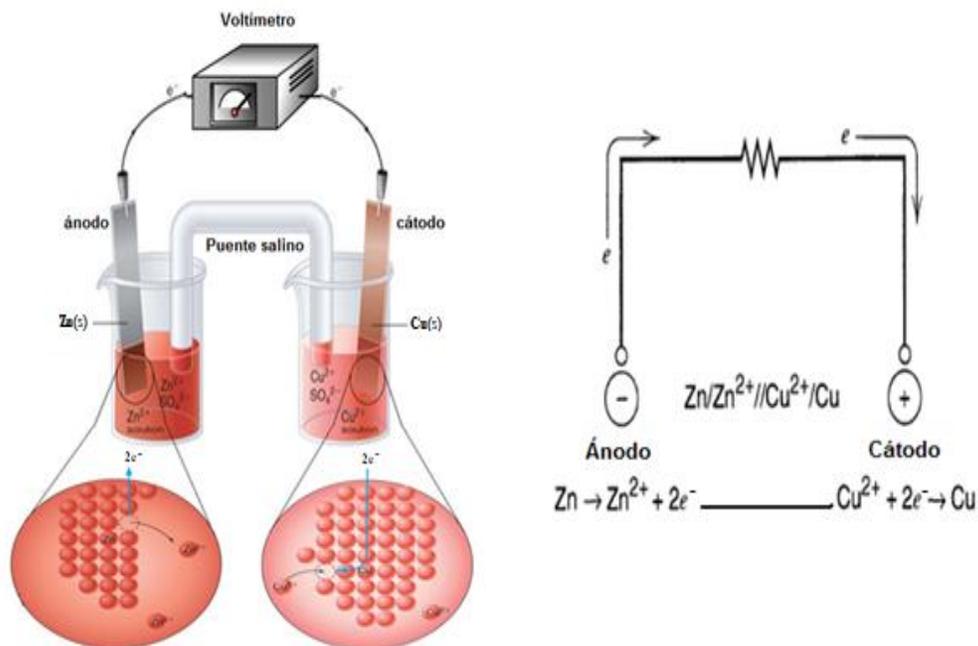


Figura 4.2. Celda Galvánica [22a]

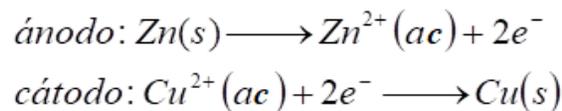
A efectos prácticos, en lugar de dibujar un diagrama completo de la celda galvánica se utiliza una notación simplificada, para especificar los procesos que tienen lugar en dicha celda. Por ejemplo, la celda o pila Daniell se representa por:



Los convenios que se emplean en esta notación son:

1) Las líneas verticales simples indican una separación de fases. La doble línea vertical representa un tabique poroso o un puente salino.

2) El electrodo de la izquierda es el ánodo y por lo tanto la semirreacción asociada con él se escribe como una oxidación. El electrodo de la derecha es el cátodo y la semirreacción asociada con él se escribe como una reducción. En nuestro ejemplo:



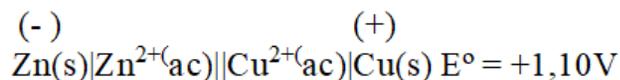
La reacción de la pila se obtiene como suma de las anteriores:



3) El flujo de electrones que tiene lugar en la celda galvánica entre los dos electrodos origina una diferencia de potencial eléctrico. A esta diferencia de potencial eléctrico que se origina, se le denomina **fuerza electromotriz** (f.e.m.) de la pila y se le asigna el signo correspondiente a la polaridad real del electrodo situado a la derecha.

El flujo de electrones a través del circuito externo va de izquierda a la derecha, por lo tanto, el electrodo de cobre es el positivo.

4) Si las concentraciones de Zn^{2+} y de Cu^{2+} corresponden a los estados normales (1M) se pone un superíndice a la E_{pila} , así E°_{pila} . La polaridad del electrodo de Cu es (+) y por lo tanto la f.e.m. es +1,10V:



5) Si la f.e.m. de la pila es positiva significa que la reacción tiene lugar espontáneamente tal como está escrita. Veremos que este criterio de signos está íntimamente relacionado con el criterio termodinámico de espontaneidad. En nuestro ejemplo, E° es positivo, luego la reacción espontánea es:



La diferencia de potencial generada entre los electrodos de una celda electroquímica mide la tendencia para que la reacción transcurra desde un estado de no equilibrio hasta la condición de equilibrio.

En la celda galvánica un electrodo, el cátodo estará cargado positivamente, donde ocurrirá la semirreacción de reducción y el otro, el ánodo estará cargado negativamente, donde ocurrirá la semirreacción de oxidación.

El potencial del cátodo y el potencial del ánodo se denominan potenciales absolutos de electrodo. El potencial absoluto de electrodo depende de la naturaleza del metal, de la concentración de la disolución y de la temperatura, por tratarse el proceso de un equilibrio químico.

Es imposible medir el potencial absoluto de un electrodo; ello se debe al proceso mismo de medida, ya que el intento de llevarla a cabo a través de una interfase (metal-disolución) conlleva introducir una nueva interfase, como es el hilo terminal del voltímetro para cerrar el circuito, de suerte que lo que realmente se determina es la diferencia de las diferencias de potencial a través de por lo menos dos interfases.

Por lo tanto, sólo podemos medir diferencias entre los potenciales de dos electrodos.

Para evitar esta dificultad se acuerda elegir un **electrodo de referencia** al que, de manera arbitraria, se le asigna el valor cero a su potencial de electrodo. De esta forma la f.e.m. de una pila, formada por un electrodo cualquiera y el de referencia, da el valor del potencial de aquel electrodo relativo al de referencia.

Se define el **potencial normal de electrodo, E°** , como el potencial que se obtiene en una pila construida con dicho electrodo y un electrodo de hidrógeno cuando las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción es 1M y la presión es 1atm (para las sustancias gaseosas).

Por acuerdo internacional se escoge el electrodo de hidrógeno como electrodo de referencia. Este electrodo, está formado por Pt que actúa de metal inerte, sobre lo que se depositó, electrolíticamente, platino finamente dividido, que actúa como catalizador.

El platino está en contacto con hidrógeno a la presión de una atmósfera y con una disolución 1M de iones $H^+(ac)$, figura 4.3.

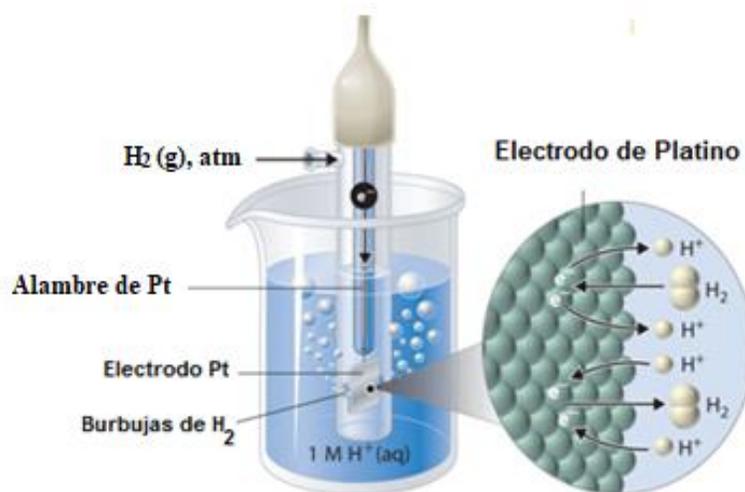
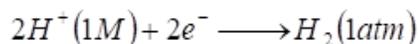
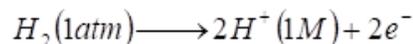


Figura 4.3. Electrodo de referencia normal de hidrógeno [22b]

En este electrodo son posibles las dos semirreacciones siguientes:



Que se produzca una u otra depende de que la semirreacción que tenga lugar en el otro electrodo sea de reducción o de oxidación.

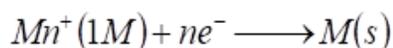
Al potencial de electrodo de hidrógeno en las condiciones anteriores ($P(H_2) = 1atm$, $[H^+] = 1M$) se le asigna el valor cero, a cualquier temperatura:

$$E^0_{(H^+/H_2)} = 0$$

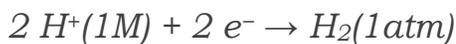
Para asignar los potenciales normales de electrodo de otras semirreacciones se determina la f.e.m., con su signo correspondiente, de la pila:



Esto significa que el que se tabula es el potencial de electrodo correspondiente al proceso de reducción:



que mide la mayor o menor tendencia del ión M^{n+} a aceptar electrones frente a la reacción:



Por esta razón al potencial normal de electrodo se le denomina también potencial normal de reducción del electrodo y se designa con el símbolo:

$$E^0_{M^{2+}/M}$$

Así, si E°_{pila} es positivo quiere decir que la reacción transcurre espontáneamente según el convenio asignado a la pila. Si E°_{pila} es negativo quiere decir que la reacción transcurre en el sentido contrario, teniendo lugar la oxidación de M y la reducción de H^+ , figura 4.4 [22d]:

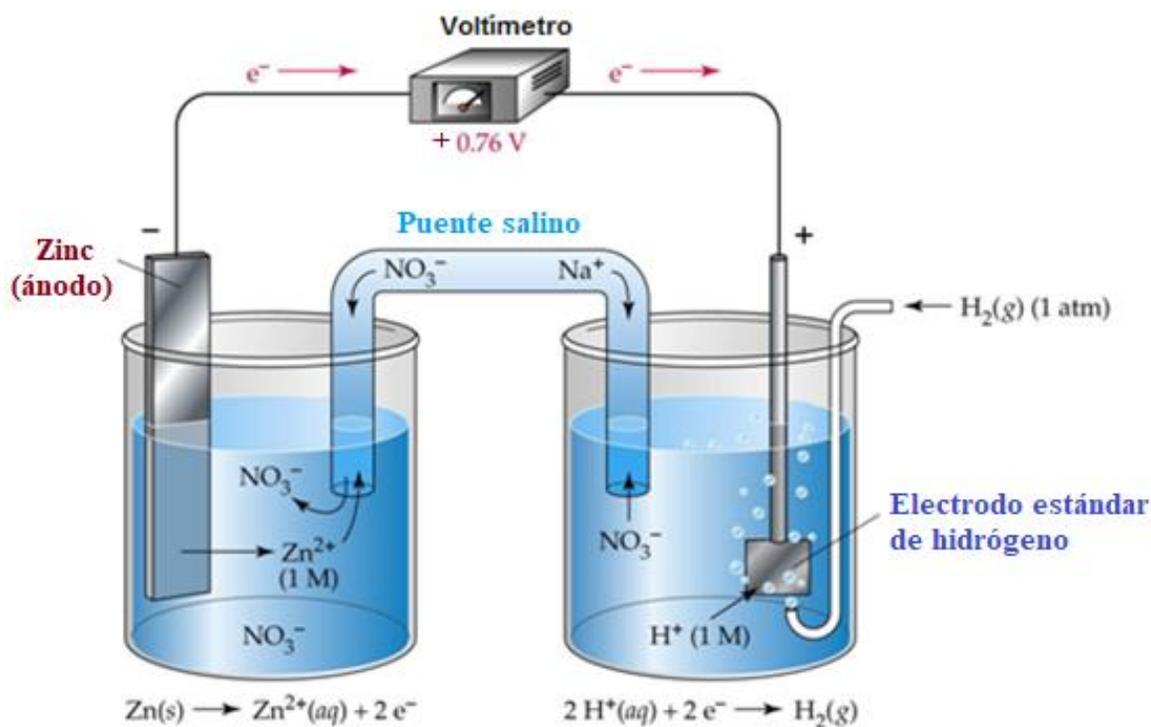


Figura 4.4. Representación esquemática de la terminación del potencial de reducción estándar de una especie electroactiva [22c]

La tabla 4.1, muestra los potenciales de reducción estándar de algunas especies electroactivas a 25 °C.

Tabla 4.1 Potenciales de reducción estándar a 25 °C [22d]

Semirreacción de reducción	ε° (V)	
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{(s)}$	-3,0401	+ AGENTE REDUCTOR
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}_{(s)}$	-2,931	
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}_{(s)}$	-2,868	
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}_{(s)}$	-2,7144	
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_{(s)}$	-2,3568	
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(s)}$	-1,676	
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_{(s)}$	-1,185	
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-$	-0,8277	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$	-0,7628	
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}_{(s)}$	-0,74	
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0,440	
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}_{(s)}$	-0,42	
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}_{(s)}$	-0,40	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$	-0,236	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}_{(s)}$	-0,13	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_{(s)}$	-0,1266	
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	0,0000	
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,159	
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0,3394	
$\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,414	
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0,5180	
$\text{I}_{2(s)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,535	
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_{2(s)} + 4\text{OH}^-$	+0,597	
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,769	
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$	+0,7996	
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96	
$\text{Br}_{2(l)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,066	
$\text{Br}_{2(aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,0873	
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_{2(s)} + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,2093	
$\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,2288	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	
$\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,3601	
$\beta\text{-PbO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,458	
$\alpha\text{-PbO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,468	
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,46	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,5119	
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}_{(s)}$	+1,52	
$\text{H}_2\text{O}_{2(l)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78	
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}_{(s)}$	+1,83	
$\text{F}_{2(g)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,890	+ AGENTE OXIDANTE

4.3. Aplicaciones de los procesos redox

La electroquímica, desde sus orígenes como ciencia ha venido contribuyendo con el desarrollo tecnológico e industrial a nivel mundial.

Existen varias áreas de desarrollo tecnológico de la electroquímica basada en los estudios de reacciones de oxido-reducción, las cuales serán descritas en las secciones siguientes.

4.3.1. Desarrollo de sistemas para la conversión de energía química en energía eléctrica: Celdas de Combustible y Baterías

4.3.1.1. Celdas de Combustibles

Las celdas de combustible son celdas galvánicas en las cuales un flujo continuo de combustible y oxidante sufren una reacción química controlada que da lugar como productos (agua y calor) y suministra directamente corriente eléctrica a un circuito externo. Están diseñadas para permitir el abastecimiento continuo de los reactivos consumidos. Es decir, producen electricidad de una fuente externa de combustible y de oxígeno u otro agente oxidante [22e].

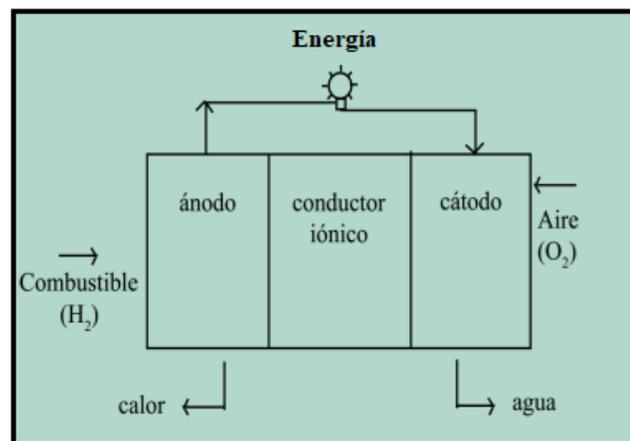


Figura 4.5. Esquema representativo del principio de operación de una celda de combustible

La celda combustible es una tecnología que está siendo empleada en diversas aplicaciones como fuentes de energía:

- Estacionarias
- Portátiles
- Para el respaldo de energía
- Para el uso residual de energía eléctrica
- Para la generación de energía en centrales eléctricas
- En sistemas de transporte

Existen diferentes tipos de celdas combustibles [23]. Según el tipo de electrolito se tiene cinco tipos de celdas de combustible: pilas de membrana de intercambio de protones o de membrana polimérica (PEMFC); pilas de combustible alcalinas (AFC); pilas de ácido fosfórico (PAFC); pilas de carbonato fundido (MCFC); pilas de óxido sólido (SOFC).

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana de Polímero Sólido	Solución Alcalina	Ácido Fosfórico	Carbonatos Fundidos	Óxido Sólido
Temperatura Operación (°C)	60 - 80	100 - 120	200 - 250	600 - 700	800 - 1000
Rango potencia	5 - 250 kW	5 - 150 kW	50 kW - 11 MW	100 kW - 2 MW	100 - 250 kW
Ventajas	Baja Temperatura Arranque rápido Baja corrosión y mantenimiento	Mayor eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta H ₂ impuro	Reformado interno Cogeneración	Reformado interno Cogeneración
Aplicaciones	Transporte Portátiles Residencial	Espaciales	Generación eléctrica distribuida y calor	Generación eléctrica distribuida y calor	Generación eléctrica distribuida y calor

Figura 4.6. Tipos de celda de combustible según electrolito que posea [23]

4.3.1.2. Baterías

Una batería es un dispositivo de almacenamiento de energía: el combustible está en su interior y producen energía hasta que éste se consume [24,25]. A diferencia de una celda de combustible donde los reactivos se suministran como un flujo continuo desde el exterior, lo que permite generar energía de forma ininterrumpida.

En una batería los electrodos reaccionan y cambian según cómo esté de cargada o descargada; en cambio, en una celda de combustible los electrodos son catalíticos y relativamente estables.

Existen una variedad de criterios para clasificar las baterías:

- Por la posibilidad de carga (primarias y secundarias). Las primarias no son eléctricamente recargables, es decir son irreversibles. Mientras que las secundarias son eléctricamente recargables o reversibles (Figura 4.7).

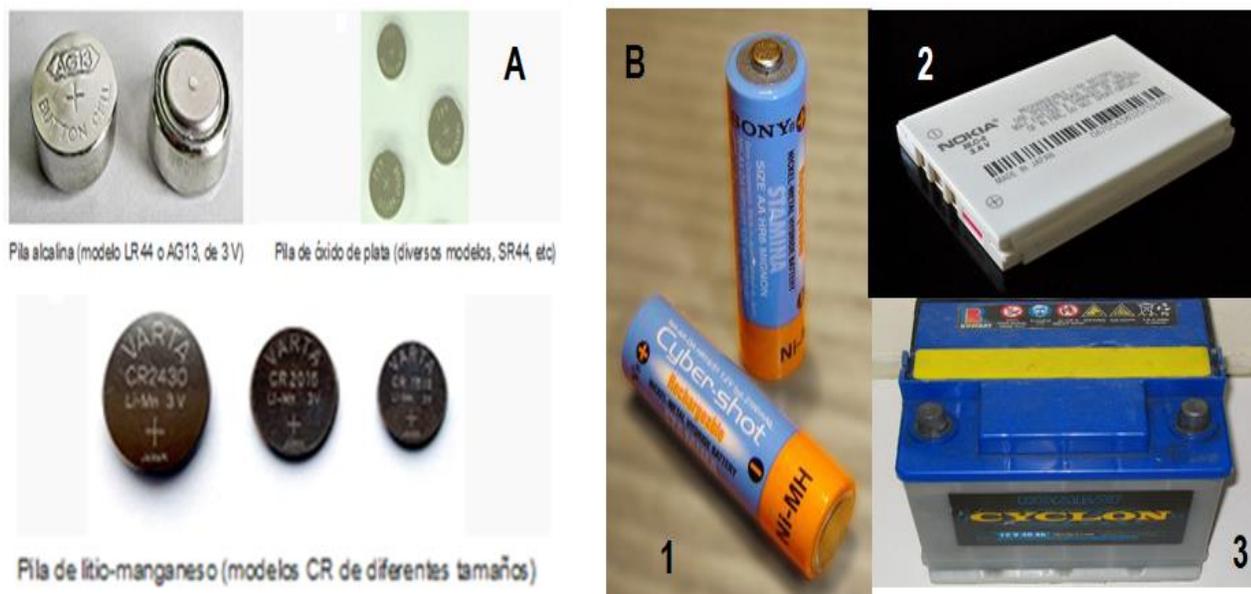


Figura 4.7. A) Baterías Primarias; B) Baterías secundarias [Del autor]

Por ejemplo, la batería de plomo y ácido (figura 4.7-B3), es una batería secundaria. Esta batería contiene de tres a seis pilas conectadas en serie, se usa en automóviles, camiones, aviones y otros vehículos.

La ventaja principal de esta batería radica en que puede producir una corriente eléctrica suficiente para arrancar un motor, sin embargo, se agota rápidamente. El electrolito es una disolución diluida de ácido sulfúrico, el electrodo negativo es de plomo y el electrodo positivo de dióxido de plomo.

- Por tipo de electrodo (Pb-ácido, de litio, de níquel, etc.)
- Por la forma de uso (portátiles y estacionarias)
- Por el tipo electrolito (acuoso y no acuoso)
- Por su tamaño (desde mWh hasta MWh)
- Por sus aplicaciones (de arranque, tracción o nivelación de picos)

En la actualidad, el gran mercado potencial de las baterías es la causa del gran esfuerzo que están realizando, tanto las empresas privadas, como los organismos oficiales (Universidades y Centros de Investigación) de muchos países.

Con los avances obtenidos en el campo de la nanotecnología, se están desarrollando baterías con nanomateriales que son capaces de duplicar la duración de las usadas comúnmente en los móviles [26a, 26b, 27a], figura 4.8.

Entre los diferentes nanomateriales de carbono grafítico que han sido estudiados como materiales activos de ánodos de baterías ion-litio destacan los nanotubos de carbono (NTCs), las nanofibras de carbono (NFCs) y el grafeno.

En la actualidad existe una gran variedad de baterías construidas con diferentes materiales para distintos usos: vehículos eléctricos, computadores portátiles, sistemas de alimentación sin interrupción, etc., (tabla 4.2).

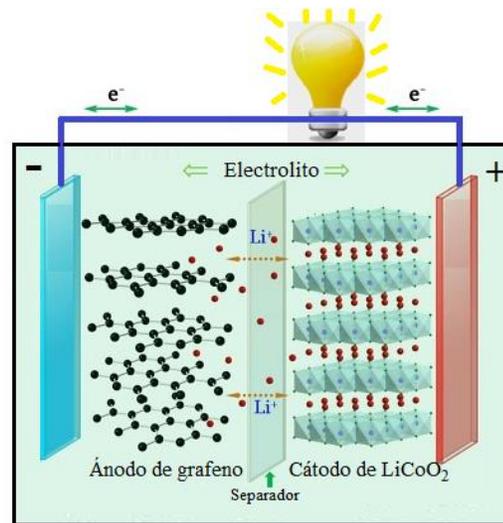


Figura 4.8. Batería ion litio desarrollada con nanomateriales [27b]

En abril de 2021, la compañía Graphene manufacturing Group comunicó el desarrollo de una batería capaz de cargar 60 veces más rápido que las baterías de litio, basada en un ánodo compuesto por grafeno y átomos de aluminio.

A mediados de 2021 en Asia las baterías de litio ferro-fosfato (LFP) instaladas en vehículos eléctricos superan en cifras de capacidad a las habituales baterías de litio ternarias (NCM y NCA).

En la actualidad la intención de abaratar el precio de los coches ha provocado un interés por la tecnología de las celdas LFP (litio ferrofosfato) que se venía utilizando en autobuses eléctricos y otros vehículos pesados que tienen requisitos de autonomía modesta, pero **requieren muchos ciclos de trabajo**.

Las celdas LFP cumplen con estas necesidades: se pueden cargar y descargar a niveles de potencia más elevada que las baterías ternarias, NCM (níquel, cobalto-manganeso) o NCA (níquel-cobalto-aluminio) y pueden soportar más ciclos de uso

antes de que comiencen a degradarse, lo que brinda una vida más larga en aplicaciones de alto rendimiento.

Las baterías que utilizan celdas con cátodos **LFP** son ligeramente menos densas energéticamente que las baterías NCM o NCA que son las que se emplean habitualmente en la mayoría de los coches eléctricos. Sin embargo, su ventaja radica en que son **más baratas**, más **sencillas de empaquetar** y no requieren el empleo de materiales escasos y caros como el **cobalto o el níquel**.

Actualmente, gracias a los avances químicos, las celdas LFP están comenzando a alcanzar densidades energéticas (en peso y volumen) suficientes como para ofrecer **una autonomía suficiente a los vehículos eléctricos para particulares**.

Tabla 4.2. Baterías construidas con una variedad de sustancias químicas

Material	Aplicación
Zin-carbón	Se usa en todas las baterías secas AA, C y D (emplean como electrolito una mezcla ácida de carbón). Es una batería primaria, no recargable
Alcalina	Se emplean en las baterías Duracell y Energizer comunes. Los electrodos son de zinc y óxido de magnesio, inmersos en un electrolito alcalino. Es una batería primaria
Plomo-ácido	Se usan en automóviles. Los electrodos son de plomo y una placa de óxido de plomo inmersos en un ácido fuerte como electrolito. Es una batería secundaria (recargable).
Níquel-cadmio	Es una batería secundaria (recargable) y utiliza como electrolito hidróxido de potasio acuoso
Níquel-hidruro de metal	Esta actualmente reemplazando rápidamente las baterías de níquel-cadmio debido a que no sufre del denominado efecto memoria. Es una batería secundaria
Ión-litio	Presenta una muy buena relación potencia/peso, es usada comúnmente en computadoras portátiles y teléfonos celulares. Es una batería recargable. Actualmente se emplean en este tipo de batería nanomateriales de carbono grafitico como ánodos.
Zinc-óxido de mercurio	Es usada frecuentemente en dispositivos de ayuda auditiva
Plata-zinc	Es empleada fundamentalmente en aplicaciones aeronáuticas debido a la buena relación potencia/peso que posee
Metal-cloruro	Se usa fundamentalmente en vehículos eléctricos

4.3.2. Desarrollo de procesos para la conversión de energía eléctrica en energía química

¿Serían nuestras vidas y nuestra tecnología las mismas, sin cables, conductores de cobre? ¿Sin envases de aluminio? ¿Sin chapas galvanizadas, sin circuitos microelectrónicos y sin aleaciones de magnesio? que tienen en común todos estos materiales. Lo que tienen en común es que producen a través de un proceso denominado electrolisis.

La electrolisis es un proceso electroquímico por medio del cual una sustancia electroactiva en una disolución se descompone o reacciona por la acción de la una corriente eléctrica continua. Este proceso se lleva a cabo en una celda electrolítica.

Las características de un proceso de electrolisis son:

- Es un fenómeno redox no espontáneo producido por una corriente eléctrica.
- La reducción se lleva a efecto en el polo negativo o cátodo y la oxidación en el ánodo o polo positivo.
- El proceso electrolítico se realiza debido a que, la corriente eléctrica circula desde el cátodo hacia el ánodo, siempre que entre ellos esté presente una sustancia conductora (electrólito).
- En algunas electrólisis, si el valor de la diferencia de potencial aplicada es sólo ligeramente mayor que el calculado teóricamente, la reacción es lenta o no se produce, por lo que resulta necesario aumentar el potencial aplicado. Este fenómeno se da, sobre todo, cuando en algunos de los electrodos se produce algún desprendimiento gaseoso. El potencial añadido en exceso en estos casos recibe el nombre de sobretensión.
- La cantidad de producto que se forma durante una electrólisis depende de

la cantidad de electricidad que circula a través de la pila electrolítica y se determina a través de las leyes de Faraday.

Faraday descubrió que hay una relación simple entre la cantidad de sustancia producida/consumida en un electrodo durante la electrolisis y la cantidad de carga eléctrica (Q) que pasa a través de la celda. Demostró a partir de su primera y segunda Ley que:

“La cantidad de sustancia (número de equivalentes) que se deposita o se desprende en la superficie de un electrodo es proporcional a la cantidad de carga eléctrica que pase por él”

“La cantidad de carga eléctrica necesaria para depositar o liberar un equivalente de cualquier sustancia es de 96500 C, o sea, un Faraday (F)”. Es decir: para el paso de una determinada carga eléctrica, la cantidad de sustancia que se deposita o desprende en un electrodo es proporcional a su peso equivalente. Siendo el peso equivalente de una sustancia igual a su masa molar o atómica dividida por el número de electrones transferido durante el proceso electroquímico.

Basados en estas leyes se tiene que:

$$n^{\circ} \text{equiv} = \frac{m}{PE} \rightarrow PE = \frac{PA}{ne^{-}} = \frac{PM}{ne^{-}}$$

$$n^{\circ} \text{equiv} = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot T}{96500}$$

m, representa la masa de la sustancia que se deposita o disuelve en el electrodo; PE, el peso equivalente; PA, el peso atómico del elemento que se deposita o disuelve; PM, la masa molecular de la sustancia que se deposita o disuelve; ne^{-} , el número de electrones que se transfiere durante el proceso de electrolisis; Q, la carga eléctrica que se le suministra al electrodo; I, la corriente que se suministra a la celda electrolítica; T, el tiempo de duración de la corriente aplicada en segundos y F, es la constante de Faraday.

La expresión matemática que expresa la relación entre estas igualdades y por ende las leyes de Faraday es:

$$m = \frac{Q \cdot PE}{F} = \frac{I \cdot T \cdot PA}{F \cdot ne^-}$$

$$m = \frac{Q \cdot PE}{F} = \frac{I \cdot T \cdot PM}{F \cdot ne^-}$$

La descomposición electrolítica es la base de un gran número de procesos de extracción y fabricación muy importantes en la industria moderna.

Los procesos para la conversión de energía eléctrica en energía química que se han desarrollado son:

- A) Procesos de electrolisis a nivel industrial para la síntesis de nuevos materiales.
- B) Procesos de electrolisis para el tratamiento anticorrosivo de materiales.
- C) Procesos electroquímicos para la purificación de metales.
- D) Procesos electroquímicos para el tratamiento de aguas.

4.3.2.1. Procesos de electrolisis a nivel industrial para la síntesis de nuevos materiales

A) Transformación de materias primas económicas, en productos industrialmente valiosos:

- Conversión de la sal y el agua en NaOH (soda caustica), Cl₂ (cloro), H₂ (Hidrogeno). Este es un método, industrialmente conocido como cloro-álcali [28].



Figura 4.9. Celdas electrolíticas industriales de cloro-álkali con celdas de diafragma [29a]

- Conversión de sales de magnesio (MgCl_2), que se encuentran fundamentalmente en el agua de mar en magnesio metálico, indispensable para la producción de aleaciones de metal estructural ligero [29b]. En el proceso de electrolisis de estas sales se obtiene simultáneamente Mg y Cl_2 .
- Obtención de compuestos químicos inorgánicos puros como el $\text{MnO}_2(\text{s})$, indispensable para el desarrollo de baterías alcalinas [30]. En la naturaleza se encuentra en forma pirolusita, pero el pequeño tamaño de los cristales y las imperfecciones de la red hacen que este material no sea adecuado para tales aplicaciones.
- Síntesis electroquímicas de sustancias potenciales en la industria farmacéutica [31].

Entre la gran diversidad de aplicaciones que tiene la electroquímica, la

electrosíntesis orgánica de compuestos quirales cuyas reacciones de síntesis no ocurrirían mediante el uso de la química tradicional.

- Electrosíntesis y/o modificaciones electroquímicas de sustancias potenciales en la industria farmacéutica [32].

Existen en la naturaleza una gran variedad de sustancias químicas, presentes en plantas que son sustancias potenciales en la industria farmacéutica pero debido a su pobre solubilidad no pueden ser utilizadas en una diversidad de preparados farmacéuticos.

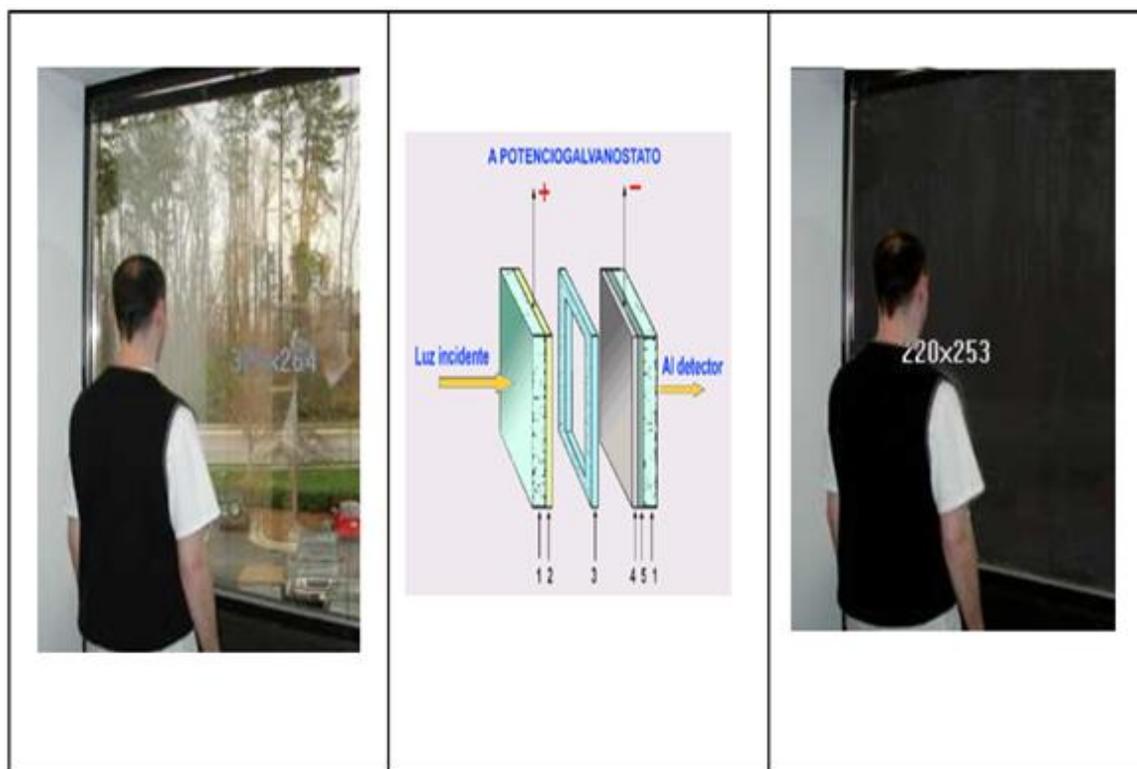
- Electrosíntesis de polímeros conductores. Existen una variedad de polímeros conductores que puede ser sintetizados electroquímicamente, por oxidación directa sobre un sustrato conductor.

La mayoría de los polímeros conductores exhiben un cambio de color cuando se les aplica un voltaje, esta propiedad es conocida como electrocromismo y les proporciona a los polímeros conductores nuevas aplicaciones tal como son la fabricación de ventanas inteligentes y pantallas ópticas, ventanas para control de energía, espejos anti-resplandor y lentes de sol entre otros [33], figura 4.10.

Una gran cantidad de aplicaciones de los polímeros conductores se han desarrollado desde 1990, tales como; capacitores, revestimientos anticorrosivos, músculos artificiales, diodos y sensores.

4.3.2.2. Procesos de electrolisis para el tratamiento anticorrosivo de materiales

Existen varios procesos electrolíticos a través de los cuales se puede [34-36]:



Transparencia de un polímero electrocrómico

Figura 4.10. Ventanas electrocrómicas con modulación óptica a través de un suministrador de potencial programado que define el nivel de intensidad de luz requerido [33]

- Recubrir metales de una capa metálica resistente para darles un mejor aspecto o para aumentar su duración y resistencia a la corrosión (Galvanotecnia). Entre las aplicaciones podemos citar el galvanizado (cincado), cobreado, latonado, plateado, dorado, cromado, niquelado, etc. También se utiliza la galvanotecnia para depositar películas de metales preciosos en metales base, figura 4.11.

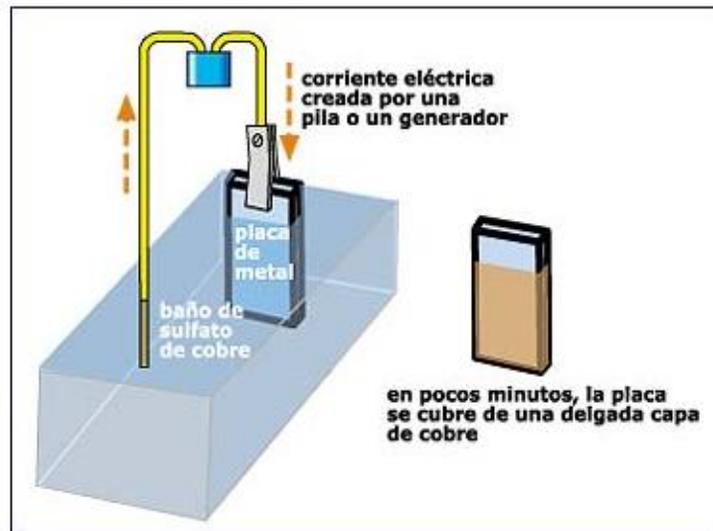


Figura 4.11. Recubrimiento de un metal con una capa metálica de cobre (cobreado) [35]

- Copiar objetos tridimensionales mediante el proceso de galvanizado (Galvanoplastia). Entre los productos que se pueden citar para esta técnica podríamos señalar lozas y porcelanas.

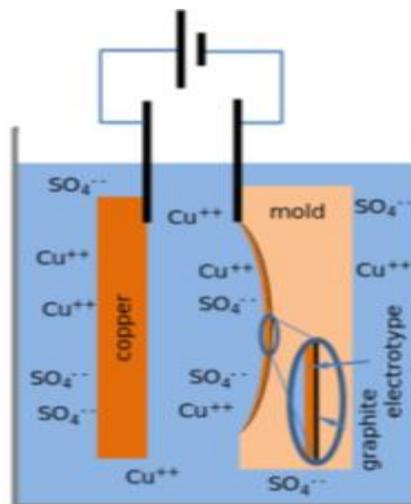


Figura 4.12. Esquema de aparato para la galvanoplastia [36]

4.3.2.3. Procesos electroquímicos para la purificación de metales

Existen métodos electrolíticos que permiten refinar una variedad de metales, tales como plomo, estaño, cobre, oro y plata [37a]. La ventaja de extraer o refinar metales por procesos electrolíticos es que el metal depositado es de gran pureza.

- Afino electrolítico: El afino electrolítico de metales, implica el depósito de metal puro en un cátodo, a partir de una disolución conteniendo el ión metálico.

Ejemplo: El cobre que se obtiene por tostación de sus minerales tiene bastante pureza para algunas aplicaciones como tuberías, pero no las suficientes para aplicaciones que requieren una gran conductividad eléctrica. Para estas últimas hace falta cobre con una pureza superior al 99,5%.

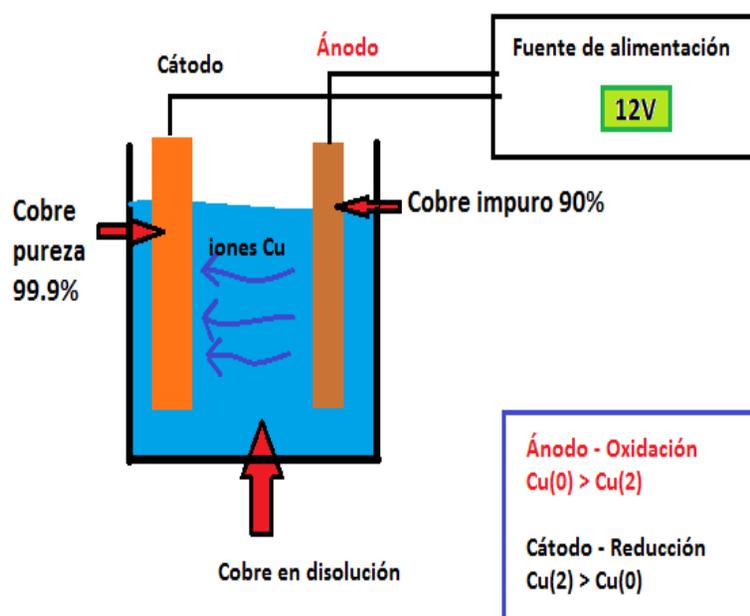


Figura 4.13. Refinamiento de Cobre a través de un proceso de electrolisis [37b]

4.3.2.4. Procesos electroquímicos para el tratamiento de aguas

Los procesos electroquímicos empleados para el tratamiento de contaminantes industriales muestran un buen grado de competencia con otros métodos de tratamiento (biológicos, fotoquímicos, etc.) [38-40]. Los más utilizados son:

- Electrolisis directa de oxidación y de reducción.
- Electrolisis indirecta (electrocoagulación, electroflotación y electrofloculación).

Las ventajas de estos procesos electroquímicos son:

- **Compatibilidad ambiental:** Si se diseña adecuadamente el proceso electroquímico es posible convertir los compuestos tóxicos en productos de bajo, o nulo, impacto ambiental. También se la considera una tecnología “limpia” en el sentido que utiliza como reactivo principalmente al electrón.
- **Versatilidad:** Es posible utilizar un mismo sistema de tratamiento para eliminar distintos compuestos tóxicos sin mayores cambios en los diseños ni en los electrodos empleados.
- **Eficiencia de energía:** Si se controlan las reacciones competitivas (empleando electrodos con adecuada actividad catalítica), es posible lograr altas eficiencias en la energía eléctrica empleada. Idealmente una conversión del 100%.
- **Seguridad:** Inherente al tratamiento electroquímico es la seguridad con que puede utilizarse el mismo, desde el momento que no es necesario almacenar ni utilizar reactivos tóxicos, ya que en la mayoría de los casos este se genera en el mismo sitio del tratamiento.

- Selectividad: La posibilidad de controlar el potencial del electrodo de trabajo, ánodo o cátodo, permite seleccionar la reacción electroquímica deseada.
- Automatización: Si el tratamiento se va a emplear rutinariamente para un determinado tipo de residuo, es factible automatizar totalmente el proceso con la posibilidad actual de adquirir y procesar datos experimentales en tiempo real.
- Costo: Si bien el tipo de instalación requerida implica una importante inversión económica, y un considerable uso de energía eléctrica; con el uso continuado del sistema es posible amortizar el mismo.

4.3.3. Desarrollo de Técnicas y Dispositivos electroquímicos para la detección y/o cuantificación de sustancias de interés médico, industrial y ambiental

4.3.3.1. Detección y/o Cuantificación de neurotransmisores

El interés en conocer cómo funciona la química en el cerebro de los seres humanos a través del conocimiento del papel que juegan una gran variedad de sustancias orgánicas electroactivas denominadas neurotransmisores durante los procesos sinápticos que ocurren entre las neuronas, ha hecho posible el desarrollo de una investigación multidisciplinaria en el campo de la neurofisiología electroquímica de dichas sustancias desde hace más de treinta años.

La detección electroquímica *in vivo* e *in situ* de estos neurotransmisores ha sido el sueño de muchos neurofisiólogos ya que su detección y cuantificación permite conocer el papel que desempeñan estas sustancias en la conducta del ser humano [41-43].

Muchos de los estudios que se han realizado hasta la presente fecha han sido sobre la miniaturización del sensor electroquímico utilizado como detector de estas sustancias electroactivas denominadas neurotransmisores, con la finalidad de disminuir lo menos posible el daño que se produce en el tejido neuronal que rodea ha dicho sensor electroquímico durante la implantación de éste y durante su uso como detector [44-48].

Sin embargo, hasta agosto del año 2006 no había sido posible la conexión eléctrica entre un sensor electroquímico y una neurona individual. Esto fue posible gracias al diseño y fabricación de un nanoelectrodo, por el científico Charles Lieber y sus colaboradores en la Universidad Harward [49].

Este sensor miniatura mide aproximadamente 20 nm y es capaz de registrar, estimular y modular señales en diferentes puntos de una neurona, desde una dendrita individual hasta los axones. Esto permitiría estimular a una neurona a que dispare un impulso eléctrico y controlar la velocidad de propagación de dicho impulso, lo cual podría ser utilizado en el tratamiento de ciertas enfermedades del cerebro.

La combinación de técnicas electroquímicas con este tipo de nanosensor podría permitir en un futuro no muy lejano la caracterización y cuantificación de ciertos neurotransmisores electroactivos desconocidos para nosotros que estarían liberándose en la sinapsis entre neuronas.

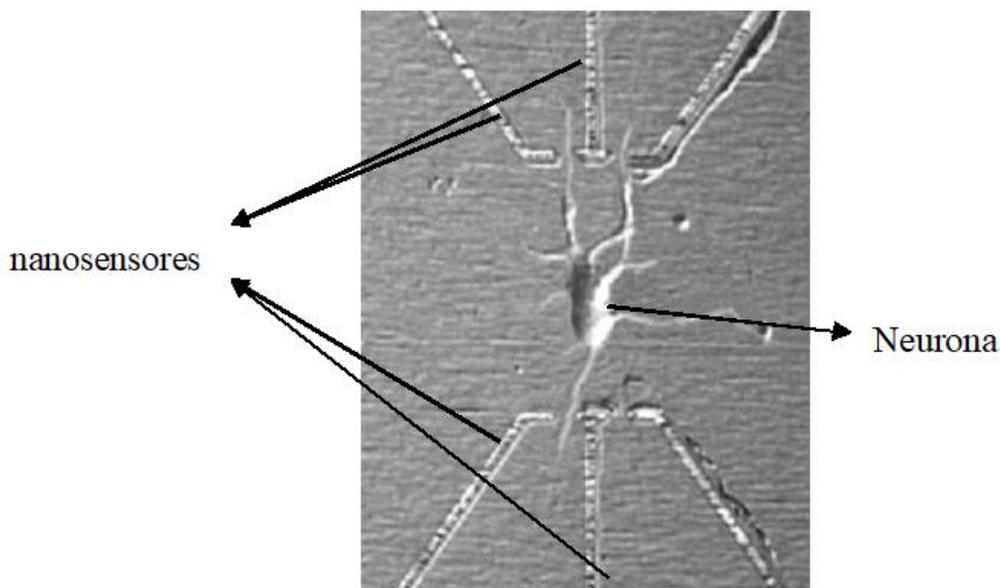


Figura 4.14. Conexión eléctrica entre un nanosensor electroquímico y una neurona [49]

4.3.3.2. Detección y/o Cuantificación de drogas e iones presentes fluidos biológicos

En el campo de las investigaciones farmacológicas, el estudio de los efectos que producen ciertas drogas en el organismo requiere en primer lugar, de un estudio de las características de absorción, distribución, biotransformación y eliminación de la sustancia en el organismo.

Con el desarrollo de nuevas drogas con una acción farmacológica más efectiva, las cantidades requeridas de la droga para mantener la efectividad clínica han disminuido.

Drogas que se usaban anteriormente en cantidades de gramos son actualmente usadas en cantidades de microgramos. Debido a esto, la concentración

terapéutica y la concentración tóxica de la misma en fluidos biológicos se hace mucho más difícil de detectar.

Técnicas electroquímicas como Voltametría de pulso diferencial (VPD) y Voltametría de onda cuadrada (VOC) han permitido resolver este problema ya que con ellas se puede obtener un alto grado de sensibilidad en la detección electroquímica de estas drogas [50,51].

El desarrollo y aplicaciones de electrodos de iones selectivos (EIS) para la detección de diferentes tipos de drogas las cuales generalmente se encuentran en forma de iones orgánicos en los fluidos biológicos continúa siendo excitante en el área de la Química Analítica Farmacéutica [52-54], en donde estos sensores ofrecen las ventajas de poseer diseños simples, fácil construcción y manipulación, selectividad razonable, tiempo de respuesta rápido, aplicabilidad en soluciones turbias y coloreadas y facilidad de interfase con sistemas automatizados y computarizados.

En el líquido extracelular, existe también una variedad de iones metálicos cuya concentración varía al cambiar la concentración del neurotransmisor liberado por la neurona, debido a la acción de estímulos externos o a la acción de drogas específicas.

La aplicación de técnicas electroquímicas con EIS de diámetros de 2 a 4 μm ha permitido el monitoreo del flujo de iones como K^+ y otros iones en el sistema nervioso central [55]. EIS para estos iones metálicos han sido ampliamente utilizados en aplicaciones clínicas y biológicas debido a la posibilidad de realizar mediciones rápidas y confiables de su actividad en fluidos biológicos, con un alto grado de selectividad [56]. Detalles de la construcción de este tipo de electrodo o sensor y su empleo con diferentes técnicas electroquímicas ha sido revisado por otros investigadores [56,57].

De los diferentes tipos de EIS presente en el mercado, los de membrana líquida permiten un amplio intervalo de selectividad de importancia en sistemas biológicos.

Iones como Pb^{2+} y Cs^{2+} cuyos niveles de concentración pueden indicar condiciones de contaminación en el organismo y iones como Cu^{2+} y Zn^{2+} cuyas concentraciones pueden ser de gran ayuda en el entendimiento de ciertos procesos degenerativos como en el caso de la Osteoporosis, son oxidados en un intervalo de potencial donde el medio electrolítico (sangre u orina) no son descompuestos. Estos iones metálicos tienen la habilidad de formar complejos insolubles con mercurio. Todos estos factores han permitido el desarrollo de una técnica electroquímica llamada Voltametría de despojo anódico [57-59], la cual permite la detección electroquímica de estos iones a concentraciones del orden de 10^{-10} mol lt^{-1} .

4.3.3.3. Detección y/o Cuantificación de sustancias orgánicas no electroactivas de interés médico

Existe otra variedad de sustancias en los fluidos biológicos las cuales no son electroactivas y juegan un papel decisivo sobre ciertos procesos biológicos. Sustancias tales como glucosa, colesterol y cierto tipo de glicoproteínas son algunos ejemplos de compuestos no electroactivos cuyos niveles de concentración en el organismo juegan un papel crucial para el funcionamiento de nuestro organismo.

Desde 1960 se han desarrollado una gran variedad de detectores electroquímicos de sustancias orgánicas no electroactivas denominados biosensores [60-66].

Un biosensor electroquímico es un dispositivo compuesto por un material biológico inmovilizado (tal como un orgánulo, una célula, un anticuerpo o una enzima), en íntimo contacto con un sistema traductor adecuado que convierte la

señal bioquímica en una señal eléctrica, la cual es proporcional a la concentración del analito en la muestra que está siendo investigada.

En la actualidad se sigue investigando acerca del tamaño funcional de estos dispositivos denominados biosensores, ya que su porción sensora debe ser generalmente pequeña con la finalidad de que permita el manejo de pequeños volúmenes de muestra y minimice la interferencia con los procesos existentes después de la implantación y permita además el análisis en medios poco accesibles, sin interrumpir el flujo del proceso.

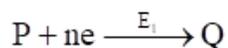
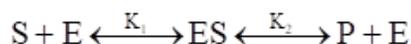
Además, la investigación actualmente se centra también hacia el estudio del material biológico que se utiliza en dichos biosensores. El material biológico utilizado en la construcción de estos debe ser altamente selectivo, específico o mostrar un amplio espectro de especificidad.

Por ejemplo, cuando dicho material biológico es una enzima, al biosensor se le denomina en biosensor enzimático [65,66]. En si es un electrodo en cuya superficie se ha fijado una determinada enzima a través de un método específico que garantiza la conservación de la actividad de la enzima hacia la especie de interés a ser cuantificada.

El tipo de enzimas que son generalmente utilizadas son oxirreductasas las cuales pueden producir especies electroactivas al reaccionar con la sustancia no electroactiva. La especie electroactiva que se produce por la reacción enzimática es entonces monitoreada electroquímicamente.

La técnica electroquímica más adecuada para realizar este monitoreo es la Amperometría. Por medio de esta técnica la especie electroactiva es oxidada a un potencial constante y la corriente de dicho proceso es medida y relacionada con la concentración de la especie que se origina de la reacción enzimática, la cual guarda una relación estequiométrica con la especie de interés y que como se ha dicho, es no electroactiva.

El funcionamiento de este tipo de sensor puede ser representado a través de las reacciones que ocurren en su superficie:



donde S es la sustancia no electroactiva de interés clínico, E es la enzima, P es el producto electroactivo de la reacción enzimática y E_1 es el potencial al cual el producto P es reducido.

Con este tipo de electrodo modificado generalmente se monitorea el oxígeno que se consume o el peróxido de hidrógeno que se forma durante la reacción enzimática.

Con la detección de peróxido de hidrógeno a veces se presentan problemas debido a que al potencial donde este compuesto se oxida, otros compuestos como ácido ascórbico el cual es una especie electroactiva puede ser oxidado y por ende alterar los resultados. Debido a esto el uso de ciertos compuestos los cuales actúan como mediadores de electrones con la enzima han sido utilizados.

Este tipo de compuesto permite cambiar el potencial al cual la especie electroactiva es oxidada, evitándose con ello la interferencia debido a las posibles oxidaciones de otras especies electroactivas presentes en el fluido biológico.

Una de las principales aplicaciones de este tipo de sensor ha sido la determinación de glucosa en la sangre [65-69].

La figura 4.15 muestra un sensor para glucosa que ya ha sido comercializado.

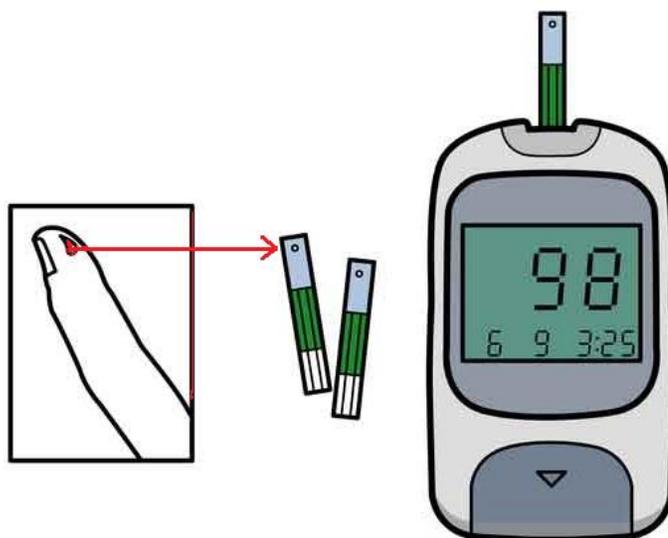


Figura 4.15. Biosensor enzimático para la detección de glucosa en sangre [69]

En este tipo de sensor, el mediador que se utiliza es un derivado del ferroceno. El sistema electroquímico se encuentra en el interior del instrumento, el cual consta además de una pantalla de cristal líquido en la cual se lee la concentración de glucosa.

La fabricación de sensores como el mostrado en la figura 4.15, pero sensible a otras sustancias como colesterol u otro tipo de sustancia cuyos niveles de concentración son también de interés en el análisis clínico, podría abaratar el costo en sí del análisis, así como disminuir el tiempo de este.

La investigación de otros tipos de biosensores, basados en biosustancias (tales como, Lecitinas, receptores hormonales, receptores de fármacos, anticuerpos y ácidos nucleicos) capaces de reconocimiento molecular (biosensor por afinidad) soportados en nanomateriales se está llevando a cabo para la detección de virus y biomoléculas marcadas en el diagnóstico clínico relacionadas a un tipo particular de enfermedad [70,71].

4.3.3.4. Detección y/o cuantificación de composición alimentaria, contaminantes y sustancias patógenas de interés en las industrias de alimentos, agropecuaria y protección ambiental

La necesidad de hacer frente a los problemas analíticos que se presentan actualmente en los sectores, agroalimentario, medioambiental y forense, requiere el uso de técnicas sensibles, sencillas de usar, de bajo coste, rápidas, fiables y portátiles que permitan la detección “in situ” de las especies de interés y, por tanto, que hagan posible la adopción con rapidez de las medidas necesarias para la resolución de problemas.

Esta necesidad ha intensificado en los últimos años el desarrollo de una variedad de sensores y biosensores electroquímicos [72-80].

En conclusión, las aplicaciones de reacciones redox a través de la electroquímica como ciencia ha permitido que se incremente en la actualidad el desarrollo y aplicación de una diversidad de biosensores electroquímicos en diferentes campos, tales como, veterinaria, agricultura, monitorización de procesos industriales y control de contaminación y medio ambiental, debido a que tienen el atractivo de ser de bajo costo, pequeños, sensibles y fáciles de usar.

4.3.4. Titulaciones redox

Las titulaciones redox son métodos analíticos de amplio uso [81-86]. En las titulaciones redox, se titula un agente oxidante con un agente reductor o viceversa.

La elección de los agentes valorantes adecuados para ser empleados en las titulaciones redox no es de ningún modo algo trivial. Cuando se piensa efectuar una valoración dada, el agente valorante debe cumplir ciertos requisitos, tales como:

- El oxidante o reductor ha de ser lo bastante fuerte para que la reacción con el analito sea completa.
- El oxidante o reductor no ha de ser tan enérgico que pueda reaccionar con cualquiera de los componentes de la solución que se valora, excepto con el analito. Debe existir una diferencia de potencial bastante grande entre las reacciones del analito y el agente valorante para que la reacción sea total.

En una valoración redox, el analito debe encontrarse en un único estado de oxidación. Sin embargo, con frecuencia, los pasos que proceden a la valoración (disolución de la muestra y separación de interferencias) convierten al analito en una mezcla de estados de oxidación, para ello se debe tratar la solución con un agente reductor u oxidante auxiliar para convertir al analito en un único estado de oxidación.

La reacción debe ocurrir a una velocidad conveniente. Las reacciones redox son en general lentas, por lo que debe trabajarse en caliente o en presencia de catalizadores para aumentar la velocidad de reacción.

En las titulaciones redox, se suelen utilizar una variedad de agentes oxidantes. La selección de alguno de ellos depende de la fuerza del analito como agente reductor, de la velocidad de reacción entre oxidante y analito, de la estabilidad de las disoluciones del oxidante estándar, del costo y disponibilidad de un indicador satisfactorio.

En la tabla 4.3., se resume las propiedades de cinco de los reactivos oxidantes volumétricos más utilizados.

El agente oxidante, permanganato de potasio mostrado en la tabla 4.3, es uno de los más utilizados en la industria, debido a que es un oxidante muy fuerte y auto-indicador.

Tabla 4.3. Algunos agentes oxidantes utilizados como disoluciones estándar [81]

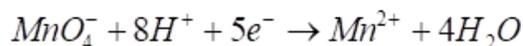
Agente oxidante	Producto de la reducción	Potencial estándar, V	Estandarizados con	Indicador	Estabilidad
KMnO ₄	Mn ²⁺	1,51*	Na ₂ C ₂ O ₄ , Fe, AsO ₃	MnO ₄ ⁻	Moderadamente estable
KBrO ₃	Br ⁻	1,44*	KBrO ₃	α-naftoflavona	Indefinidamente estable
Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	1,44*	Na ₂ C ₂ O ₄ , Fe, AsO ₃ ,	1,10-fenantrolina-hierro(II)	Indefinidamente estable
K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ³⁺	1,33*	K ₂ Cr ₂ O ₇ , Fe	Ácido difenilaminosulfónico	Indefinidamente estable
Yodo, I ₂	I ⁻	0,536*	BaS ₂ O ₃ ·H ₂ O, Na ₂ S ₂ O ₃	almidón	Inestable, requiere estandarización frecuente

* E° en H₂SO₄ M

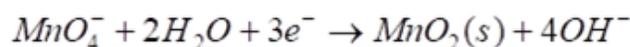
La mayoría de sus aplicaciones se utiliza en disolución ácida dando Mn (II) como producto de su reducción. No obstante, en algunas aplicaciones se utiliza en medio casi neutro o incluso alcalino, dando MnO₂ como producto de reducción. En presencia de F o de P₂O₃, se forman complejos de manganeso (III).

El método de permanganometría se basa en las reacciones de oxidación de reductores por el ión permanganato. La oxidación puede efectuarse tanto en medio ácido como en alcalino (o neutro). Se emplean en valoración de agua oxigenada, nitritos, materia orgánica, hierro (II) y calcio.

La reacción de reducción del permanganato es:



Si la disolución no es suficientemente ácida (pH>4), neutra o débilmente alcalina la reacción que tiene lugar es:



El permanganato es un oxidante muy potente, de un color muy intenso.

Esta última propiedad hace que sea posible utilizarlo como auto indicador. El punto final de la valoración se detecta por una aparición de un tono rosáceo en las disoluciones.

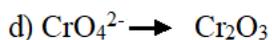
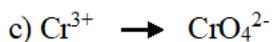
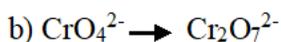
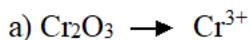
Cuando se emplea yodo como agente oxidante, los métodos de análisis se dividen en:

- Métodos indirectos (yodometría). Por este método los oxidantes son determinados haciéndolos reaccionar con un exceso de iones yoduro y determinándose el yodo liberado con un reductor estándar, como el tiosulfato de sodio (p. ej.: determinación de halógenos, determinación de ozono, determinación de cério (Ce^{4+}), determinación de hierro (Fe^{3+}), etc).
- Métodos directos (yodimetría). Se utiliza una solución estándar de yodo para determinar reductores fuertes, generalmente en medio neutro o ligeramente ácido (p. ej.: determinación de hidrazina, determinación de estaño (Sn^{2+}), determinación de arsenico (As(III)), etc).

Para la detección del punto final, se debe disponer de un método que permita determinar cuándo la reacción entre el analito y el agente valorante se ha completado. Entre estos métodos se tienen los métodos basados en el empleo de indicadores visuales (Auto-indicador, indicador específico e indicador redox propiamente dicho) y los métodos basados en medidas de potencial (valoraciones potenciométricas).

4.4. Ejercicios relacionados con equilibrio redox

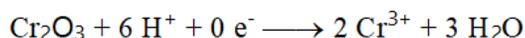
1. ¿Cuál de las siguientes transformaciones es una oxidación?



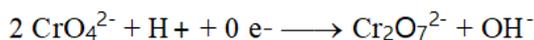
R: Una oxidación es un proceso en el que una sustancia cede electrones.

Por lo tanto:

a) Falso. La siguiente reacción no es de oxidación-reducción ya que no se intercambian electrones:



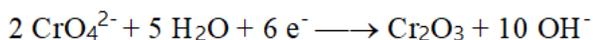
b) Falso. La siguiente reacción no es de oxidación-reducción ya que no se intercambian electrones:



c) Verdadero. La siguiente reacción es de oxidación ya que se ceden electrones:



d) Falso. La siguiente reacción es de reducción ya que se ganan electrones:



La respuesta correcta es la c.

2. Se produce una reacción redox entre los siguientes reactivos

a) H_2SO_4 con $\text{Al}(\text{OH})_3$

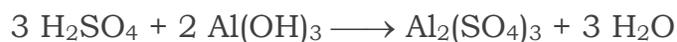
b) HCl con KMnO_4

c) H_3PO_4 con Na_2S

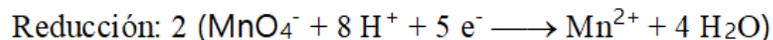
d) HCl con ZnO

e) H_2S con Cu^{2+}

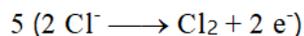
R: a) Falso. Se trata de una reacción ácido-base:



b) Verdadero. En la reacción redox entre HCl (agente reductor) frente a KMnO_4 (agente oxidante) las semirreacciones ajustadas son:



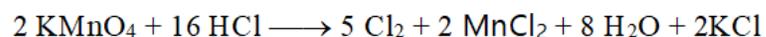
Oxidación:



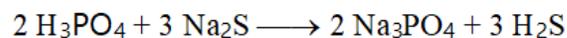
La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (2K^+ y 6Cl^-) la ecuación molecular es:



c) Falso. Se trata de una reacción ácido-base:



d) Falso. Se trata de una reacción ácido-base:

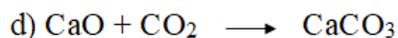
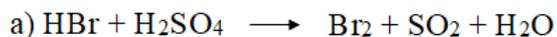


e) Falso. Se trata de una reacción de precipitación:



La respuesta correcta es la b.

3. Puede clasificarse como reacción redox:



R: Una reacción puede clasificarse como redox si las especies que intervienen en ella varían su número de oxidación y, por tanto, intercambian electrones. En la ecuación correspondiente a la reacción:

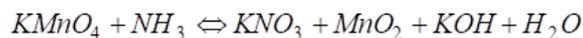


bromo se oxida: pasa de -1 (Br^-) a 0 (Br_2)

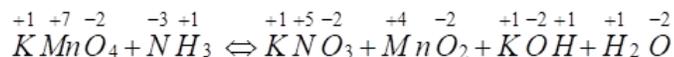
azufre se reduce: pasa de $+6$ (H_2SO_4) a $+4$ (SO_2)

En el resto de las reacciones, ninguna de las especies cambia de número de oxidación. La respuesta correcta es la a.

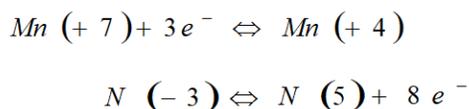
4. Balancear la siguiente reacción redox por el método de cambio en N_{ox} :



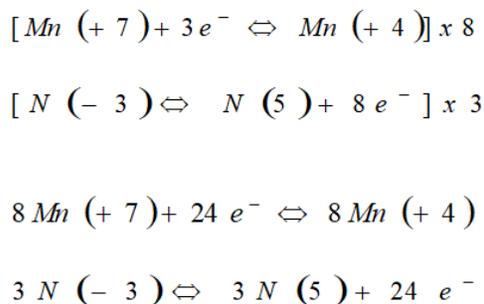
R: a) Se identifica los elementos con su N_{ox} en la reacción redox:



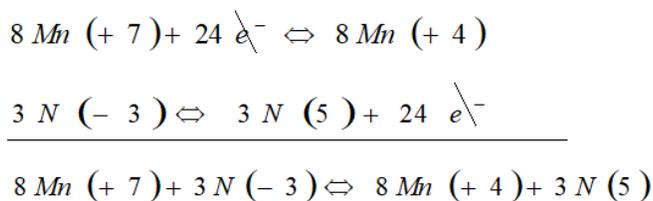
b) Se asocian los cambios de N_{ox} con ganancia pérdida de electrones y se escriben ambas semirreacciones:



c) La semirreacción de reducción se multiplica por 8 y la semirreacción oxidación por 3 de modo que el número de electrones perdidos o donados en la oxidación sean numéricamente igual a los ganados en la reducción:



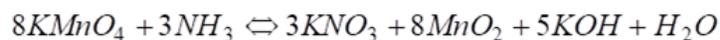
d) Se combinan las dos semirreacciones:



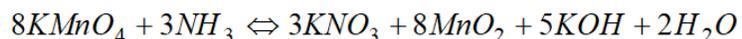
e) Se llevan los coeficientes obtenidos de esta manera a la ecuación molecular original:



f) Se balancean los otros metales que no cambian su N_{ox} :



- g) Los no metales (menos oxígeno, hidrógeno) están balanceados.
- h) Se balancea el hidrógeno y el oxígeno y se obtiene la ecuación redox balanceada:



5. El número de oxidación del átomo de fósforo en el compuesto químico $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ es:
- a) +1
- b) +2
- c) +3

R: Sabiendo que los números de oxidación del Ba, H y O son, respectivamente, +2, +1 y -2, y que en un compuesto la suma de los números de oxidación de los elementos que lo integran es 0 se puede plantear la siguiente ecuación:

$$(+2) + 4(+1) + 2(x) + 4(-2) = 0 \longrightarrow x = +1$$

La respuesta correcta es la a.

6. Señale la afirmación que sea correcta:
- a) Un reductor se reduce oxidando a un oxidante.
- b) Un oxidante se reduce oxidando a un reductor.
- c) Un oxidante reduce a un reductor y él se oxida.

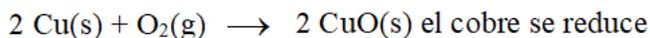
d) Un reductor se oxida oxidando a un oxidante.

R: El oxidante es la especie química que gana electrones y se reduce, a la vez que oxida al reductor. Mientras que el reductor es la especie química que cede electrones y se oxida, a la vez que reduce al oxidante. Por lo tanto, la respuesta correcta es la b.

7. Respecto a los procesos de oxidación-reducción, ¿qué afirmación es correcta?

a) La reducción del yodato a yodo molecular, en medio ácido, implica la transferencia de 10 electrones.

b) En la reacción:

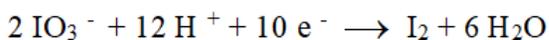


c) Un elemento se reduce cuando al cambiar su número de oxidación lo hace de menos a más positivo.

d) Un elemento se oxida cuando al cambiar su número de oxidación lo hace de menos a más negativo.

e) El ion dicromato se considera un agente reductor en medio ácido.

R: a) Verdadero. La semirreacción de reducción es:



b) Falso. La semirreacción correspondiente al cobre es:

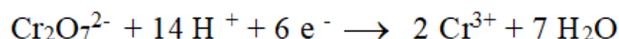


El cobre cede electrones y se oxida.

c) Falso. La reducción es un proceso en el que una sustancia capta electrones lo que provoca que su número de oxidación disminuya.

d) Falso. La oxidación es un proceso en el que una sustancia cede electrones lo que provoca que su número de oxidación aumente.

e) Falso. El dicromato en medio ácido se transforma en Cr^{3+} y la semirreacción correspondiente es:



El dicromato capta electrones, por tanto, es el agente oxidante, la especie que se reduce.

La respuesta correcta es la a.

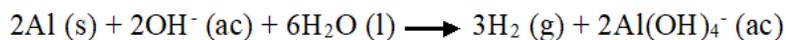
8. Para la reacción redox indicada, diga cuales de los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:



- a) Los iones Ag^+ actúan como reductores.
- b) Los iones F^- actúan como oxidantes.
- c) El $\text{Fe} (\text{s})$ es el agente reductor.
- d) Los iones Ag^+ se oxidan.
- e) Los iones Fe^{2+} son los oxidantes conjugados del $\text{Fe} (\text{s})$.
- f) La $\text{Ag} (\text{s})$ es el reductor conjugado de los iones Ag^+ .

R: a) F; b) F; c) V; d) F; e) V; f) F.

9. En la siguiente reacción:



¿Cuál es el agente reductor?

- a) H₂O
- b) OH⁻
- c) H₂
- d) Al
- e) Al(OH)₄⁻

R: El agente reductor es la sustancia que se oxida, es decir que cede electrones. En esta reacción el aluminio:



10. ¿Cuál de las siguientes especies químicas actúa solamente como agente reductor?

a) H₂, b) S, c) Na⁺, d) F₂. Razone su respuesta.

R: a) Falso. H₂ puede oxidarse a H⁺, o bien reducirse a H⁻.

b) Falso. S puede oxidarse a S⁴⁺ o S⁶⁺, o bien reducirse a S²⁻.

d) Falso. F₂ es el agente oxidante más fuerte que existe y sólo puede reducirse a F⁻.

c) Verdadero. De todas las especies propuestas la única que puede actuar sólo como agente reductor es el Na ya que sólo puede oxidarse a Na⁺.

11. ¿Cuál de las siguientes semirreacciones puede tener lugar en el ánodo de una celda electroquímica?

R: Ver la teoría desarrollada en el texto

12. En una celda galvánica, el tipo de iones atraído hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente y el signo del ánodo y el cátodo, respectivamente, son:

- a) Cationes, aniones; +, -
- b) Cationes, aniones; -, +
- c) Aniones, cationes; -, +
- d) Aniones, cationes; +, -
- e) Coinciden con los de una célula electrolítica

R: En una célula galvánica las reacciones que tienen lugar en los electrodos son:

Ánodo (-) se dirigen a él los aniones y sufren oxidación.

Cátodo (+) se dirigen a él los cationes y sufren reducción.

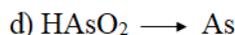
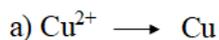
La respuesta correcta es la c.

13. Usando los datos de potenciales de reducción, indica cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas y cuáles falsas.

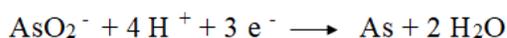
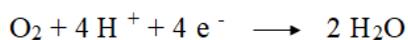
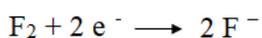
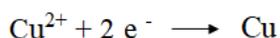
- a) El Fe (s) se oxida a Fe^{+2} al tratarlo con ácido clorhídrico 1 M.
- b) El Cu(s) se oxida a Cu^{+2} tratarlo con ácido clorhídrico 1 M.
- c) El Cu(s) se oxida a Cu^{+2} al tratarlo con ácido nítrico 1 M

R: a) V; b) F; c) V.

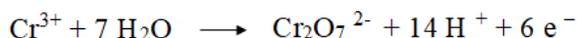
14. ¿Cuál de las siguientes semirreacciones puede tener lugar en el ánodo de una celda electroquímica?



R: En los casos propuestos en a), b), c) y d) se trata de semirreacciones de reducción, que tienen lugar en el cátodo y en las que las especies ganan electrones y se reducen:



La única semirreacción de oxidación, que se produce en el ánodo, y en la que la especie cede electrones y se oxida es:



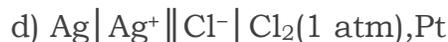
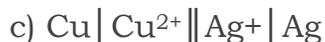
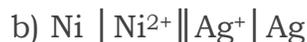
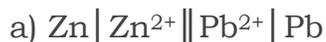
La respuesta correcta es la e.

15. a) Dados los siguientes potenciales de reducción estándar en voltios, el agente reductor más fuerte es:

E°	(Al ³⁺ /Al)	(Cu ²⁺ /Cu)	(Zn ²⁺ /Zn)	(Fe ³⁺ /Fe ²⁺)	(Cu ²⁺ /Cu ⁺)
V	-1,67	0,34	-0,76	0,77	0,15

- b) Para cada una de las siguientes pilas indica cuál es el polo positivo y cuál es el negativo, la reacción que tiene lugar en la pila (suponiendo concentración

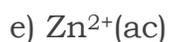
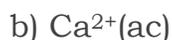
1 M para todos los iones) y el valor de la diferencia de potencial o fuerza electromotriz estándar (E°).



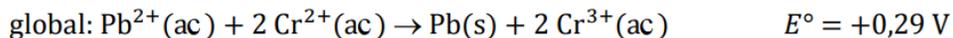
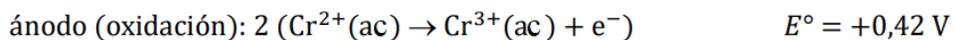
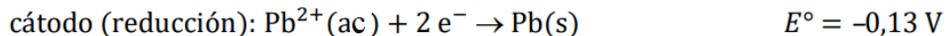
R: Razone su respuesta de acuerdo con la teoría desarrollada en el texto y la tabla de potenciales de reducción que dio.

16. ¿Cuál de los siguientes iones será reducido por el ion $\text{Cr}^{2+}(\text{ac})$ en condiciones estándar?

Potenciales normales de electrodo:



R: Como el potencial normal de electrodo del par $\text{Cr}^{3+} | \text{Cr}^{2+}$ es $E^\circ = -0,42 \text{ V}$, el único ion que puede ser reducido por el Cr^{2+} es aquel que tenga un potencial de electrodo mayor. De los iones propuestos, Pb²⁺ es el que cumple dicha condición, $E^\circ = -0,13 \text{ V}$. Las semirreacciones correspondientes son:



Como se observa, $E^{\circ} > 0$, y sabiendo que la expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la celda, E° , es:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

Como $\Delta G^{\circ} < 0$, se trata de un proceso espontáneo.

La respuesta correcta es la a.

17. Para la siguiente celda electroquímica:



Si los potenciales normales de electrodo del Al^{3+} y del Fe^{2+} son respectivamente, $-1,676 \text{ V}$ y $-0,440 \text{ V}$, el potencial de la celda es:

a) $-1,25 \text{ V}$

b) $1,25 \text{ V}$

c) $2,12 \text{ V}$

d) $-1,24 \text{ V}$

e) $1,24 \text{ V}$

R: Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La reacción global es:



El potencial normal de la célula se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = (-0,440) - (-1,676) = 1,236 \text{ V}$$

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las condiciones estándar (disoluciones 1 M), para calcular el potencial de la celda es preciso aplicar la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{0,0592}{n} \cdot \log Q$$

Aplicando esta ecuación a la reacción:

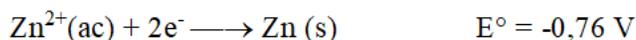
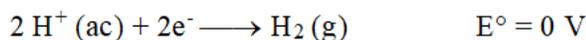
$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^3}$$

Sustituyendo:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{6} \cdot \log \frac{[0,18]^2}{[0,85]^3} = 1,248 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la b.

18. Dados los semisistemas:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

a) $\text{H}^+ (\text{ac}) [1 \text{ M}]$ reduce al $\text{Zn}^{2+} (\text{ac}) [1 \text{ M}]$.

b) Zn^{2+} (ac) [1 M] reduce al H^+ (ac) [1 M].

c) H^+ (ac) [1 M] oxida al Zn (s).

d) H_2 (g) oxida al Zn (s).

e) No hay reacción entre H^+ (ac) y Zn (s).

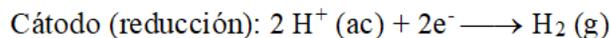
R: Para que ambos semisistemas den una reacción espontánea es preciso que el potencial normal de la celda sea, $E^\circ > 0$.

Como $\Delta G^\circ = -nFE^\circ < 0$, si $E^\circ > 0$, entonces se trata de un proceso espontáneo.

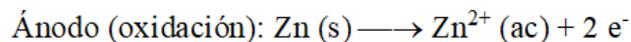
$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = (0 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = 0,76 \text{ V}$$

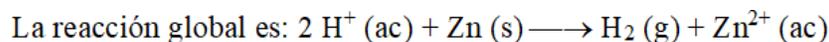
Las semirreacciones que tienen lugar son:



H^+ (ac) es el oxidante, la especie que se reduce.



Zn (s) es el reductor, la especie que se oxida.



La respuesta correcta es la c.

19. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar en una celda galvánica en condiciones estándar, es cierta?
- ΔG° y E° son positivos y K_{eq} es mayor que 1.
 - ΔG° es negativo, E° positivo y K_{eq} es mayor que 1.
 - ΔG° es positivo, E° negativo y K_{eq} es menor que 1.

d) ΔG° y E° son negativos y K_{eq} es mayor que 1.

e) ΔG° y E° son negativos y K_{eq} es menor que 1.

R: Una celda galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción de oxidación-reducción espontánea. Si la reacción es espontánea se cumple la condición de que la variación de energía libre de Gibbs es negativa, $\Delta G^\circ < 0$.

La relación existente entre la energía libre de Gibbs y la fuerza electromotriz de la celda y la constante de equilibrio del proceso viene dada por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

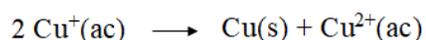
Si $\Delta G^\circ < 0$, entonces se cumplen las condiciones:

$$E^\circ > 0$$

$$K_{eq} = \exp(-\Delta G^\circ/RT) > 1$$

La respuesta correcta es la b.

20. Para la siguiente reacción:



el potencial estándar a 25 °C es +0,190 V.

Sabiendo que $F = 96.485 \text{ C}$, el valor de ΔG° es:

a) -95,00 kJ

b) -18,33 kJ

c) +37,23 kJ

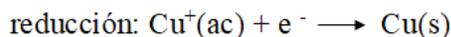
d) +18,33 kJ

e) -37,23 kJ

R: La expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la celda, E° , es:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

siendo n el número de electrones intercambiados en la reacción. Las semirreacciones que tienen lugar son:



El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = - (1) \cdot (96.485 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (0,190 \text{ V}) \cdot 1 \text{ kJ} / 10^3 \text{ J} = -18,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la b.

21. En una tabla de potenciales normales de electrodo a 25 °C, se han encontrado los valores para los pares $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+$ y $\text{Cu}^+|\text{Cu}$, que son +0,16 V y +0,52 V, respectivamente. El potencial correspondiente al par $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ es:

a) +0,36 V

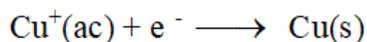
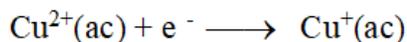
b) -0,68 V

c) +0,68 V

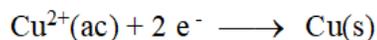
d) +0,34 V

e) -0,34 V

R: A partir de los datos propuestos se pueden escribir las siguientes semirreacciones:



La reacción global es:



La energía de Gibbs de la reacción global se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = \Delta G_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}}^{\circ} + \Delta G_{\text{Cu}^{+}|\text{Cu}}^{\circ}$$

La expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, ΔG° , con el potencial de la celda, E° , es:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

Sustituyendo:

$$(-2F \cdot E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ}) = (-F \cdot E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}}^{\circ}) + (-F \cdot E_{\text{Cu}^{+}|\text{Cu}}^{\circ})$$

Simplificando y sustituyendo los valores de potenciales de reducción se obtiene:

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = \frac{(-E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}}^{\circ}) + (-E_{\text{Cu}^{+}|\text{Cu}}^{\circ})}{2} = +0,34 \text{ V}$$

La respuesta correcta es la d.

22. Para la siguiente celda galvánica:



Si la fuerza electromotriz, $E = + 0,417 \text{ V}$, la constante del producto de

solubilidad del AgI es:

a) $K_{ps} = 2 \cdot 10^{17}$

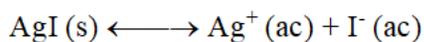
b) $K_{ps} = 8,3 \cdot 10^{-7}$

c) $K_{ps} = 8,3 \cdot 10^{-11}$

d) $K_{ps} = 8,3 \cdot 10^{-17}$

e) $K_{ps} = 8,3 \cdot 10^{-21}$

R: El equilibrio de solubilidad de AgI es:



El producto de solubilidad, K_{PS} , del AgI es:

$$K_{PS} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$$

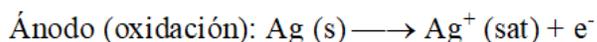
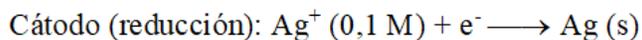
Los valores $[\text{Ag}^+]$ y $[\text{I}^-]$ son los correspondientes a los de la disolución saturada de AgI (sat):

$$K_{PS} = [\text{Ag}^+_{(\text{sat})}] \cdot [\text{I}^-_{(\text{sat})}]$$

que pueden calcularse a partir de la fuerza electromotriz, E , de la celda propuesta:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} - E_{\text{AgI} / \text{Ag}}$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:



Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las condiciones estándar (disoluciones 1 M), para calcular el potencial de la celda es preciso aplicar la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{reducida}]}{[\text{oxidada}]}$$

Sustituyendo:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{[\text{Ag}]}{[\text{Ag}^+]}$$

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Ag}_{(\text{sat})}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{[\text{Ag}]}{[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+]}$$

El potencial de la celda es:

$$E_{\text{celda}} = \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{[\text{Ag}]}{[\text{Ag}^+]} \right) - \left(E_{\text{Ag}_{(\text{sat})}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{[\text{Ag}]}{[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+]} \right)$$

$$E_{\text{celda}} = \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Ag}_{(\text{sat})}^+/\text{Ag}}^{\circ} \right) - \frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

Como la celda esta conformada con electrodos idénticos, $E^{\circ}_{\text{celda}} = 0$ y la expresión anterior se simplifica:

$$E_{\text{celda}} = -\frac{0,0592}{1} \cdot \log \frac{[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

Sustituyendo:

$$0,417 = -0,0592 \cdot \log \frac{[0,1]}{[\text{Ag}_{(\text{sat})}^+]} \rightarrow [\text{Ag}_{(\text{sat})}^+] = 9,04 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de K_{PS} :

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}_{(\text{sat})}^+][\text{I}_{(\text{sat})}^-] = (9,04 \cdot 10^{-9})^2 = 8,2 \cdot 10^{-17}$$

Por lo tanto, la respuesta correcta es la d.

23. Los productos de la electrólisis de MgCl_2 fundido son:

- a) $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$
- b) $\text{Mg}(\text{l})$ y $\text{OH}^-(\text{ac})$
- c) $\text{Mg}(\text{l})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$
- d) $\text{Mg}(\text{l})$ y $\text{O}_2(\text{g})$
- e) $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$

Razone su respuesta.

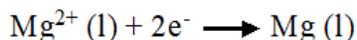
R: El cloruro de magnesio fundido se encuentra en forma iónica de acuerdo con la ecuación:



El ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de oxidación y teniendo en cuenta que la única especie que puede oxidarse es el $\text{Cl}^- (\text{l})$ a $\text{Cl}_2 (\text{g})$, la ecuación química correspondiente a dicho proceso es:



El cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de reducción y teniendo en cuenta que la única especie que puede reducirse es el $\text{Mg}^{2+} (\text{l})$ a $\text{Mg} (\text{l})$, la ecuación química correspondiente a dicho proceso es:



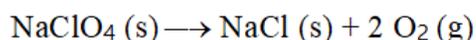
La respuesta correcta es la c.

24. Para convertir ClO_4^- en Cl^- se necesita:

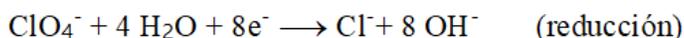
- a) Temperatura alta.

- b) Una base fuerte.
- c) Un ácido fuerte.
- d) Un agente reductor.
- e) Un agente oxidante.

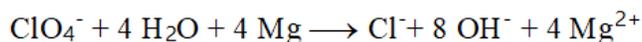
R: a) Verdadero. Si el perclorato de sodio se calienta fuertemente se reduce a cloruro de potasio con desprendimiento de oxígeno:



d) Verdadero. Otra posibilidad es hacer reaccionar el perclorato frente a un agente reductor como podría ser el Mg:



La ecuación global es:



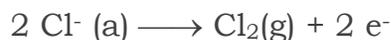
Las respuestas correctas son a y d.

25. ¿Cuántos moles de Cl_2 (g) se producen por electrólisis de una disolución acuosa concentrada de NaCl, si se utiliza una corriente de 2,00 A de intensidad durante 8,0 horas?

R: El cloruro de sodio en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación: $\text{NaCl} (\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}^- (\text{ac}) + \text{Na}^+ (\text{ac})$

La ecuación química correspondiente a la oxidación del Cl^- a Cl_2 en el ánodo

es:



La cantidad de corriente que pasa por la celda electrolítica es:

$$2,00 \text{ A} \cdot 8,0 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ F}}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ F}} = 0,597 \text{ mol e}^-$$

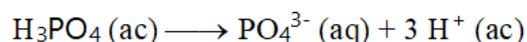
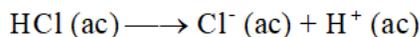
Relacionando moles de electrones y de Cl_2 :

$$0,597 \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} = 0,298 \text{ Cl}_2$$

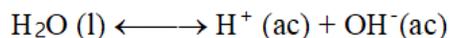
26. Se hace pasar durante 20 minutos una corriente continua de 15 A de intensidad por tres celdas de electrólisis que contienen cada una, una disolución acuosa de HCl, H_2SO_4 y H_3PO_4 , respectivamente. Diga razonadamente cuál de las siguientes respuestas es la correcta:

- Se obtendrá mayor volumen de hidrógeno en la celda que contiene H_3PO_4 .
- Se obtendrá mayor volumen de hidrógeno en la celda que contiene HCl.
- Se obtendrá el mismo volumen de hidrógeno en las tres celdas.
- En una de las celdas se desprenderá cloro en el cátodo.
- En una de las celdas se obtiene SO_2 en el cátodo.

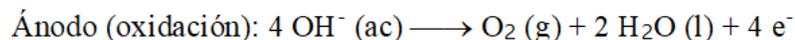
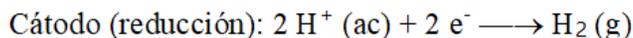
R: Los ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfórico en disolución acuosa se encuentran disociados de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



además, la presencia de ácido favorece la ionización del agua:



En las tres celdas se produce las mismas semirreacciones independientemente de la cantidad de hidrógeno que lleva cada ácido:



El ion H^+ se reduce más fácilmente que el resto de los iones ya que tiene un potencial normal de electrodo menor. La respuesta correcta es la c.

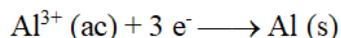
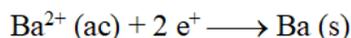
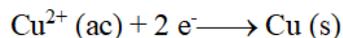
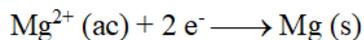
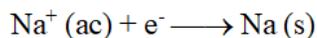
27. En la obtención de metales mediante procesos electrolíticos, ¿cuál de los siguientes metales supone mayor consumo de electricidad por tonelada de metal a partir de sus sales?
- a) Na
 - b) Mg
 - c) Cu
 - d) Ba
 - e) Al

R: La ecuación general que permite calcular la cantidad de carga eléctrica necesaria para depositar 1 t de cualquier metal es:

$$1 \text{ t metal} \cdot \frac{10^6 \text{ g metal}}{1 \text{ t metal}} \cdot \frac{1 \text{ mol metal}}{\text{Mg metal}} \cdot \frac{n \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol metal}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = \frac{9,65 \cdot 10^{10} \text{ nC}}{\text{M}}$$

siendo: M = masa molar del metal y n = número de electrones necesarios para la reducción del metal. Las semirreacciones correspondientes a las

reducciones de los metales dados son:

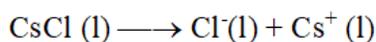


Como se observa, para depositar un mol de Al se necesitan 3 moles de electrones, si además se tiene en cuenta que la masa molar del Al es muy baja, este elemento es el que precisa mayor cantidad de carga eléctrica para depositar 1 t de este. La respuesta correcta es la e.

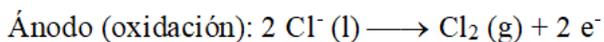
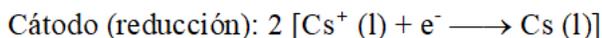
28. El cesio metálico puede obtenerse:

- a) Por electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de cesio.
- b) Por electrólisis de una disolución acuosa de hidróxido de cesio.
- c) Por electrólisis de cloruro de cesio fundido.
- d) Por reducción de carbonato de cesio con ácido sulfúrico.
- e) Por reducción de una disolución acuosa de cloruro de cesio mediante litio metálico.

R: El cloruro de cesio fundido, CsCl (l), se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



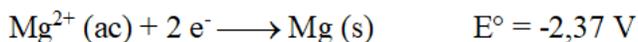
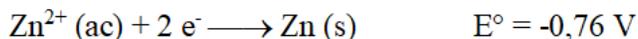
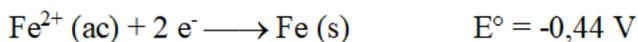
Si se realiza una electrólisis, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La respuesta correcta es la c.

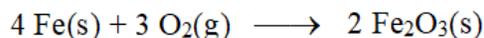
29. En el proceso de galvanizado, el hierro se recubre con cinc. Esta protección química es más semejante a la proporcionada por:
- a) Un objeto de hierro recubierto con plata.
 - b) Un bote de hierro recubierto con estaño.
 - c) Una tubería de cobre cubierta con pintura de tipo polimérico.
 - d) Conexión de tuberías de cobre utilizando soldadura de plomo.
 - e) Una barra de magnesio conectada a una tubería de hierro.

R: Si se conecta la tubería de hierro a una barra de magnesio se protege al hierro de la corrosión ya que el magnesio, al igual que el cinc, es un metal muy reductor (tiene un potencial normal de electrodo muy bajo) que se oxida más fácilmente que el hierro. De acuerdo con la tabla de potenciales de reducción presentada en este capítulo, se tiene que:



La respuesta correcta es la e.

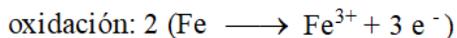
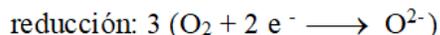
30. La siguiente ecuación química describe un proceso de oxidación del hierro:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es incorrecta?

- a) El hierro metálico es un agente reductor.
- b) El Fe^{3+} es un agente oxidante.
- c) El hierro metálico se reduce a Fe^{3+} .
- d) El O^{2-} es un agente reductor.

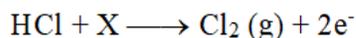
R: Las semirreacciones correspondientes al proceso de oxidación del hierro son:



- a) Verdadero. Fe(s) cede electrones y se oxida, es un agente reductor.
- b) Verdadero. Fe^{3+} capta electrones y se reduce, es un agente oxidante.
- c) Falso. Fe(s) cede electrones y se oxida a Fe^{3+} .
- d) Verdadero. O^{2-} solo puede ceder electrones y oxidarse, es un agente reductor.

La respuesta incorrecta es la c.

31. El cloro se obtiene en el laboratorio por oxidación del ácido clorhídrico según la siguiente reacción:

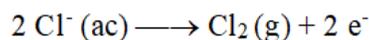


¿Cuál de las siguientes sustancias se utiliza como reactivo X para oxidar al

ácido clorhídrico?

- a) Manganeso metal
- b) Óxido de manganeso
- c) Hidruro de manganeso
- d) Dióxido de manganeso

R: La semirreacción correspondiente a la oxidación del Cl^- es:



El elemento X debe actuar como oxidante por lo que debe reducirse, es decir, bajar su número de oxidación. En el compuesto XCl_2 el elemento X tiene el número de oxidación:

$$2(-1) + x = 0 \longrightarrow x = 2$$

por tanto, el número de oxidación del elemento X en la especie elegida deber ser mayor que 2.

La especie apropiada para la oxidación es el dióxido de manganeso MnO_2 en la que el número de oxidación del manganeso es:

$$2(-2) + x = 0 \longrightarrow x = 4$$

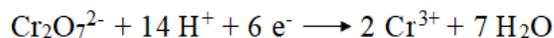
La respuesta correcta es la d.

32. Cuando el anión dicromato actúa como oxidante en medio ácido, el cromo (VI) se reduce a cromo (III). La masa equivalente del dicromato de potasio en este tipo de reacciones es:
- a) La mitad de la masa molecular.
 - b) La tercera parte de la masa molecular.

c) La quinta parte de la masa molecular.

d) La sexta parte de la masa molecular.

R: La semirreacción correspondiente a la reducción del dicromato es:



Relacionando moles de dicromato con moles de electrones (faradays) se obtiene la masa equivalente del dicromato como oxidante:

$$\frac{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{M \text{ g Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{M}{6} \text{ g}$$

La respuesta correcta es la d.

33. Si el número de moles de electrones, así como el de todas las especies químicas que intervienen en la reacción de una pila se multiplica por dos:

a) El potencial de la pila se duplica.

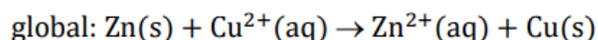
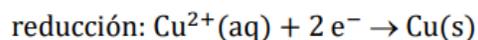
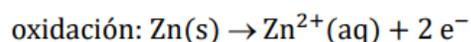
b) El potencial se reduce a la mitad.

c) El potencial no varía.

d) El potencial se eleva al cuadrado.

e) La intensidad de la corriente eléctrica permanece constante.

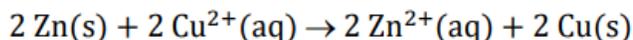
R: Por ejemplo, dadas las semirreacciones:



Aplicando la ecuación de Nernst, se tiene:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Si se multiplica la ecuación química por 2 se tiene:



Aplicando la ecuación de Nernst:

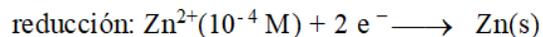
$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{4} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^2} = E^\circ - \frac{0,0592}{4} \cdot 2 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Se observa que el potencial de la celda permanece constante, la respuesta correcta es la c.

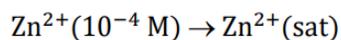
34. En unas prácticas de Química se monta la siguiente celda electroquímica: una semicelda contiene una disolución saturada de hidróxido de zinc ($K_s = 1,2 \cdot 10^{-17}$) en contacto con un electrodo zinc, y la otra semicelda contiene una disolución de 10^{-4} M de sulfato de zinc en contacto con otro electrodo de zinc. Ambos compartimentos se ponen en contacto con un puente salino adecuado y se mide el potencial de la pila. ¿En qué dirección fluirán los electrones?
- Desde el ánodo de $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{sat})$ hasta el cátodo $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M}) | \text{Zn}$.
 - Desde el cátodo $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M}) | \text{Zn}$ hasta el ánodo de $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{sat})$.
 - Desde el ánodo $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M}) | \text{Zn}$ hasta el cátodo de $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{sat})$.
 - Desde el cátodo de $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{sat})$ hasta el ánodo $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M}) | \text{Zn}$.

R: La celda propuesta está formada por dos electrodos idénticos, pero con diferente concentración iónica y se denomina celda de concentración. El proceso espontáneo en una celda de concentración siempre tiene lugar en el sentido de dilución de la disolución más concentrada, mientras que la

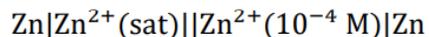
disolución diluida se hace más concentrada. Por tanto, el electrodo $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(\text{sat})$ actúa como ánodo y el $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M})|\text{Zn}$ es el cátodo. Las semirreacciones que tienen lugar son:



La reacción global es:



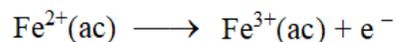
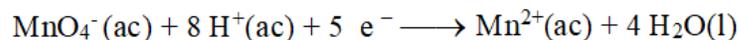
La notación de la celda es:



En esta celda, los electrones fluyen de forma espontánea desde el ánodo $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(\text{sat})$ hasta el cátodo $\text{Zn}^{2+}(10^{-4} \text{ M})|\text{Zn}$.

La respuesta correcta es la a.

35. Sabiendo que:



¿Cuál será el mínimo volumen (cm^3) que se necesitará, de una disolución acidificada de tetraoxidomanganato de potasio 0,0020 M, para oxidar completamente 0,139 g de un compuesto de hierro (II) cuya masa molecular relativa es 278?

a) 5

b) 25

- c) 50
- d) 100
- e) 500

Igualando el número de electrones intercambiados se obtiene la ecuación química ajustada del proceso:



La cantidad de Fe^{2+} que reacciona es:

$$0,139 \text{ g sal} \cdot (10^3 \text{ mg sal} / 1 \text{ g sal}) \cdot (1 \text{ mmol sal} / 278 \text{ mg sal}) \cdot (1 \text{ mmol Fe}^{2+} / 1 \text{ mmol sal}) = 0,500 \text{ mmol Fe}^{2+}$$

Relacionando Fe^{2+} con disolución de MnO_4^- :

$$0,500 \text{ mmol Fe}^{2+} \cdot (1 \text{ mmol MnO}_4^- / 5 \text{ mmol Fe}^{2+}) \cdot (1 \text{ cm}^3 \text{ MnO}_4^- 0,0020 \text{ M} / 0,0020 \text{ mmol MnO}_4^-) = 50 \text{ cm}^3 \text{ MnO}_4^- 0,002 \text{ M.}$$

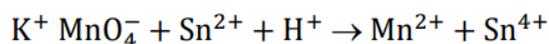
La respuesta correcta es la c.

36. A un laboratorio de análisis llega una muestra proveniente de un río cercano a una planta industrial. Se sospecha que los niveles de catión Sn(II) pueden ser superiores a los marcados por la ley. Por ello, una alícuota de 10,0 mL de muestra se valora, en medio ácido, frente a una disolución de permanganato de potasio de concentración 0,250 M, de la que se gastan 14,00 mL en la valoración. ¿Cuál es la concentración de Sn(II) en la muestra del río?
- a) 0,140 M
 - b) 0,875 M
 - c) 0,635 M

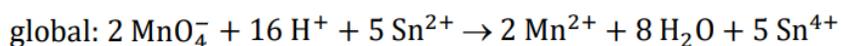
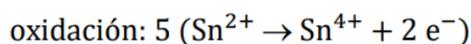
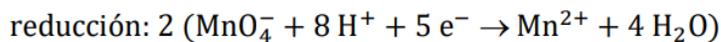
d) 0,320 M

(Datos. $E^\circ (\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ V}$; $E^\circ (\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$)

R: La ecuación iónica a ajustar es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



Relacionando MnO_4^- con Sn^{2+} :

$$14,00 \text{ mL MnO}_4^- 0,250 \text{ M} \cdot \frac{0,250 \text{ mmol MnO}_4^-}{1 \text{ mL MnO}_4^- 0,250 \text{ M}} \cdot \frac{5 \text{ mmol Sn}^{2+}}{2 \text{ mmol MnO}_4^-} = 8,75 \text{ mmol Sn}^{2+}$$

La concentración de la disolución de Sn^{2+} es:

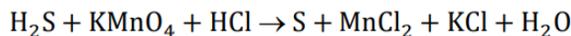
$$\frac{8,75 \text{ mmol Sn}^{2+}}{10,0 \text{ mL disolución}} = 0,875 \text{ M}$$

La respuesta correcta es la b.

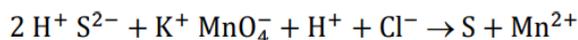
37. El sulfuro de hidrógeno reacciona con permanganato de potasio en medio ácido para dar azufre dicloruro de manganeso, además de cloruro de potasio y agua. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es falsa:

- a) En el proceso de reducción se forma agua.
- b) La oxidación produce azufre.
- c) El permanganato de potasio es el agente reductor.
- d) El S^{2-} es el agente reductor.

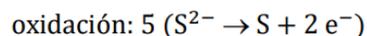
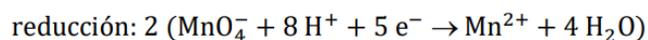
R: La reacción redox propuesta es:



La ecuación iónica es:



Las semirreacciones son:



El MnO_4^- es el agente oxidante y el S^{2-} es el agente reductor.

La respuesta correcta es la d.

38. Cuando se introduce una placa de cobre metálico en una disolución de ion Hg(I) la placa metálica se ennegrece. Si se tienen en cuenta los datos siguientes:

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}) = +0,80 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}_2^{2+}) = +0,91 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O} | \text{H}_2) = -0,83 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2 | \text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$$

el fenómeno se debe a que:

- El cobre reduce al ion Hg(I) a su forma elemental, y esta se deposita sobre la placa.
- El agua oxida al cobre y forma óxido de cobre(II) sobre la placa.

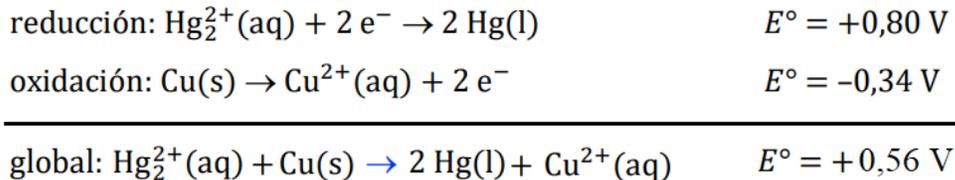
- c) El agua oxida al ion Hg(I) y este impregna la superficie de la placa.
 d) El agua reduce al ion Hg(I) sobre la placa, pero el cobre metálico permanece inalterado.
 e) El agua reduce al ion Hg(I) y oxida al cobre de la placa.

R: Para que la reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la pila, E° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

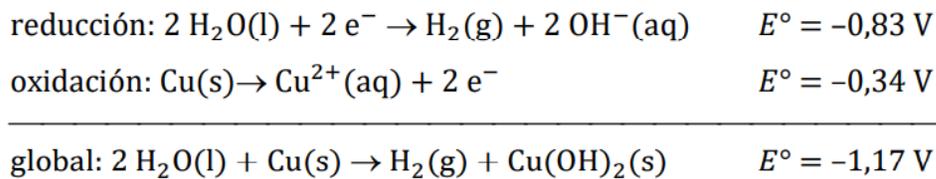
se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$.

a) Verdadero. Si la placa se ennegrece es que se forma mercurio que queda amalgamado con el cobre de la placa. Las semirreacciones son:



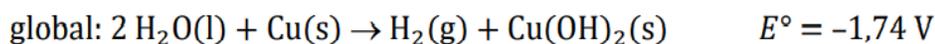
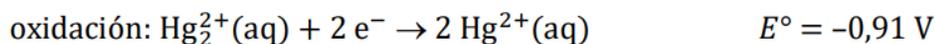
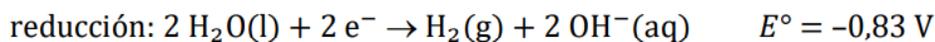
Como se cumple que $E^\circ > 0$, la reacción es espontánea.

b) Falso. Si el agua oxida al cobre. Las semirreacciones son:



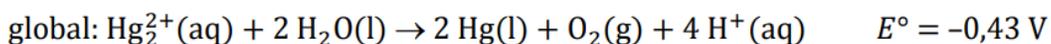
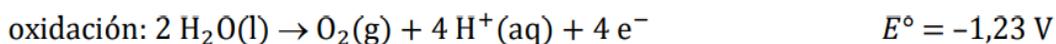
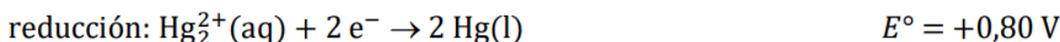
Como se cumple que $E^\circ < 0$, la reacción no es espontánea.

c) Falso. Si el agua oxida al Hg(I) se forma Hg(II) que queda en disolución y la placa no se ennegrece. Las semirreacciones son:



Como se cumple que $E^\circ < 0$, la reacción no es espontánea.

d) Si el agua reduce al Hg(I) se forma mercurio que queda amalgamado con el cobre. Las semirreacciones son:



Como se cumple que $E^\circ > 0$, la reacción no es espontánea.

e) Falso. Se trata de una propuesta absurda, el agua no actúa como oxidante y reductor de forma simultánea.

La respuesta correcta es la a.

39. ¿Cuál de las siguiente afirmaciones es la correcta para una pila galvánica:

a) El ánodo atrae los aniones para neutralizar la carga en los compartimentos de la pila.

b) El ánodo atrae los cationes, dado que se le asigna el símbolo negativo.

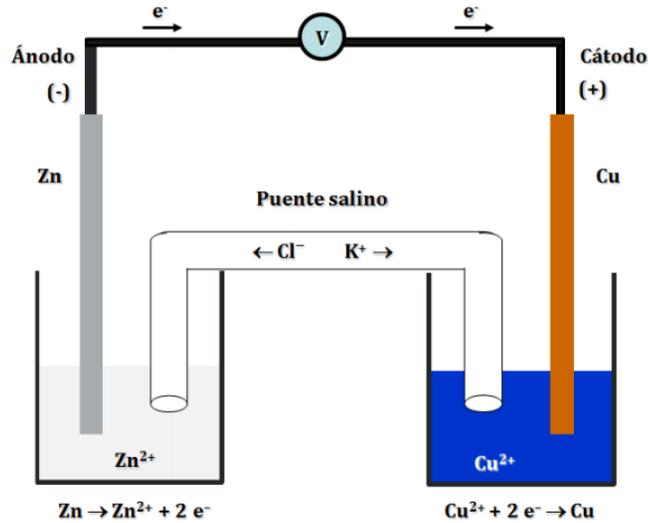
c) Al cátodo se le asigna el símbolo negativo.

d) Los iones que se encuentran en el puente salino se mantienen inmóviles.

e) Los aniones migran desde el ánodo al cátodo.

R: Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción

espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre ΔG° y el potencial de la celda, E° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E^\circ > 0$ (ver figura).



La imagen muestra un esquema de este tipo de pilas, en la misma se observa que el par (electrodo) que presenta mayor potencial es el cátodo o polo positivo que se comporta como y oxidante; y el de menor potencial es el ánodo o polo negativo que se comporta como y reductor.

Como se puede observar, los cationes se dirigen, de forma espontánea, hacia el ánodo; mientras que, los aniones se van hacia el cátodo. Respecto de los iones del puente salino, siguen el mismo camino que los iones de las semipilas.

La respuesta correcta es la b.

40. Se quiere platear una cuchara de 20 cm² de área, hasta un espesor de 10⁻⁴ m, con una disolución de Ag(CN)₂⁻, pasando una corriente de 0,02 A. ¿Cuánto tiempo se tardaría?

a) 1,232 min; b) 2,5 días; c) 26,1 h; d) 9391,5 s; e) 52,1 h

(Datos. Densidad (Ag) = 10,5 g/cm³; F = 96485 C·mol⁻¹).

R: La semirreacción de reducción que tiene lugar en el cátodo es:



Los moles de plata necesarios para platear la cucharilla son:

$$(20 \text{ cm} \cdot 10^{-4} \text{ m}) \cdot \frac{10^2 \text{ m}}{1 \text{ m}} \cdot \frac{10,5 \text{ g Ag}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} = 0,0195 \text{ mol Ag}$$

Relacionando los moles de Ag y de electrones:

$$0,0195 \text{ mol Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 1878 \text{ C}$$

El tiempo necesario para que pase esa cantidad de corriente por la celda electrolítica es:

$$Q = i \cdot t \rightarrow t = \frac{Q}{i} = \frac{1878 \text{ C}}{0,02 \text{ A}} = 93900 \text{ s} \rightarrow t = \frac{93900 \text{ s}}{3600 \text{ s}} \cdot \text{h} = 26,08 \text{ h}$$

La respuesta correcta es la c.

Bibliografía

1. Atkins P, Jones L. Principios de Química: los caminos del descubrimiento. 3ra ed. Buenos Aires: Médica Panamericana; 2006.
2. Waage P, Guldberg CM. (translated by Abrash, H.I.). Studies concerning affinity. Journal of Chemical Education. 1986; 63:1044-1047.
3. Vant Hoff, JH. Etudes de Dynamique Chimique. Müller, Amsterdam, 1884.
- 4a. <https://www.monografias.com/trabajos73/equilibrio-quimico/equilibrio-quimico>.
- 4b. Le Chatelier HL. Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Annales des Mines. 1888; 13:157-382.
- 5a. Arrhenius S. Hechos. NobelPrize.org. Nobel Media AB. Mar. 9 de junio de 2020. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1903/arrhenius/facts/>.
- 5b. Menolasina, SJ. Fisicoquímica en el campo farmacéutico y del bioanálisis. Venezuela: Consejo de Publicaciones ULA; 2005 ISBN 980-11-0893-2.
6. Brönsted JN. Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas (en inglés). 2010; 42(8):718-728. doi:10.1002/recl.19230420815.
7. Lowry TM. The uniqueness of hydrogen». Journal of the Society of Chemical Industry. 1923; 42 (3):43-47. doi:10.1002/jctb.5000420302.
8. Lewis, GN. Valence and the Structure of Atoms and Molecules. New York, New York, U.S.A.: Chemical Catalog Company. 1923; p. 142.
- 9a. Menolasina S. Química general aplicada a las ciencias de la salud. Venezuela: Consejo de Publicaciones ULA; 2009.
- 9b. Sörensen S. Enzyme Studies II. The Measurement and Meaning of Hydrogen Ion Concentration in Enzymatic Processes. Biochemische Zeitschrift. 1909; Pp. 131-134 and 159-160.
10. Sánchez-Armás S, Sennoune SR, Maiti D, Ortega F, Martínez-Zaguilán R. La microscopía de imágenes espectrales demuestra oscilaciones de pH citoplasmá-

- tico en células gliales. *American Journal of Physiology-Cell Physiology*. 2006; 290(2):C524-C538.
11. Stocker TF, Qin D, Plattner GK, Tignor M, Allen SK, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midgley PM (Eds.). Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC. 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 1535 p.
 12. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, Instituto Geográfico Agustín Codazzi, Instituto de Investigación de Recursos Biológicos Alexander von Humboldt, Instituto de Investigaciones Ambientales del Pacífico Jhon von Neumann, Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras José Benito Vives De Andrés, Instituto Amazónico de Investigaciones Científicas. 2007. *Ecosistemas continentales, costeros y marinos de Colombia*. IDEAM, IGAC, IAvH, INVEMAR, SINCHI, IIAP. Bogotá, D. C, 276 p. + 37 hojas cartográficas.
 13. Ferry RM. "Lawrence Joseph Henderson", *Science* (publicado el 27 de marzo de 1942), 95 (2465), pp. 316-318, doi: 10.1126 / science.95.2465.316.
 14. Nelson WE. *Tratado de Pediatría*. 15 ed. Madrid: Mc Graw-Hill Interamericana. 1997; 1:229-65.
 - 15a. http://www.biologia.arizona.edu/biochemistry/problem_sets/ph/11t.html.
 - 15b. <https://www.ecured.cu/Bureta>.
 - 15c. Wikipedia. Equilibrio de solubilidad. Pagina editada por última vez el 6 mayo 2020.
 - 16a. Harris DC. *Análisis químico cuantitativo*. Reverté; 2007.
 - 16b. Harvey D. *Modern analytical chemistry* (Vol. 1). New York: McGraw-Hil; 2000.
 - 16c. Skoog DA., Donald MW, Holler FJ, Stanley C. *Fundamentos de química analítica*. Novena edición; 2015. ISBN: 978-607-519-937-6.
 - 16d. <https://www.liceoagb.es/quimigen/solu1.html>
 - 16e. Debye P, Huckel E. The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physik. Z.* 1923; 24:185-206.
 17. Kielland J. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. *JACS*. 1937; 59 (9):1675-1678. DOI: 10.1021/ja01288a032.
 18. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006-) "common-ion effect (on rates)". doi:10.1351/goldbook.C01191.

19. Christian GD. Reacciones de precipitación y titulaciones, en Christian, G. D.(ed.), Química Analítica México, D.F., México: McGraw-Hill. 2009; pp. 350.
20. Cœuret, F., Introducción a la Ingeniería Electroquímica, Ed. Reverté, Barcelona (1992).
21. Menolasina S. Fundamentos y Aplicaciones de Electroquímica. Mérida. Consejo de Publicaciones de la Universidad de Los Andes, Venezuela.2004; ISBN: 980-11- 0802-09.
- 22a. <https://docplayer.es/59692803-Tema-5-termodinamica-de-procesos-electroquimicos-potencial-de-una-celda-ecuacion-de-nernst.html>.
- 22b. https://chem.libretexts.org/Courses/Mount_Royal_University/Chem_1202/Unit_6:_Electrochemistry/6.2:_Standard_Electrode_Potentials.
- 22c. <https://www.visualavi.com/celda-electroquimica-elemental-descripcion-y-funcionamiento/>.
- 22d. http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/tpotred.pdf.
- 22e. O'Hayre R, Cha SW, Colella W, Prinz FB. Fuel Cell Fundamentals. Edition 3, illustrated. John Wiley. 2016; ISBN 1119113806, 9781119113805.
23. <http://www.eco2site.com/informes/celda.asp> diciembre, 2009.
24. Zhu L, Ding G, Xie L, Cao X, Liu J, Lei X, Ma J. Conjugated Carbonyl Compounds as High-Performance Cathode Materials for Rechargeable Batteries. Chemistry of Materials. 2019; 31(21): 8582-8612.
25. Zhou L, Kwok CH, Shyamsunder A, Zhang Q, Wu X, Nazar LF. A new halospinel superionic conductor for high-voltage all solid state lithium batteries. Energy & Environmental Science. 2020; 1 <https://doi.org/10.1039/D0EE01017K>.
- 26a. Moreno N, Agostini M, Caballero A, Morales J, Hassoun J. A long-time lithium ion sulfur battery exploiting high performance electrodes. Chemical Communications. 2015; 77:14540-14542. DOI: 10.1039/C5CC05162B.
- 26b. Jori K. (2024). Estudios operando de los mecanismos fisicoquímicos en nanomateriales de interés para el desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata).
- 27a. Zhang J. Graphene Energy Storage and Conversion Applications. Boca Raton: CRC Press. 2015.
- 27b. Liu C, Neale ZG, Cao G. Understanding electrochemical potential of cathode material in rechargeable batteries. Material Today. 2016; 19(2). Elsevier B.V., pp 109-123.

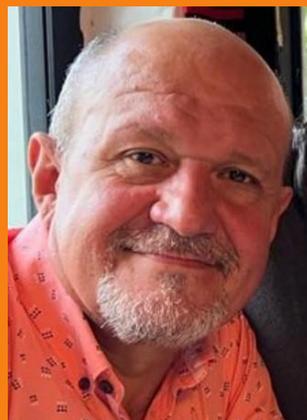
28. Du F, Warsinger DM, Urmi TI, Thiel GP, Kumar A, Lienhard JH. Sodium hydroxide production from seawater desalination brine: process design and energy efficiency. *Environmental Science & Technology*. 2018; 52:5949-5958. PMID 29669210.
- 29a. http://www.sapiensman.com/tecnoficio/electricidad/electrolisis_y_cloro.php.
- 29b. Davy H. Electrochemical researches on the decomposition of the earths; with observations on the metals obtained from the alkaline earths, and on the amalgam procured from ammonia. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1808; 98:333-370.
30. Ipinza J, Ibáñez JP, Pagliero A, Vergara F. Mecanismo de la formación de compuestos de manganeso en electrolitos ácidos. *Revista de Metalurgia*. 2007; 43(1). ISSN: 0034-8570.
31. Sperry JB, Wright DL. The application of cathodic reductions and anodic oxidations in the synthesis of complex molecules; *Chem. Soc. Rev.* 2006; 35:605-621.
32. Zhou M, Ding J, Guo LP, Shang QK. Electrochemical Behavior of l-Cysteine and Its Detection at Ordered Mesoporous Carbon-Modified Glassy Carbon Electrode. *Anal. Chem.* 2007; 79(14):5328-5335.
33. Baker GL. In *Electronic and Photonic Applications of Polymers*, ed. M. J. Borden, S.R. Turnewr. ACS Advances in Chemistry series 210, ACS, Washington DC. 1988; 271.
34. <http://www.sabelotodo.org/electrotecnia/galvanotecnia/galvanotecnia.html>
35. <http://fotograbadosenmetales.blogspot.com/p/galvanotecnia.html>.
36. <https://es.wikipedia.org/wiki/Galvanoplastia>.
- 37a. Ortega RF. Introducción a la recuperación y reciclado de los metales no ferreos. IGME. 1992; 269 pages. ISBN: 8478401318, 9788478401314.
- 37b. <http://blog.pucp.edu.pe/blog/qm2-202-131/2018/06/>.
37. Akbal F, Camci S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation for heavy metal removal. *Chem. Eng. Technol.* 2010; 33:1655-1664. doi:10.1002/ceat.201000091.
38. Akyol A, Can OT, Demirbas E, Kobya M. A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant. *Sep. Purif. Technol.* 2013; 112:11-19. doi:10.1016/j.seppur.2013.03.036.

39. Mollah MY, Morkovsky P, Gomes JA, Kesmez M, Parga J, Cocke DL. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 2004; B114: 199-210.
40. Adams RN. In vivo electrochemical recording a new neurophysiological approach. *Trends Neurosci*. 1978; 1(2):160-163.
41. Marsden CA, et.al. In *Measurement of Neurotransmitter Release in Vivo*. Marsden C.A., ed. 1984; pp 127.
42. Stamford JA. In vivo voltammetry: some methodological considerations. *J. Neurosci. Methods*. 1986; 17(1):1-29.
43. Anderson CW, Cushman MR. A simple and rapid method for making carbon fiber microelectrodes. *J. Neurosci. Methods*. 1981; 4: 435-436.
44. Wightman RM. Microvoltammetric electrodes. *Analyt. Chem*. 1981; 53:1125.
45. Forni C. Realization of a new multifiber electrochemical device allowing continuous in vivo measurements of neuromediators. *J. Neurosci. Meth*. 1982; 5(1-2):167-171.
46. Kelly R, Wightman RM. Bevelled carbon-fiber ultramicroelectrodes. *Anal. Chim. Acta*. 1986; 187:79-87
47. Penner RM, Heben MJ, Longin TL, Lewis NS. Fabrication and Use of Nanometer-Sized Electrodes in Electrochemistry. *Science*. 1990; 250(4984):1118-1121
48. Patolsky F, Zheng G, Lieber CM. Nanowire-Based Biosensors. *Anal. Chem*. 2006; 78(13):4260-4269.
49. Morf WE, Simon W. *Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistry*. Freiser H. Ed., Plenum New York, London, Washinton and Boston. 1978; pp. 211.
50. Krnjevic K, Morris ME. In *the Application of Ion Selective Microelectrodes*. Zenthen T. edi., Elseiver, New York. 1981; ch. 12.
51. Neuman MR, Buck RP, Cosofret VV, Lindner E, Liu CC. Fabricating biomedical sensors with thin-film technology. *IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine*. 1994; 13(3): 409-419. doi: 10.1109/51.294013.
52. Fu B, Yun JH, Wahr J, Meyerhoff ME, Yang VC. Polyionic drug-sensitive membrane electrodes: principles and practice. *Advanced drug delivery reviews*. 1996; 21(3):215-221.
53. Watanabe K, Okada K, Oda H, Katsu T. Development of a Portable Cocaine-Selective Electrode (Proceedings of the 22nd Symposium on Toxicology and Environmental Health). *Eisei kagaku*. 1997; 43(1); P17-P17.

54. Oceau JC, Faas G, Mody I, Khakh BS. Making, Testing, and Using Potassium Ion Selective Microelectrodes in Tissue Slices of Adult Brain. *J. Vis. Exp.* 2018; (135), e57511, doi:10.3791/57511.
55. Osteryoung J, O`Dea JJ. In Bard A.J. (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Vo. 14, Marcel Dekker, New York. 1986; p. 209.
56. Nurnberg HW. In *Analytical Techniques for Heavy Metals in Biological Fluids*, Faccetti S. (de.). Elsevier Science Publishers.1981; pp 209-232.
57. Adeloju SB, Bond AM, Bruggs MH. Multielement determination in biological materials by differential pulse voltammetry. *Anal. Chem.* 1985; 57(7):1386-1390
58. Alamestrand L, Jagner D, Renman L. Determination of cadmium, lead and copper in milk and milk powder by means of flow potentiometric stripping analysis. *Talanta.* 1986; 33(12): 991-995, ISSN 0039-9140.
59. Tothill IE. Biosensors developments and potential applications in the agricultural diagnosis sector. *Computers and Electronics in Agriculture.* 2001; 30(1-3):205-218. ISSN 0168-1699.
60. Clark LC, Lyon C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Ann N.Y. Acad. Sci.* 1962; 102(1):29-45.
61. Gulbault GG. *Handbook of Immobilized Enzymes*, Marcel Dekker, New York. 1984.
62. Turner APF, Karube I, Wilson GS (eds.). *Biosensor: Fundamental and Applications*, Oxford University Press, New York. 1987.
63. Wang Z, Dai Z. Carbon nanomaterial-based electrochemical biosensors: an overview. *Nanoscale.* 2015; 7:6420-6431.
64. Wang J. Electrochemical Glucose Biosensors. *Chemical Reviews.* 2008; 108(2):814-825.
65. Wang CY, et al. The construction of glucose biosensor based on platinum nanoclusters-multiwalled carbon nanotubes nanocomposites. *Appl Biochem Biotechnol.* 2012; 166(4):889-902.
66. Parlak O, İncel A, Uzun L, Turner AP, Tiwari A. Structuring Au nanoparticles on two-dimensional MoS₂ nanosheets for electrochemical glucose biosensors. *Biosens. Bioelectron.* 2017; 89:545-550.
67. <https://principia.io/2014/11/09/biosensores-el-otro-legado-de-clark.ljki/>.
68. Chowdhury AD, Gangopadhyay R, De A. Highly sensitive electrochemical biosensor for glucose, DNA and protein using gold-polyaniline nanocomposites as a common matrix. *Sens. Actuators B.* 2014; 190:348-356.

69. Yang Y, et al. A novel label-free electrochemical immunosensor based on functionalized nitrogen-doped graphene quantum dots for carcinoembryonic antigen detection. *Biosens. Bioelectron.* 2017; 90:31–38.
70. Chowdhury AD, Takemura K, Li TC, Suzuki T, Park EY. Electrical pulse-induced electro-chemical biosensor for hepatitis E virus detection. *Nature Commun.* 2019; 10:3737. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11644-5>.
71. Conzuelo F, Gamella M, Campuzano S, Pinacho DJ, Reviejo AJ, Marco MP, Pingarrón JM. Disposable and integrated amperometric immunosensor for direct determination of sulfonamide antibiotics in milk. *Biosensors and Bioelectronics.* 2012; 36:81–88.
72. Conzuelo F, Gamella M, Campuzano S, Reviejo AJ, Pingarrón JM. Disposable amperometric magneto-immunosensor for direct detection of tetracyclines antibiotics residues in milk. *Analytica Chimica Acta.* 2012; 737:29–36.
73. Gamella M, Campuzano S, Conzuelo F, Esteban-Torres M, De las Rivas B, Reviejo AJ, Muñoz R, Pingarrón JM. An amperometric affinity penicillin-binding protein magnetosensor for the detection of β -lactam antibiotics in milk. *Analyst.* 2013; 138:2013-2022.
74. Conzuelo F, Gamella M, Campuzano S, Martínez-Ruiz P, Esteban-Torres M, De las Rivas B, Reviejo AJ, Muñoz R, Pingarrón JM. Integrated Amperometric Affinity Biosensors Using Co^{2+} -Tetradentate Nitrilotriacetic Acid Modified Disposable Carbon Electrodes: Application to the Determination of β -Lactam Antibiotics. *Analytical Chemistry.* 2013; 85:3246–3254.
75. Trojanowicz M. Determination of pesticides using electrochemical enzymatic biosensor. *Electroanalysis.* 2002; 14(19-20):1311-1328.
76. Pérez-Fernández B, Costa-García A, De la Escosura- Muñiz A. Review Electrochemical (Bio)Sensors for Pesticides Detection Using Screen-Printed Electrodes. *Biosensors.* 2020; 10: 32; doi:10.3390/bios10040032.
77. Chen M, et al. An electrochemical DNA biosensor based on nitrogen-doped graphene/Au nanoparticles for human multidrug resistance gene detection. *Biosens. Bioelectron.* 2016; 85:684–691.
78. Chowdhury AD, De A, Chaudhuri CR, Bandyopadhyay K, Sen P. Label free polyaniline based impedimetric biosensor for detection of *E. coli* O157: H7 Bacteria. *Sens. Actuators B.* 2012; 171:916–923.
79. Lee J, Morita M, Takemura K, Park EY. Un nanomaterial híbrido de nanopartículas de oro / óxido de hierro-CNT multifuncional como plataforma de detección de ADN de virus. *Biosens Bioelectron.* 2018; 102:425-431.

80. Scholz F, Kahlert H. Equilibrios químicos en química analítica: la teoría del equilibrio ácido-base, complejo, de precipitación y redox. Springer. 2019; ISBN3030171809, 9783030171803.
81. Fischer RB, Peters DG. Compendio de Análisis Químico Cuantitativo. Nueva Editorial Interamericana, S.A de C.V, Mexico. 1971.
82. SKOOG W, West D, Holler F, Crouch S. Fundamentos de Química Analítica. México, D.F: Cengage Learning. Novena edición. 2015.
83. Szabadváry F. Historia de la química analítica: serie internacional de monografías en química analítica. Elsevier, 2013.
84. Hansson I, Jagner D. Evaluation of the accuracy of gran plots by means of computer calculations: Application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water. Analytica Chimica Acta. 1973; 65(2), 363-373, ISSN 0003-2670.
85. Hulanicki A, Trojanowicz M. Application of various electrodes in potentiometric titration of calcium. Talanta. 1973; 20(7):599-608. ISSN 0039-9140.



Nacido en Valera, Estado Trujillo, Venezuela, en el año 1960, el profesor Sabino José Menolasina Monrreal, es Licenciado en Química, 1984, Universidad de Los Andes (ULA), Mérida-Venezuela; Especialista en Química Aplicada: Mención Electroquímica, 1991, (ULA), Mérida-Venezuela; PhD en Química, 1996, University of Bath (Inglaterra).

Profesor Titular de la ULA, Mérida-Venezuela, (1989-2016); Profesor (Docente Ocasional) de la Escuela Superior de Chimborazo (ESPOCH), Ecuador, (2016-2018). Profesor (Postgrado) en la ESPOCH y en la Universidad Técnica de Ambato (UTA), Ecuador, (2019).

Director de varias tesis de postgrado (Doctorado y Maestría) y pregrado en la ULA. Autor de más de 20 publicaciones en revistas científicas nacionales e internacionales. Autor de varios libros: Fundamentos y Aplicaciones de Electroquímica (2004); Físicoquímica en el campo farmacéutico y del bioanálisis (2005); Manual de Prácticas de Laboratorio de Físicoquímica (2006); Química general aplicada a las Ciencias de la Salud (2009).

Autor de capítulos en libros: Capítulo 11: Electroquímica con electrodos, en el libro de Físicoquímica para Ciencias de la Salud (1997); Capítulo 10: Nanotecnología aplicada en el campo de Ciencias de la Salud, en el libro Nanopartículas: Fundamentos y Aplicaciones (2015).

Campo de investigación: Electroquímica aplicada en el campo de la Ingeniería Química y ciencias de la salud. Fue miembro de varias sociedades científicas nacionales e internacionales.

Ha sido galardonado en varios programas de estímulo a la docencia e investigación: Reconocimientos y Estímulos del Reglamento de Evaluación Integral al Desempeño del Personal Académico de la ESPOCH (2017); Programa Estimulo a la Docencia Universitaria (PED) de la ULA (2015); Distinción “Dr. Mariano Picón Salas” en su segunda clase, por sobresaliente trayectoria en docencia universitaria, ULA (2013); Programa de Estímulo al Investigador de la ULA (PEI-ULA) (1998-2015); Reconocimiento por trayectoria como autor de libro en la ULA (2010); Sistema de promoción del Investigador (SPI) Nivel I, Nivel II (1998-2000); Profesor meritorio, Nivel III, CONABA (2000); Reconocimiento académico CONADES (1998).



ISBN: 978-980-11-2203-6



9 789801 112203 6