



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Conceptos Fundamentales Con Ejercicios de
Expresiones de la Concentración,
Diluciones, Estequiometría, Equilibrio
Químico, y Equilibrios Ácido-Base,
Solubilidad y Redox

TESINA

Que para obtener el título de

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

Daniel Olicón Méndez



Ciudad Universitaria, CDMX, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: Estela Roque Villada

VOCAL: Profesora: Sarah Carolina González Pillado

SECRETARIO: Profesor: Mario Alfredo García Carrillo

1er. SUPLENTE: Profesora: Azucena Ibeth Carballo Villalobos

2° SUPLENTE: Profesora: Cynthia Sinaí Novoa Ramírez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA: MARIO ALFREDO GARCÍA CARRILLO

SUSTENTANTE (S): DANIEL OLICÓN MÉNDEZ

“En realidad, el camino es la meta.
Cuanto más largo sea el camino, mejor.”

Agradecimientos

En primer lugar, les agradezco a mis padres Guillermo y Adriana, por todo el apoyo que me han dado tanto en mi vida académica como en mi vida personal, porque gran parte de lo que soy el día de hoy es gracias a ellos, a su amor, a sus consejos, a sus acciones. Estaré agradecido toda la vida con ustedes. También a mi hermano Guillermo que, con su ejemplo, sus consejos, su apoyo, su cariño, me dio las herramientas necesarias para concluir cada etapa académica. Todo mi amor para ustedes.

A mi tutor Mario Alfredo, gracias por todo su apoyo, sus consejos, su paciencia y su guía. Siempre llevaré presente todas sus palabras en mi vida profesional. A mi maestra Cynthia, gracias por permitirme aprender y trabajar con usted. Les estaré agradecido siempre a los dos.

A mis primos que fuera del ámbito académico, siempre han sido un gran apoyo personal, por todo el tiempo juntos, que me han visto crecer y desarrollarme académicamente y yo a ellos. Salvador, Saúl, Mariana, Víctor Hugo, Grecia, Alejandro, los quiero.

A mi amigo Erick que desde hace 10 años ha estado en mis mejores y no mejores momentos, compartiendo tantas anécdotas y momentos memorables, puedo decir que más que mi amigo eres como un hermano para mí, gracias. Rodrigo, Emmanuel, Ana, Paulina a quienes fui conociendo en diferentes etapas de la carrera y con quienes compartí clases, trabajos y se convirtieron en personas importantes de mi vida, su amistad es y será lo más hermoso que pueda tener, y todos aquellos que han formado parte de mi vida dentro y fuera de las aulas, con los que he convivido tantas horas, a todos los mencionados les digo, no fue en vano todo su apoyo.

A mi novia Esmeralda quien estuvo en el proceso de este trabajo, gracias por tu apoyo, tus palabras de motivación, tus consejos y, sobre todo, tu cariño en cada momento.

Mi perrita Mika que me ha acompañado prácticamente desde el inicio de mi carrera hasta la conclusión de esta, con su amor incondicional.

A mis alumnos, quienes me han permitido compartir mis conocimientos, mis consejos, pero sobre todo mi pasión por enseñar, siempre los llevo conmigo.

Por último, agradecer a la universidad, me dio la oportunidad de tener un segundo hogar donde conocí profesores y compañeros de los cuales aprendí mucho.

Espero que este trabajo les sea de gran ayuda.

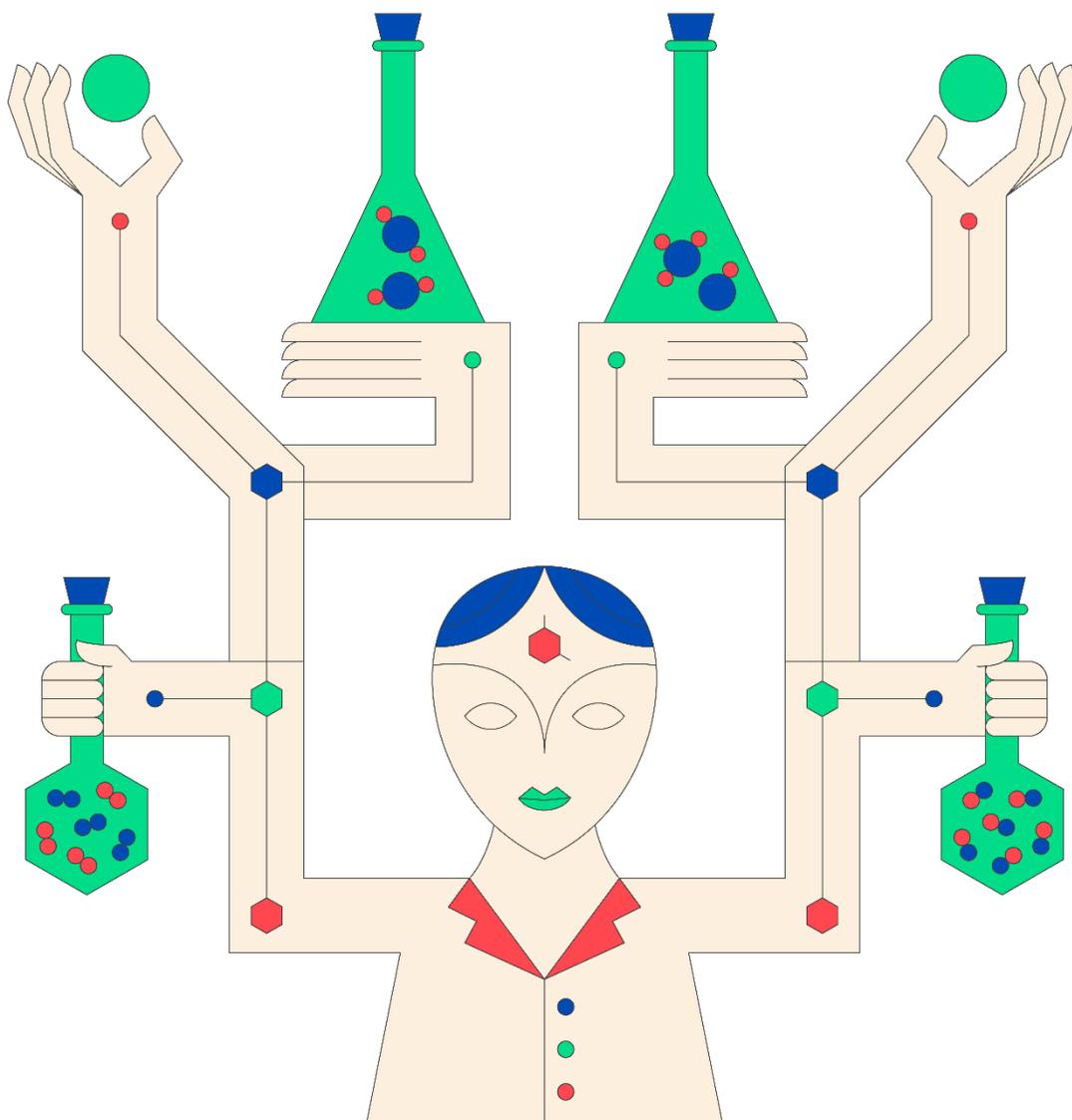
Con todo mi esfuerzo y cariño.

Contenido

Resumen	6
Introducción.....	7
Objetivos.....	10
Conceptos fundamentales de expresiones de la concentración, diluciones, estequiometría, equilibrio químico y equilibrios ácido-base, solubilidad y redox.	11
Expresiones de la concentración.....	11
Diluciones y factor de dilución	19
Balaceo de ecuaciones químicas.....	25
Determinación de estados de oxidación de los átomos	29
Estequiometría, relación estequiométrica, reactivo limitante y rendimiento de reacción.....	34
Equilibrio químico, ley de acción de masas, principio de Le Châtelier y constante de equilibrio.	40
Equilibrio ácido-base	52
Cálculo de <i>pH</i> de mezcla de ácidos y bases.	67
Titulación ácido-base.....	80
Tabla de variación de especie en función del avance de reacción <i>x</i> y <i>Co</i>	88
Solubilidad	92
Factores que afectan a la solubilidad.	97
Redox	103
Celda galvánica.	109
Conclusiones	113
Bibliografía General.....	114
Apéndice	115

Resumen

En este trabajo se conjuntan y se explican de manera amigable los conceptos más fundamentales de las cinco unidades del programa de la asignatura 1211 Química General II. Se detallan además la resolución de ejercicios para la aplicación de los conceptos en cuestión. Esta tesina es de gran utilidad y pretende ayudar al estudiantado y profesorado de la Facultad de Química de la UNAM que estén cursando o impartiendo respectivamente esta materia.



Introducción

Entre los años 2004 y 2006 la Facultad de Química renovó sus programas de estudio de las cinco carreras que impartía en ese momento. Una de las asignaturas que se ubica curricularmente en el segundo semestre de todos los planes de estudio es la 1211 Química General II. Por el contenido temático de esta materia, es de las más importantes para la comprensión y desarrollo de asignaturas de semestres posteriores y de muchas actividades profesionales de los egresados de la Facultad de Química.

Sin embargo, el alumnado ha tenido dificultades para comprender y aplicar los conceptos que se aprenden en Química General II. Prueba de ello es el alto índice de reprobación que se tiene de esta asignatura. En el gráfico 1, se muestra el porcentaje de aprobación y reprobación para Química General II desde el semestre 2016-1 hasta el semestre 2023-1.

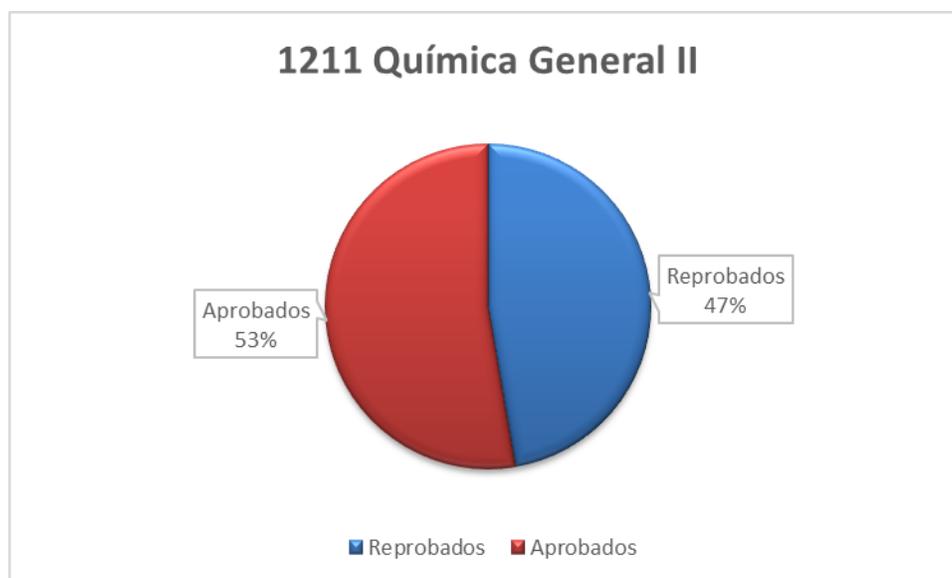


Gráfico 1. Porcentaje aprobación y reprobación para semestres desde 2016-1 hasta 2023-1. Grupos del Profesor Mario Alfredo García Carrillo.

A pesar de que el gráfico 1 muestra un porcentaje de reprobación del 47% (el cual es grave), se tienen semestres en donde el índice de aprobación es muy bajo, lo cual es todavía más preocupante. El gráfico 2 nos muestra aquellos semestres donde la cantidad de alumnos que logran acreditar la asignatura es baja. (En el apéndice se muestran todos los semestres de estudio).

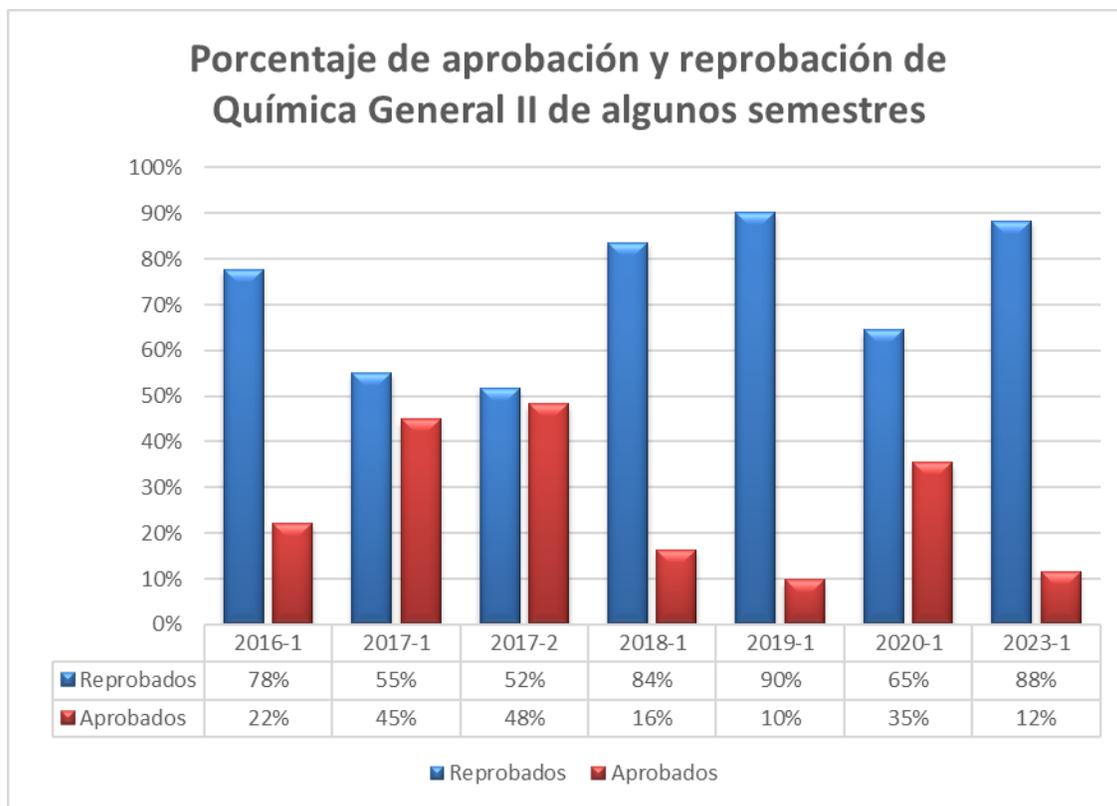


Gráfico 2. Porcentaje de aprobación y reprobación de Química General II de algunos semestres. Grupos del Profesor Mario Alfredo García Carrillo.

Tenemos que resaltar que los alumnos que logran aprobar la materia lo hacen principalmente con calificaciones de 6 y 7. En el gráfico 3 podemos ver las calificaciones de los alumnos aprobados en los semestres mostrados en el gráfico 2. (En el apéndice se muestran los porcentajes de calificación de los semestres desde 2016-1 hasta 2023-1).

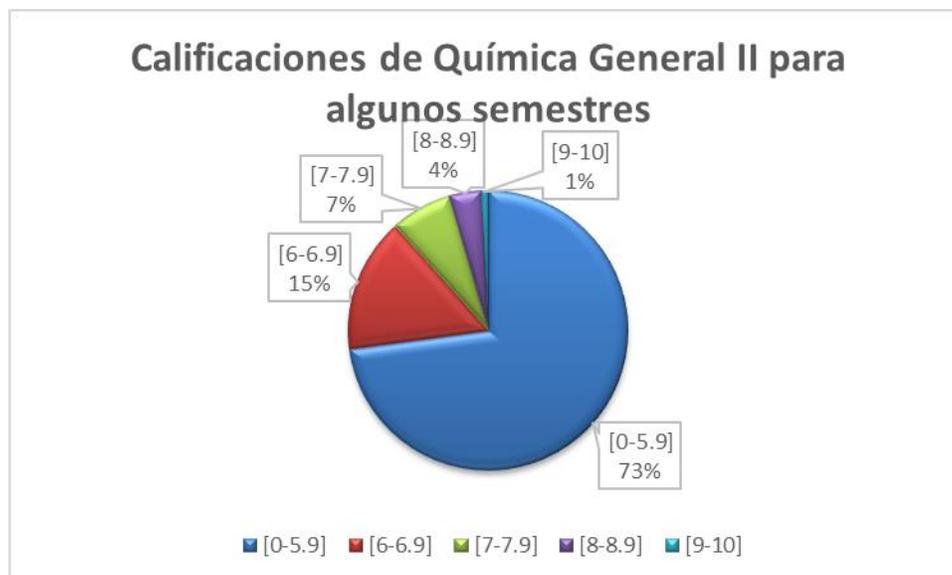


Gráfico 3. Calificaciones de Química General II para algunos semestres. Grupos del Profesor Mario Alfredo García Carrillo.

Como podemos observar en el gráfico 3, la calificación aprobatoria más común es de 6-6.9 con un porcentaje del 15%. Esto junto con el alto índice de reprobación nos motiva a preparar herramientas para que el alumnado pueda comprender los temas del programa de Química General II.

Esta tesina recopila y explica los principales conceptos de las cinco unidades del temario de Química General II para darle al alumno otra opción de las que ya se cuenta en la actualidad para el estudio de la asignatura.

El trabajo está pensado para que de forma amena y adecuada se vayan comprendiendo los conceptos base, además en cada sección se realiza un desglose de cómo se tiene que resolver cada ejercicio con el propósito de practicar y reflexionar cada tema. Se dan las bases para que se puedan resolver problemas de mayor complejidad e incluso, resolver los ejercicios propuestos en este documento y verificar al final si la respuesta a la que llegó es correcta.

El trabajo no intenta sustituir a un curso formal, si no que sea una guía o libro base en donde el alumno refuerce lo aprendido en el semestre y se propone una bibliografía al final de cada sección como apoyo adicional.

Objetivos

Objetivo General

Elaborar un documento que explique los conceptos y resuelva ejercicios de las cinco unidades contenidas en el temario de la asignatura 1211 Química General II.

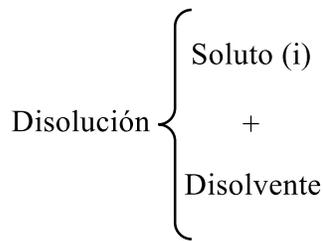
Objetivos Particulares

- Explicar los conceptos más importantes de la Unidad 1 Estequiometría en Reacciones Completas.
- Explicar y resolver ejercicios de la Unidad 1 Estequiometría en Reacciones Completas.
- Explicar los conceptos más importantes de la Unidad 2 Equilibrio Químico.
- Explicar y resolver ejercicios de la Unidad 2 Equilibrio Químico.
- Explicar los conceptos más importantes de la Unidad 3 Equilibrio Ácido Base en Disolución Acuosa.
- Explicar y resolver ejercicios de la Unidad 3 Equilibrio Ácido Base en Disolución Acuosa.
- Explicar los conceptos más importantes de la Unidad 4 Solubilidad y Precipitación.
- Explicar y resolver ejercicios de la Unidad 4 Solubilidad y Precipitación.
- Explicar los conceptos más importantes de la Unidad 5 Óxido Reducción.
- Explicar y resolver ejercicios de la Unidad 5 Óxido Reducción.

Conceptos fundamentales de expresiones de la concentración, diluciones, estequiometría, equilibrio químico y equilibrios ácido-base, solubilidad y redox.

Expresiones de la concentración

En este tema empezaremos definiendo que nuestro sistema de estudio es una mezcla conformada por un soluto (i) y un disolvente, dicha mezcla la llamaremos “disolución”.



Las disoluciones tienen como propiedad física intensiva la concentración, por lo que hay diferentes maneras de expresarlas. A continuación, se enlistan varias de sus expresiones detallando en sus unidades más comunes.

- Pureza o porcentaje masa/masa = % = $\frac{g \text{ de } i}{g \text{ de disolución}} * 100$
- Porcentaje masa/volumen = %m/v = $\frac{g \text{ de } i}{mL \text{ de disolución}} * 100$
- Concentración mol/L = $\frac{mol \text{ de } i}{L \text{ de disolución}}$
- Molalidad = $m = \frac{mol \text{ de } i}{kg \text{ de disolvente}}$
- Partes por millón = ppm = $\frac{mg \text{ de } i}{kg \text{ de disolución}} \text{ ó } \frac{mg \text{ de } i}{L \text{ de disolución}}$
- Normalidad = $N = \frac{EQ \text{ de } i}{L \text{ de disolución}}$

En el caso de la normalidad las relaciones que nos ayudan a encontrar al Equivalente Químico (EQ) son:

$$EQ \text{ de } i = \frac{g \text{ de } i}{masa \text{ eq de } i}$$

$$masa \text{ eq de } i = \frac{MM \text{ de } i}{\# \text{ eq de } i}$$

Conforme vayamos avanzando, daremos varios ejemplos de cómo obtener el número de equivalente (#eq).

En primer lugar, mostraremos el cálculo de los moles para un soluto *i*. Si conocemos la masa y la masa molar (*MM*), podemos obtener los moles de *i*. De aquí en adelante se detallará cómo se acomodan las unidades para eliminar factores matemáticos.

Consideremos entonces una masa de H_3PO_4 de 999.6 g y masa molar es de 98 g/mol. Los moles de H_3PO_4 serán entonces:

$$mol H_3PO_4 = 999.6 g H_3PO_4 * \frac{1 mol H_3PO_4}{98 g H_3PO_4} = 10.2 mol H_3PO_4$$

Otra manera de obtener los moles es a través de la concentración mol/L, y el volumen de disolución. Supongamos que se tiene una disolución de concentración de 6.81 mol/L de H_3PO_4 y un volumen de 1.498 L de disolución, entonces los moles de H_3PO_4 serían:

$$mol H_3PO_4 = 1.498 L disolución * \frac{6.81 mol H_3PO_4}{1 L disolución} = 10.2 mol H_3PO_4$$

Una propiedad física muy utilizada y útil para poder obtener las expresiones de la concentración es la densidad, la cual para una disolución es:

$$d = \frac{g disolución}{mL disolución}$$

El siguiente ejercicio es un buen ejemplo para ilustrar el uso de la densidad en el cálculo de las expresiones de la concentración.

Calcula las concentraciones en mol/L, %, %m/v, *m* y *N* de una disolución que contiene 10.2 mol de H_3PO_4 en 1 kg de agua como disolvente. La densidad de la disolución es 1.335 g/mL.

Para la concentración en mol/L se necesitan tener los moles de H_3PO_4 y los litros de disolución. Ya se tienen los moles de H_3PO_4 . Para saber los litros de disolución es necesario saber los g de disolución y los g de H_3PO_4 .

$$g disolución = g H_3PO_4 + g H_2O$$

$$g H_3PO_4 = 10.2 mol H_3PO_4 * \frac{98 g H_3PO_4}{1 mol H_3PO_4} = 999.6 g H_3PO_4$$

$$g disolución = 999.6 g H_3PO_4 + 1,000 g H_2O = 1,999.6 g disolución$$

$$L disolución = 1,999.6 g disolución * \frac{1 mL disolución}{1.335 g disolución} = 1,497.8277 mL disolución$$

$$L disolución = 1.4978 L$$

Por lo tanto, la concentración mol/L es:

$$\text{mol/L} = \frac{10.2 \text{ mol } H_3PO_4}{1.4978 \text{ L disolución}} = 6.81 \text{ mol/L}$$

Como ya se tienen desglosados todos los datos, podemos calcular las otras expresiones de la concentración. Aplicando las ecuaciones mencionadas anteriormente:

$$\% = \frac{999.6 \text{ g } H_3PO_4}{1,999.6 \text{ g disolución}} * 100 = 49.99 \%$$

$$\%m/v = \frac{999.6 \text{ g } H_3PO_4}{1,497.8277 \text{ mL disolución}} * 100 = 66.74 \%m/v$$

Otra forma de encontrar el $\%m/v$ es empleando la pureza y la densidad de la disolución, tal como se muestra a continuación.

$$\%m/v = (49.99 \%)(1.335 \text{ g/mL}) = 66.74 \%m/v$$

Entonces es claro que sabiendo $\%$ y la densidad de la disolución podemos saber $\%m/v$, de la misma manera si tenemos el $\%m/v$ y la densidad de la disolución podemos saber el $\%$.

La molalidad se calcula de la siguiente manera:

$$m = \frac{10.2 \text{ mol } H_3PO_4}{1 \text{ kg } H_2O} = 10.2 \text{ mol/kg}$$

Para el cálculo de la Normalidad requerimos sacar la masa equivalente y los equivalentes químicos:

$$\text{masa eq } H_3PO_4 = \frac{MM \text{ } H_3PO_4}{\#eq} = \frac{98 \text{ g/mol}}{3 \text{ EQ/mol}} = 32.6667 \text{ g } H_3PO_4/\text{EQ } H_3PO_4$$

$$\text{EQ } H_3PO_4 = \frac{\text{g } H_3PO_4}{\text{masa eq } H_3PO_4} = \frac{999.6 \text{ g } H_3PO_4}{32.6667 \text{ g } H_3PO_4/\text{EQ } H_3PO_4} = 30.6 \text{ EQ } H_3PO_4$$

$$N = \frac{30.6 \text{ EQ } H_3PO_4}{1.4978 \text{ L disolución}} = 20.43 \text{ EQ/L}$$

También podemos calcular la Normalidad sabiendo la concentración mol/L y el número de equivalentes del ácido fosfórico:

$$N = (\text{mol/L})(\#eq) = (6.81 \text{ mol/L})(3 \text{ EQ/mol}) = 20.43 \text{ EQ/L}$$

Es importante mencionar aquí que el $\#eq$ en el ácido fosfórico es 3 EQ/mol , esto es el número de hidrógenos ácidos que contiene la molécula. Otra cosa que es importante mencionar es que las unidades del número de equivalentes ($\#eq$) son EQ/mol . En la siguiente tabla mostraremos los valores de $\#eq$'s para diversos ácidos:

Tabla 1. número de equivalentes para varios ácidos

Ácido	Fórmula	#eq (EQ/mol)
Ácido clorhídrico	HCl	1
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	2
Ácido oxálico	H ₂ C ₂ O ₄	2
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	3
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	3

Tenemos casos como el del ácido cítrico (ver tabla 1), en el que el número de hidrógenos dentro de la molécula no es el mismo al #eq. A partir de ahora debemos de familiarizarnos con el número de hidrógenos “ácidos” que contiene la molécula. Una buena forma de hacerlo es observando la estructura molecular del ácido. Como podemos ver en la figura 1, el ácido cítrico tiene 3 hidrógenos ácidos:

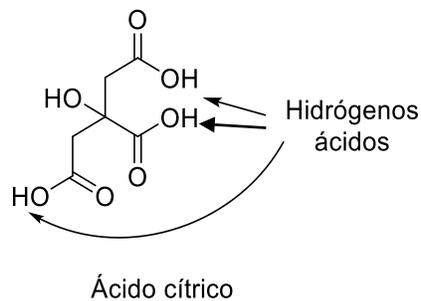


Figura 1. Estructura del ácido cítrico

A continuación, nos tomaremos un tiempo para interconvertir diferentes expresiones de la concentración. Si sabemos una de las concentraciones podemos ser capaces de encontrar las otras, por lo que recomendamos hacer aquellas que no estén explicadas. Nos basaremos en los datos del ejercicio del ácido fosfórico que hemos realizado.

Para convertir el %m/v a mol/L nos basta solo con saber la masa molar (MM). Para la disolución del ácido fosfórico el %m/v es de 66.74, por lo tanto:

$$\text{mol/L} = \frac{66.74 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{100 \text{ mL disolución}} * \frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{98 \text{ g H}_3\text{PO}_4} * \frac{1,000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 6.81 \text{ mol/L}$$

Ahora bien, si se desea saber la molalidad (m) a partir de la concentración mol/L, necesitamos dos datos, masa molar (MM) y la densidad de la disolución. Como sabemos que tenemos 6.81 mol H₃PO₄ en 1 L de disolución, calcularemos la masa en gramos de H₃PO₄, la masa de la disolución y finalmente la masa de agua.

$$\text{masa H}_3\text{PO}_4 = 6.81 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 * \frac{98 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} = 667.38 \text{ g H}_3\text{PO}_4$$

$$\text{masa de disolución} = 1 \text{ L disolución} * \frac{1,000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} * \frac{1.335 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} = 1,335 \text{ g}$$

$$\text{masa de H}_2\text{O} = 1,335 \text{ g disolución} - 667.38 \text{ g H}_3\text{PO}_4 = 667.62 \text{ g H}_2\text{O}$$

Con los moles de H_3PO_4 y la masa de H_2O calculamos la molalidad.

$$m = \frac{6.81 \text{ mol } H_3PO_4}{667.62 \text{ g } H_2O} * \frac{1,000 \text{ g } H_2O}{1 \text{ kg } H_2O} = 10.2 \text{ mol/kg}$$

Pasemos de molalidad a pureza o porcentaje masa/masa, para ello necesitamos solamente la masa molar (MM). Calculemos entonces la masa de H_3PO_4 y la masa de disolución, sabiendo que la molalidad es $10.2 \text{ mol } H_3PO_4$ en 1 kg de H_2O .

$$\text{masa } H_3PO_4 = 10.2 \text{ mol } H_3PO_4 * \frac{98 \text{ g } H_3PO_4}{1 \text{ mol } H_3PO_4} = 999.6 \text{ g } H_3PO_4$$

$$\text{masa disolución} = 999.6 \text{ g } H_3PO_4 + 1 \text{ kg } H_2O * \frac{1,000 \text{ g } H_2O}{1 \text{ kg } H_2O} = 1,999.6 \text{ g disolución}$$

La pureza es entonces:

$$\% = \frac{999.6 \text{ g } H_3PO_4}{1,999.6 \text{ g disolución}} * 100 = 49.99 \%$$

En el siguiente diagrama se esquematiza cómo pasar de una expresión de la concentración a otra. Notemos que en las flechas se coloca el dato o datos que se necesitan saber para efectuar el cálculo. Se omiten los factores de conversión que pueden llegar a necesitarse, los cuales se han colocado en los ejemplos anteriores.

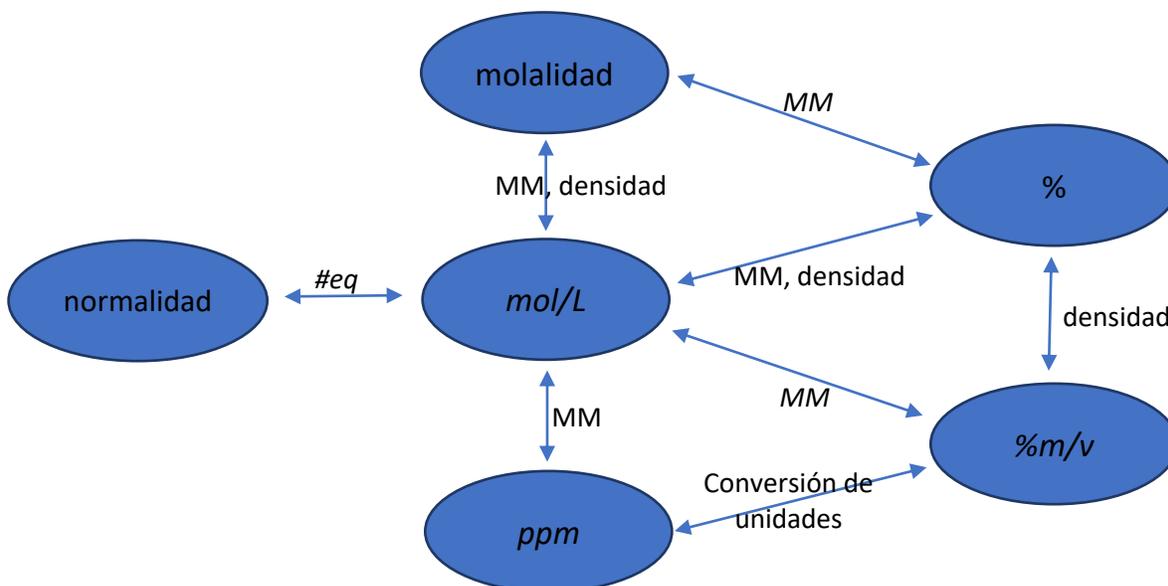


Figura 2. Diagrama para la interconversión de las expresiones de la concentración.

El $\#eq$ de los hidróxidos se determinan con el número de hidroxilos en el hidróxido, así, en el caso del $NaOH$ es 1 EQ/mol y para el $Ba(OH)_2$ es 2 EQ/mol .

Con respecto a las sales, tomaremos como el *#eq* a la “carga total” del catión o del anión, por ejemplo, en el NaCl el sodio tiene un estado de oxidación de 1+ y su carga total es 1+, por lo que el *#eq* del NaCl es 1 EQ/mol. Otro ejemplo es el Na₂SO₄, el estado de oxidación del sodio es 1+ pero ahora su carga total es 2+ (porque son 2 sodios en la fórmula), entonces el *#eq* del Na₂SO₄ es 2 EQ/mol. Si vemos el último ejemplo con base en el anión vemos que el sulfato tiene una carga de 2- y por lo tanto su carga total es 2-, por lo que confirmamos que el *#eq* del Na₂SO₄ es 2 EQ/mol como ya lo habíamos determinado.

En este contexto, se debe tener una buena noción de los estados de oxidación de los cationes y de las cargas de los aniones, así como de la correcta escritura de las fórmulas químicas. A continuación, se presenta una tabla con los *#eq* de diversas sales.

Tabla 2. #eq para diversas sales

Sal	Fórmula	#eq (EQ/mol)
Cloruro de sodio	NaCl	1
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	2
Óxido de plomo (II)	PbO	2
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	6
Óxido de estaño (IV)	SnO ₂	4

Una de las expresiones de la concentración que no hemos abordado son las partes por millón (*ppm*). Esta nos señala, como su nombre lo indica, las partes de *i* en un millón de partes totales. La definición de las partes por millón es:

$$\text{partes por millón} = \text{ppm} = \frac{\text{mg de } i}{\text{kg de disolución}} \text{ ó } \frac{\text{mg de } i}{\text{L de disolución}}$$

Una consideración es que la cantidad de soluto *i* en la disolución es muy baja por lo que la densidad de la disolución es prácticamente igual a la del agua (densidad disolución = 1 kg/L), por lo que la definición de partes por millón se puede expresar como *kg* o *L* de disolución en el denominador de la expresión.

Es más común usar las unidades de *mg/L* de disolución en la expresión de *ppm*, para que de esta manera se pueda transformar a *mol/L* ó *%m/v* (ver Figura 2).

EJERCICIO:

En la toma principal de agua potable de una casa en la alcaldía de Iztapalapa se encontraron 0.03 g de CaCO₃ por cada 100 mL de agua. Determinar las *ppm* del CaCO₃.

Para resolver este problema, solo se necesita hacer conversiones de unidades. Considerando que los mL de agua son iguales a los mL de disolución.

$$\text{ppm CaCO}_3 = \frac{0.03 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ mL disolución}} * \frac{1,000 \text{ mg CaCO}_3}{1 \text{ g CaCO}_3} * \frac{1,000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 300 \text{ ppm}$$

Otro ejemplo, si la concentración de mercurio en una muestra de agua contaminada es de 5 *ppm* ¿Qué cantidad de mercurio está en 20 kg de esa muestra de agua?

Simplemente se emplea la definición:

$$mg \text{ de Hg} = 20 \text{ kg de muestra} * \frac{5 \text{ mg Hg}}{1 \text{ kg de muestra}} = 100 \text{ mg de Hg}$$

Si deseamos obtener la concentración *mol/L* debemos entender que la densidad es 1 *kg/L* y necesitamos la *MM* del mercurio.

$$mol/L = \frac{100 \text{ mg Hg}}{20 \text{ kg muestra}} * \frac{1 \text{ g Hg}}{1,000 \text{ mg Hg}} * \frac{1 \text{ mol Hg}}{200.59 \text{ g Hg}} * \frac{1 \text{ kg muestra}}{1 \text{ L muestra}} = 2.49 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

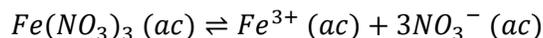
Otra forma de encontrar la concentración en *mol/L* a partir de las *ppm* es:

$$mol/L = \frac{5 \text{ mg Hg}}{1 \text{ L disolución}} * \frac{1 \text{ g Hg}}{1,000 \text{ mg Hg}} * \frac{1 \text{ mol Hg}}{200.59 \text{ g Hg}} = 2.49 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Es importante mencionar que se debe estudiar y comprender las nociones de lo que significan las *ppm* para evitar confusiones.

Hasta el momento hemos hablado de concentraciones para sustancias neutras; pero también es muy común dar concentraciones de los iones involucrados en medio acuoso.

Considerando sustancias con carácter iónico, que se puedan disolver y que se disocian por completo, es posible saber la concentración de los iones. Dicho lo anterior, supongamos una sal como la de $Fe(NO_3)_3$ que en disolución acuosa estaría disociada completamente según la ecuación química:



Adelantándonos al tema de estequiometría, la relación estequiométrica entre el $Fe(NO_3)_3$ con el Fe^{3+} y el NO_3^- es 1 a 1 y 1 a 3 respectivamente. Sabiendo esto, podemos encontrar la concentración de los iones Fe^{3+} y NO_3^- .

Se preparan 250 *mL* de disolución con 3.28 *g* de $Fe(NO_3)_3$, determina la concentración de los iones en *mol/L* (*MM* = 241.86 *g/mol* $Fe(NO_3)_3$).

$$mol/L Fe^{3+} = \frac{3.28 \text{ g } Fe(NO_3)_3}{250 \text{ mL disol}} * \frac{1 \text{ mol } Fe(NO_3)_3}{241.86 \text{ g } Fe(NO_3)_3} * \frac{1 \text{ mol } Fe^{3+}}{1 \text{ mol } Fe(NO_3)_3} * \frac{1,000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}}$$

$$mol/L Fe^{3+} = 0.0542 \text{ mol/L}$$

$$mol/L NO_3^- = \frac{3.28 \text{ g } Fe(NO_3)_3}{250 \text{ mL disol}} * \frac{1 \text{ mol } Fe(NO_3)_3}{241.86 \text{ g } Fe(NO_3)_3} * \frac{3 \text{ mol } NO_3^-}{1 \text{ mol } Fe(NO_3)_3} * \frac{1,000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}}$$

$$mol/L NO_3^- = 0.1627 \text{ mol/L}$$

Con este ejemplo se tienen que considerar 2 cosas: se debe tener una buena noción de las reglas de solubilidad, así como escribir correctamente la ecuación química de disociación de las sales.

Como otro ejemplo, podemos tener 100 mL de disolución 0.01 mol/L de NaCl y 100 mL de disolución 0.01 mol/L de AlCl₃. Ambas sales se disocian por completo. Si nos preguntan por la concentración de iones cloruro al mezclar ambas disoluciones, y asumiendo “volúmenes aditivos”, es decir, la suma de los volúmenes es igual al volumen total, y aplicando la estequiometría de la ecuación de disociación de cada sal, obtenemos la concentración del cloruro.

$$\text{mol Cl}^- = 0.1 \text{ L disol} * \frac{0.01 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ L disol}} * \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol NaCl}} + 0.1 \text{ L disol} * \frac{0.01 \text{ mol AlCl}_3}{1 \text{ L disol}} * \frac{3 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol AlCl}_3}$$

$$\text{mol Cl}^- = 4 \times 10^{-3} \text{ mol Cl}^-$$

$$\text{mol/L Cl}^- = \frac{4 \times 10^{-3} \text{ mol Cl}^-}{0.2 \text{ L disolución}} = 0.02 \text{ mol/L Cl}^-$$

Referencias

- Gaffney, J. S., & Marley, N. A. (2018). *Chemical Equilibrium*. General Chemistry for Engineers. (pp. 213–239). Elsevier.
- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Reacciones en disolución acuosa. *Química La Ciencia Central* (pp. 144-146) (14a. ed.). Pearson.
- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Propiedades de las disoluciones. *Química La Ciencia Central* (pp. 538-540) (14a. ed.). Pearson.
- Petrucci, R. (2017). Disoluciones y sus propiedades físicas. *Química general* (pp. 641-645) (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Propiedades físicas de las disoluciones. *Química* (pp. 522-526) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.

$$FD = \frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$FD = \frac{0.3 \text{ mol/L}}{0.012 \text{ mol/L}} = 25$$

$$FD = \frac{250.0 \text{ mL}}{10.0 \text{ mL}} = 25$$

El factor de dilución del problema anterior es de 25. Es común encontrar diferentes formas para expresar el factor de dilución, como las siguientes:

$$FD = 25, 1:25, 1/25, 0.04$$

La expresión 1:25 también se conoce como "Razón de dilución" y junto con la de 25 son las más utilizadas. La de 0.04 es simplemente la división 1/25 y es también empleada. Lo más recomendable es utilizar como factor de dilución el número entero, para este ejemplo es 25 y es el que usaremos de aquí en adelante.

Conociendo el factor de dilución podemos saber la concentración final (C_2) si conocemos la inicial (C_1), de la misma manera podemos conocer C_1 si conocemos C_2 . Para nuestro ejercicio sería:

$$C_2 = \frac{C_1}{FD} = \frac{0.3 \text{ mol/L}}{25} = 0.012 \text{ mol/L}$$

$$C_1 = C_2 * FD = (0.012 \text{ mol/L})(25) = 0.3 \text{ mol/L}$$

Hay que observar también que se puede saber el volumen final (V_2) si se tiene el volumen inicial (V_1) y viceversa.

$$V_2 = FD * V_1 = (25)(10 \text{ mL}) = 250 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{V_2}{FD} = \frac{250.0 \text{ mL}}{25} = 10.0 \text{ mL}$$

Hagamos otro problema. Se tiene una disolución de NaCl 0.3 mol/L, ¿Qué cantidad de disolución se debe retirar para que al volver a llegar al aforo tengamos una disolución de 0.012 mol/L de NaCl?

Para este segundo problema nos sigue sirviendo el esquema 1.

El nivel del problema es ahora un poco complicado, sin embargo, es posible entender que la información que tenemos para el problema es:

$C_1 = 0.3 \text{ mol/L}$, $C_2 = 0.012 \text{ mol/L}$ y $V_2 = 250.0 \text{ mL}$. La incógnita ahora es V_1 . Pudiera entenderse que V_1 es 250.0 mL, pero no, porque como bien indica la redacción del problema, se va a retirar un volumen de la disolución 1 por lo que V_1 es incógnita. También ya se entendió que $n_1 = n_2$, y que las podemos obtener con C_2 y V_2 :

$$n_1 = n_2 = C_2 V_2 = 0.25 \text{ L disolución} * \frac{0.012 \text{ mol}}{1 \text{ L disolución}} = 0.003 \text{ mol NaCl}$$

Por lo que con n_1 y C_1 podemos obtener V_1 :

$$V_1 = \frac{n_1}{C_1} = 0.003 \text{ mol NaCl} * \frac{4 \text{ L disolución}}{20.3 \text{ mol NaCl}} = 0.01 \text{ L disolución} = 10 \text{ mL disolución}$$

Aún no tenemos la respuesta al problema; ya que V_1 es la cantidad de disolución que debe permanecer en el matraz, por lo que el volumen que se debe retirar es:

Volumen por retirar de disolución: $250 \text{ mL} - 10 \text{ mL} = 240 \text{ mL}$ a retirar

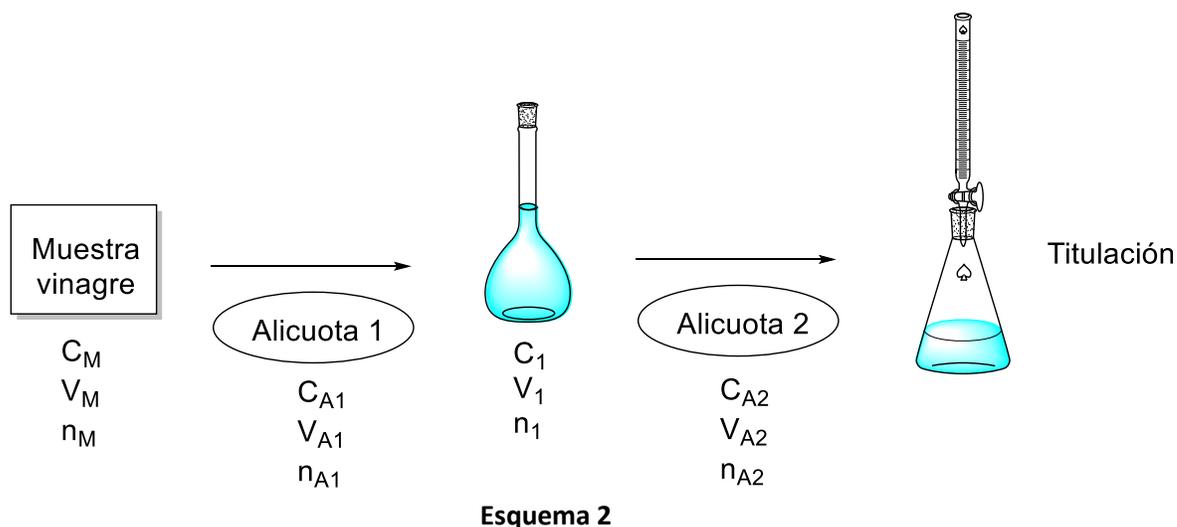
La respuesta a este problema es 240 mL .

Hemos manejado C_i en unidades mol/L , pero se puede manejar cualquiera de las unidades de concentración. De las más comunes, además de mol/L se maneja $\%m/v$ y ppm .

Un término que se encuentra en problemas de dilución es la "alícuota". La alícuota es una parte que se toma de una muestra cuyas propiedades físicas y químicas, así como su composición, representan las de la muestra original. Ejemplo:

Se toma una alícuota de 10.0 mL de un vinagre comercial y se colocan en un matraz volumétrico de 100.0 mL , el cual se afora con agua destilada. De esta nueva disolución se toma una alícuota de 20.0 mL que se coloca en un matraz Erlenmeyer, se agrega suficiente agua destilada para determinar su concentración mediante una valoración con hidróxido de sodio. Se encuentra que hay 0.00233 mol de un ácido acético después de la titulación, ¿Cuál es la concentración en $\%m/v$ de ácido acético en la muestra comercial de vinagre?

Primero, mostramos un esquema (esquema 2) del problema para visualizar el proceso y las variables.



Las variables que conocemos por el problema son:

$V_{A1} = 10.0 \text{ mL}$, $V_1 = 100.0 \text{ mL}$, $V_{A2} = 20.0 \text{ mL}$ y $n_{A2} = 0.00233 \text{ mol}$ de ácido acético

El problema se puede resolver de varias formas, una de estas es calculando los moles n_1 y n_{A1} . No podemos saber los moles de la muestra de vinagre (n_M), pero no las necesitamos. Tenemos los moles de la alícuota 2 (n_{A2}) que están contenidos en el volumen de esta (V_{A2}) y provienen de una parte de la disolución 1 que tiene un volumen total V_1 . Por lo que con la relación de los volúmenes V_1 y V_{A2} podemos encontrar n_1 .

$$n_1 = n_{A2} * \frac{V_1}{V_{A2}} = 0.00233 \text{ mol} * \frac{100.0 \text{ mL}}{20.0 \text{ mL}} = 0.01165 \text{ mol}$$

Todos los moles n_1 provinieron de la alícuota 1 por lo que $n_1 = n_{A1} = 0.01165 \text{ mol}$

El siguiente paso es encontrar C_{A1} en %m/v, ya que conocemos la masa molar del ácido acético que es 60 g/mol y el volumen de la alícuota $V_{A1} = 10.0 \text{ mL}$, entonces:

$$C_{A1} = 0.01165 \text{ mol} * \frac{60 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1}{10.0 \text{ mL}} * 100 = 7 \%m/v$$

Se debe entender que la concentración de la alícuota 1 (C_{A1}) es la misma que la concentración de la muestra de vinagre comercial (C_M), esto debido a la definición de la "alícuota" y, además, que la concentración es una propiedad intensiva, por lo que la respuesta al problema es:

$$C_M = C_{A1} = 7 \%m/v$$

El volumen de la muestra de vinagre V_M no se tiene, no se puede calcular; pero no fue necesario para resolver el problema.

Otra forma para resolver el problema es calculando la concentración de la alícuota 2 C_{A2} , ya que conocemos los moles n_{A2} , la masa molar y el volumen de la alícuota (V_{A2}).

$$C_{A2} = 0.00233 \text{ mol} * \frac{60 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1}{20.0 \text{ mL}} * 100 = 0.7 \%m/v$$

La alícuota 2 es una parte de la disolución 1 y por lo tanto $C_{A2} = C_1 = 0.7 \%m/v$

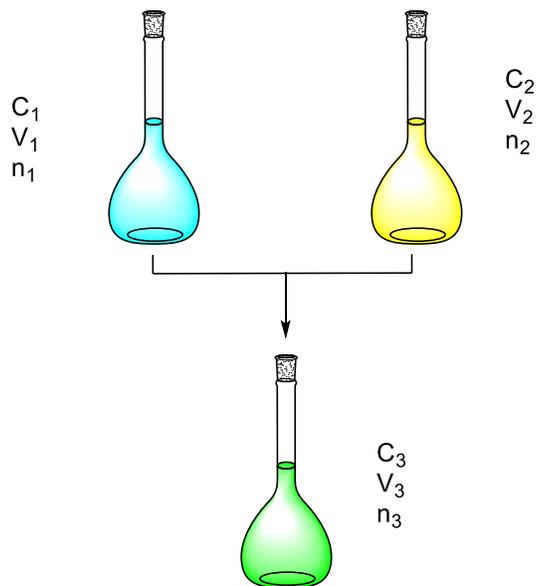
Solo nos queda como paso final encontrar C_{A1} y como ya vimos es la respuesta del problema. C_1 está contenido en V_1 y C_{A1} está contenido en V_{A1} , por lo que la relación de los volúmenes V_1 y V_{A1} (factor de dilución) nos da el resultado final.

$$C_M = C_{A1} = C_1 * \frac{V_1}{V_{A1}} = 0.7 \%m/v * \frac{100.0 \text{ mL}}{10.0 \text{ mL}} = 7 \%m/v$$

Lo más importante, independientemente del camino a seguir, es que se entienda y razone todos los procesos involucrados.

El ultimo problema de diluciones será aquel en el que se preparará, una disolución a partir de dos disoluciones. El valor de la concentración de la disolución final estará entre los valores de las concentraciones de las disoluciones que la conformaron.

Calcula el volumen de una disolución de 6 mol/L de hidróxido de sodio que se debe agregar a 500.0 mL de una disolución de 3.56 mol/L de hidróxido de sodio para tener una concentración final de 4.33 mol/L de hidróxido de sodio. Ilustramos el problema en el esquema 3:



Esquema 3

Con los datos que nos muestra el problema, las variables que conocemos son: $C_1 = 6 \text{ mol/L}$, $C_2 = 3.65 \text{ mol/L}$, $V_2 = 500.0 \text{ mL}$, $C_3 = 4.33 \text{ mol/L}$

Los moles de la disolución 3 (n_3) provienen de los moles de la disolución 1 (n_1) y la disolución 2 (n_2).

$$n_1 + n_2 = n_3 \dots (1)$$

Podemos calcular los moles de cada disolución como ya sabemos:

$$n_i = C_i V_i \dots (2)$$

Sustituyendo (2) en (1):

$$C_1 V_1 + C_2 V_2 = C_3 V_3 \dots (3)$$

Si asumimos volúmenes aditivos, tenemos:

$$V_1 + V_2 = V_3 \dots (4)$$

Si sustituimos valores en las expresiones (3) y (4) nos queda:

$$(6 \text{ mol/L})V_1 + (3.65 \text{ mol/L})(0.5 \text{ L}) = (4.33 \text{ mol/L})V_3 \dots (5)$$

$$V_1 + 0.5 \text{ L} = V_3 \dots (6)$$

Llegamos a dos ecuaciones con dos incógnitas que se pueden resolver matemáticamente. Como la pregunta del problema es saber el volumen V_1 , lo más sencillo es sustituir (6) en (5) y despejar V_1 .

$$(6 \text{ mol/L})V_1 + 1.825 \text{ mol} = (4.33 \text{ mol/L})(V_1 + 0.5 \text{ L})$$

$$(6 \text{ mol/L})V_1 + 1.825 \text{ mol} = (4.33 \text{ mol/L})V_1 + 2.165 \text{ mol}$$

$$(6 \text{ mol/L})V_1 - (4.33 \text{ mol/L})V_1 = 2.165 \text{ mol} - 1.825 \text{ mol}$$

$$(1.67 \text{ mol/L})V_1 = 0.34 \text{ mol}$$

$$V_1 = \frac{0.34 \text{ mol}}{1.67 \text{ mol/L}} = 0.2036 \text{ L} = 203.6 \text{ mL}$$

La respuesta al problema es 203.6 mL de la disolución de 6 mol/L de hidróxido de sodio.

Se debe tener en cuenta que se puede preguntar en este problema cualquier variable que no se conozca y la respuesta vendrá de la solución de un sistema de ecuaciones.

Referencias

- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Reacciones en disolución acuosa. *Química La Ciencia Central* (pp. 147-149) (14a. ed.). Pearson.
- Petrucci, R. (2017). Las reacciones químicas. *Química general* (pp. 125) (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Reacciones en disolución acuosa. *Química* (pp. 147-149) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.

Balaceo de ecuaciones químicas

Existen varios métodos de balanceo de ecuaciones químicas. Dentro de los más mencionados está el balanceo redox y el ion electrón. Es muy importante saber el medio de reacción (ácido o básico); ya sea porque la misma ecuación lo dice o en la redacción de los ejercicios lo menciona.

A continuación, se enumeran las reglas generales para realizar el balanceo. Se debe saber que no se están siguiendo exactamente las reglas del método ion electrón o del método redox; pero estas reglas funcionan para hacer un balanceo de ecuaciones químicas.

Reglas generales:

1. Se determina qué átomos son los que están cambiando su estado de oxidación.
2. Se escribe una ecuación iónica para cada átomo con su estado de oxidación correspondiente. Si el átomo tiene subíndice; se coloca con todo y el subíndice, teniendo en cuenta que la carga total será el número de veces del subíndice por el grado de oxidación del átomo. Si el átomo está unido a Oxígenos y/o Hidrógenos, se escriben con estos y se coloca la carga total que será la suma de los números de oxidación de todos los átomos de la especie (puede ser que de cero).

Nota:

- a) El estado de oxidación del oxígeno normalmente es de 2(-). La principal excepción es en los peróxidos, que tienen al ion O_2^{2-} , donde cada átomo de oxígeno tiene un número de oxidación de 1(-).
- b) El estado de oxidación del hidrógeno es 1(+) cuando está unido a no metales y 1(-) cuando está unido a metales (revisar estructura de Lewis ya que suele haber confusiones en este punto).

Se identifica a cada ecuación química como oxidación si aumenta el número de oxidación del átomo (se está oxidando el átomo), y como de reducción si disminuye el número de oxidación del átomo (se está reduciendo el átomo). Ver figura 3.

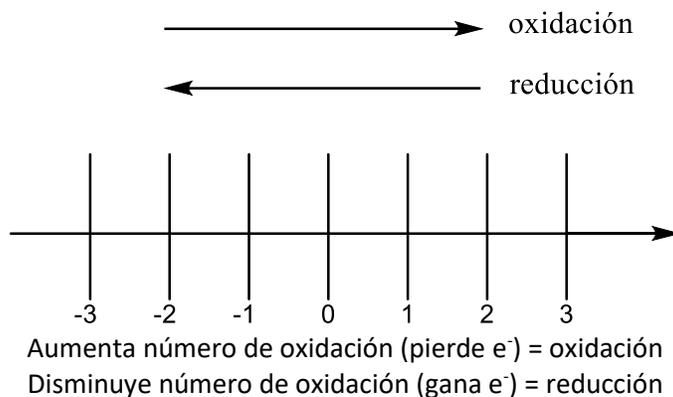


Figura 3. Escala de estados de oxidación. Si el cambio es a la derecha es oxidación. Si el cambio es a la izquierda es reducción.

3. Si se indica o si en la ecuación principal hay especies ácidas, se balancea en medio ácido. Sin embargo, si se indica o si en la ecuación principal hay bases (principalmente hidróxidos) se balancea en medio básico.

MEDIO ÁCIDO

- I. Se balancea el átomo que está cambiando su estado de oxidación.
- II. Si hay oxígenos, estos se balancean con tantas aguas como oxígenos haya.
- III. Si hay hidrógenos y/o los que aparezcan debido a que se colocan aguas, se balancean con H^+ , tantos como se requieran.
- IV. No es muy común este punto, pero de haber otro átomo distinto a los mencionados, se determina su estado de oxidación y se balancea este con tantos átomos que se necesiten, conservando su estado de oxidación (estos son iones espectadores).
- V. Se suman las cargas totales de cada especie en los reactivos, así como también se suman las cargas totales de cada especie en los productos. La carga total de todos los reactivos debe ser igual a la carga total de todos los productos, en caso de no ser así, se balancea colocando tantos electrones (e^-) como se necesiten, del lado correspondiente (productos o reactivos), para que se cumpla que: cargas totales de reactivos = cargas totales de productos.
- VI. Pasar al paso no. 4

MEDIO BÁSICO

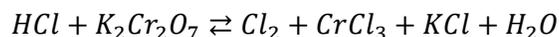
- i. Se realiza el punto I del medio ácido.
 - ii. Si hay oxígenos, puede haber dos casos:
 - a) Del mismo lado de la ecuación química donde haya oxígenos se colocan tantas aguas como oxígenos, y del otro lado de la ecuación química se ponen el doble de hidroxilos (OH^-) que de moléculas de agua.
 - b) Si se tienen oxígenos unidos al átomo como hidróxidos, se balancea colocando tantos hidróxidos del otro lado de la ecuación química como se necesiten.
 - iii. Se realizan los pasos IV y V del medio ácido.
 - iv. Pasar al paso no. 4
-
4. Se identifica a la ecuación de oxidación a aquella en donde los electrones estén del lado de los productos y a la ecuación de reducción en donde los electrones estén del lado de los reactivos.
 5. Se multiplica la ecuación de oxidación por el número de electrones que se intercambian en la ecuación de reducción y se multiplica la ecuación de reducción por el número de electrones que se intercambian en la ecuación de oxidación. Antes de multiplicar, factorizar ambos números de electrones con el máximo común denominador.
 6. Después de multiplicar, se suman las ecuaciones químicas. Deben quedar el mismo número de electrones tanto de un lado como del otro en la ecuación química, por lo que se eliminan.
 7. Se restan las especies de las aguas, los H^+ , los hidroxilos, y/o cualquier especie que esté de ambos lados de la ecuación química, dejando el resultado de la resta, de lado de la ecuación donde se encuentre la especie en mayor cantidad. En este punto ya se tiene la ecuación química iónica balanceada.

8. Para balancear la ecuación molecular, se colocan los coeficientes estequiométricos de la ecuación iónica balanceada en la especie correspondiente de la ecuación molecular, empezando por aquellas en donde están los átomos que cambiaron sus estados de oxidación y después con las otras especies.
9. Por último, la cantidad de cada átomo en un lado de la ecuación química debe ser igual al mismo átomo del otro lado de la ecuación química.

A veces se deben hacer ajustes, pero estos son mínimos, sobre todo con átomos o especies que no estaban presentes en las ecuaciones iónicas pero que si están en la ecuación principal molecular.

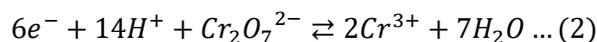
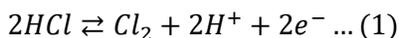
Para ejemplificar estas reglas generales haremos unos pocos ejemplos, mencionando a grandes rasgos los puntos de las reglas generales:

Ejemplo 1:



El simple hecho de ver el HCl nos indica que el medio es ácido.

Los átomos que cambian su estado de oxidación son el cloro y el cromo, por lo que se escriben 2 ecuaciones iónicas.

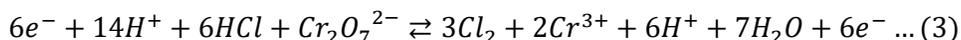
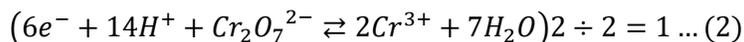
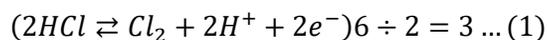


Para la ecuación (1): el cloro del lado izquierdo está con un hidrógeno, se coloca todo el HCl. En el HCl se coloca como coeficiente 2, ya que del lado derecho hay 2 cloros (Cl₂). Los hidrógenos se balancearon con H⁺. Del lado izquierdo la suma total de cargas es cero y del lado derecho es 2(+) (por los dos H⁺), para que en ambos lados de la ecuación sea la misma carga total, se colocan 2e⁻ del lado derecho (así suma cero en ambos lados de la ecuación). La ecuación 1 es la reacción de oxidación (e⁻ del lado de los productos).

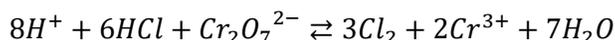
Para la ecuación (2): el cromo del lado izquierdo se coloca con los oxígenos, no se pone el potasio pues es ion espectador y se pone la carga total de la especie 2(-). El cromo del lado derecho se pone con su estado de oxidación 3(+) y sin su contra ion Cl(-) que es ion espectador.

Se coloca el coeficiente 2 en Cr³⁺ porque del lado izquierdo hay 2 cromos (Cr₂O₇²⁻) y hay 7 H₂O del lado derecho porque hay 7 oxígenos del lado izquierdo (Cr₂O₇²⁻). Se balancea con 14 H⁺ del lado izquierdo porque del lado derecho hay 14 hidrógenos (7 H₂O). La suma de las cargas totales del lado izquierdo es de 12+ (14+ por los 14 H⁺ y menos 2 por la carga de Cr₂O₇²⁻). La suma de cargas totales del lado derecho es de 6+ (por los 2 Cr³⁺); para que haya el mismo número de cargas del lado izquierdo y del lado derecho se colocan 6e⁻ del lado izquierdo (así suma 6+ de ambos lados de la ecuación). La ecuación 2 es la reacción de reducción (e⁻ del lado de los reactivos).

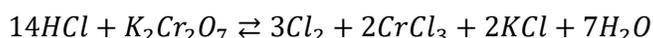
El intercambio de electrones en la ecuación (1) y (2) son 2 y 6 respectivamente por lo que se puede factorizar por el máximo común denominador, el cual sería de 2, por lo que queda:



La ecuación (1) se multiplica por 3 y la ecuación (2) por 1 y se suman ambas ecuaciones para dar la ecuación (3). En la ecuación (3) notar que en ambos lados de la ecuación hay electrones y H^+ , por lo que se restan. Los electrones se cancelan (siempre es así) y quedan 8 H^+ que se colocan del lado izquierdo de la ecuación porque es donde había más H^+ . La ecuación (3) finalmente queda:



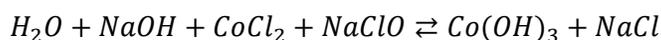
Esta es la ecuación iónica balanceada. Ahora colocamos los coeficientes estequiométricos en la especie correspondiente en la ecuación completa la cual nos queda:



Los ajustes que se hicieron son: los 14 HCl resultaron de la suma de los coeficientes 8 y 6 de las especies H^+ y HCl de la ecuación química iónica. El coeficiente estequiométrico de 2 KCl es porque en el lado de los reactivos de la ecuación hay 2 potasios ($K_2Cr_2O_7$).

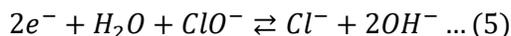
El agente oxidante es el $K_2Cr_2O_7$ (todo completo) y el agente reductor es el HCl (todo completo).

Ejemplo 2:



La presencia del NaOH nos indica que el medio es básico

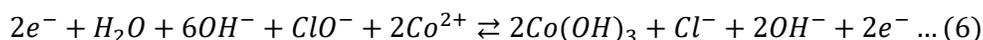
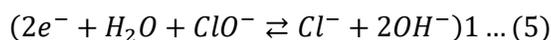
Los átomos que cambian su estado de oxidación son el cloro y el cobalto por lo que se escriben 2 ecuaciones iónicas:



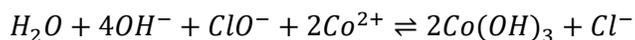
Para la ecuación (4): el cobalto del lado izquierdo se pone Co^{2+} sin su contra ion (el Cl^- es ion espectador). El cobalto del lado derecho está unido a oxígenos (hidroxilos) y se ponen todos. Los hidróxidos se balancean con hidroxilos, por lo que se ponen 3 hidroxilos del lado izquierdo (3 OH^-). Hay una carga total de 1- del lado izquierdo (resultado de 3- por los 3 hidroxilos y 2+ por el cobalto) y carga total cero del lado derecho ya que toda la especie $Co(OH)_3$ es neutra, por lo que para que se tengan las mismas cargas totales del lado izquierdo y del lado derecho se colocó 1 e^- del lado derecho. La ecuación (4) es la reacción de oxidación.

Para la ecuación (5): se pone el cloro como hipoclorito (ClO^-) sin el ion espectador Na^+ . El cloro del lado derecho se pone como cloruro (Cl^-) sin el ion espectador Na^+ . El ClO^- tiene un oxígeno, por lo que se pone un agua del lado de los reactivos y el doble de hidroxilos del lado derecho, es decir, 2OH^- . Tenemos una carga total de 1^- del lado izquierdo por el ClO^- y del lado derecho tenemos una carga total de 3^- , 1^- por el cloruro y 2^- por los hidroxilos, por lo que se colocan $2 e^-$ del lado izquierdo para tener el mismo número de cargas del lado izquierdo y del lado derecho de la ecuación. La ecuación (5) es la reacción de reducción.

El intercambio de electrones en las ecuaciones (4) y (5) son 1 y 2 electrones respectivamente.



La ecuación (4) se multiplica por 2 y la ecuación (5) se multiplica por 1 y se suman las dos ecuaciones para dar la ecuación (6). Notar que en la ecuación (6) tenemos en ambos lados de la ecuación electrones (e^-) e hidroxilos, por lo que restamos ambas especies. Los electrones se anulan y por otro lado nos quedan 4 hidroxilos que se ponen del lado izquierdo ya que ahí había más hidroxilos. La ecuación (6) queda



Ya balanceada la ecuación iónica, se ponen los coeficientes estequiométricos de esta en la ecuación completa.



El único ajuste que se realiza es colocar 5 NaCl debido a que del lado izquierdo de la ecuación hay 5 sodios (4 de NaOH y 1 de NaClO).

El agente oxidante es el NaClO (todo completo) y el agente reductor es el CoCl_2 (todo completo).

Determinación de estados de oxidación de los átomos

Para poder determinar los estados de oxidación en los átomos de una molécula o un ion es necesario tener en cuenta varios aspectos y empezar definiendo algunas características importantes.

El número de oxidación son los diferentes estados de oxidación que puede tener un átomo. Por ejemplo, los números de oxidación del nitrógeno son $5+$, $4+$, $3+$, $2+$, $3-$, todos estos en su conjunto son sus números de oxidación.

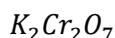
El estado de oxidación es directamente un número de oxidación, es la carga que tiene un átomo en una molécula o en un ion. Por ejemplo, para N^{5+} el nitrógeno tiene un estado de oxidación de $5+$.

Con la siguiente lista nos podremos basar para encontrar estados de oxidación de diferentes elementos en una molécula o en un ion.

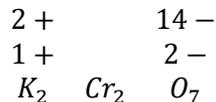
- El estado de oxidación es 0 para elementos libres (Hg, Ag, Mg, Na, etc.) y elementos moleculares (O₂, Cl₂, H₂, N₂, P₄, S₈, etc.)
Los siguientes estados de oxidación son muy comunes.
- Oxígeno (2-) y peróxido (O₂²⁻) el oxígeno tiene un estado de oxidación de (1-)
- Hidrógeno (1+)
- Cationes del grupo 1 (1+) y grupo 2 (2+)
- Aniones del grupo 17 (1-)
- En moléculas, la suma de todos los estados de oxidación es igual a 0
- En iones, la suma de todos los estados de oxidación es igual a la carga del ion

Ejemplos:

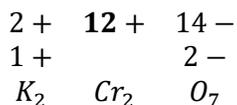
Dicromato de potasio



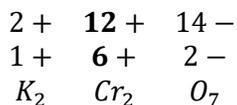
Al ser una molécula la carga total es 0. Sabemos que el oxígeno tiene un estado de oxidación de 2- y al haber 7 oxígenos la carga total de los oxígenos es de 14-. El potasio pertenece al grupo 1 por lo que su estado de oxidación es 1+ y al haber 2 potasios la carga total es de 2+.



Toda la carga de los átomos debe ser neutro, es decir, una carga total de 0, por lo que, para saber el estado de oxidación del cromo, debemos ver qué carga se tiene al momento, en este caso 12-, por lo que la carga total del cromo debe ser 12+ para que la molécula sea neutra.



Al tener 2 Cromos con una carga total de 12+ quiere decir que el estado de oxidación del cromo es 6+

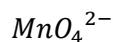


Lo más recomendable es comprobar en la literatura que el cromo dentro de sus números de oxidación tenga como estado de oxidación 6+. Para corroborar que toda la molécula tenga carga neutra se realiza la suma de las cargas de los átomos en la molécula.

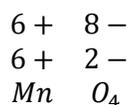
$$(1^+)(2) + (6^+)(2) + (2^-)(7) = 0$$

Para un ion como el manganato el ejercicio será similar.

Manganato (carga 2-)



Para saber qué estado de oxidación tiene el manganeso, comenzamos el análisis con el oxígeno, como sabemos, usualmente tiene una carga de 2- por lo que la carga total de los oxígenos en el ion es de 8-, para tener una carga de 2- en el ion, el manganeso debe tener un estado de oxidación de 6+ y lo corroboramos en la literatura, lo cual es correcto.



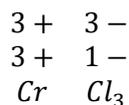
Al hacer la suma de las cargas nos debe dar una carga de 2-

$$(6^+)(1) + (2^-)(4) = 2^-$$

Cloruro de cromo (III)



El cloro al ser un elemento de la familia 17 tiene un estado de oxidación de 1-, por lo que, al haber 3 cloros, la carga total de cloros es de 3- por lo tanto, el cromo tiene un estado de oxidación de 3+ para que la molécula sea neutra y lo comprobamos en la literatura.



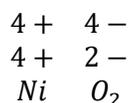
$$(3^+)(1) + (1^-)(3) = 0$$

Para la mayoría de las moléculas, se puede determinar los estados de oxidación de los átomos siguiendo las reglas anteriormente explicadas; pero hay casos especiales en donde no se cumplen dichas reglas generales, veamos algunos ejemplos:

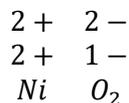
Peróxido de níquel



Si seguimos las reglas que seguimos hasta el momento, el oxígeno tendría un estado de oxidación de 2- y una carga total de 4- y por lo tanto el níquel de 4+ para que la molécula sea neutra.



El problema es que, al revisar en la literatura, el níquel no tiene un estado de oxidación de 4+. Como se vio anteriormente, el oxígeno tiene un estado de oxidación de 2- normalmente, pero en el caso de los peróxidos se tiene un estado de oxidación de 1- por lo que al determinar los estados de oxidación será de la siguiente manera:



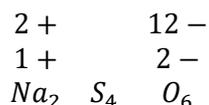
Al revisar la literatura, se encuentra que el níquel si tiene un estado de oxidación de 2+ por lo que la suma de las cargas será de 0

$$(2^+)(1) + (1^-)(2) = 0$$

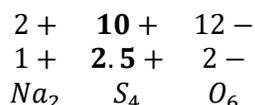
Tetratiónato de sodio



Si se siguen las reglas hasta el momento para el cálculo del estado de oxidación del azufre, el oxígeno al tener un estado de oxidación de 2-, tendrá una carga total de 12- y el sodio al ser del grupo 1 tendrá un estado de oxidación de 1+ y una carga total de 2+



Para tener una carga total de 0, la carga total de los azufres tendría que ser de 10+ y por lo tanto el azufre tendría un estado de oxidación de 2.5+



$$(1^+)(2) + (2.5^+)(4) + (2^-)(6) = 0$$

Ningún elemento puede tener un estado de oxidación fraccionario a pesar de que las cargas den una carga total de 0.

Para dar una explicación se tienen que determinar los estados de oxidación de cada átomo a partir de la estructura de Lewis.

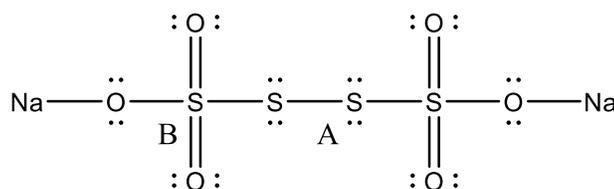


Figura 4. Estructura de Lewis del $Na_2S_4O_6$

Para determinar el estado de oxidación de un átomo en una molécula se emplea la siguiente ecuación

$$\text{Estado de oxidación} = e^- \text{ de valencia} - e^- \text{ del átomo en la estructura de Lewis}$$

Haremos el cálculo para el átomo de azufre. En esta estructura hay dos tipos diferentes de azufre como se muestra en la figura 4, los azufres están etiquetados como A y dos azufres B. El azufre A está enlazado a dos átomos de azufre y al tener la misma electronegatividad se reparten los electrones del enlace, uno para cada átomo de azufre. Para determinar su estado de oxidación el azufre A tiene 6 electrones de valencia y 6 electrones en la estructura de Lewis, 4 electrones de 2 pares libres y 1 electrón por cada enlace por lo que el total es de 6. Lo que nos da un estado de oxidación de 0.

$$6e^- \text{ de valencia} - 6e^- \text{ en estructura de Lewis} = 0$$

El azufre tipo B tiene unido un azufre a su lado derecho, por lo que se queda con 1 electrón proveniente del enlace S-S, por otra parte, se encuentra unido a 3 oxígenos los cuales son más electronegativos que el azufre por lo que se lleva a todos los electrones. Ahora para determinar su estado de oxidación, el azufre tipo B tiene 6 electrones de valencia y solo tiene 1 electrón que provino del enlace con el azufre tipo A.

$$6e^- \text{ de valencia} - 1e^- \text{ en estructura de Lewis} = 5 +$$

Se realiza un promedio de todos los estados de oxidación de los azufres en la molécula y da como resultado 2.5+ y esta es la explicación del porque anteriormente nos había dado un estado de oxidación de 2.5+ pues viene de un estudio en la estructura de Lewis.

$$\text{Edo Oxd} = \frac{0 + 0 + 5 + 5}{4} = 2.5$$

Referencias

- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Electroquímica. *Química La Ciencia Central* (pp. 852-856) (14a. ed.). Pearson.
- Petrucci, R. (2017). Introducción a las reacciones en disolución acuosa. *Química general* (pp. 167-178) (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Electroquímica. *Química* (pp. 813-816) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Relaciones de masa en las reacciones químicas. *Química* (pp. 92-95) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Reacciones en disolución acuosa. *Química* (pp. 132-137) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.

Estequiometría, relación estequiométrica, reactivo limitante y rendimiento de reacción.

El trabajar con cálculos estequiométricos implica conocer las expresiones de la concentración para calcular los moles, así como pasar de masa a mol mediante la masa molar.

Hay cálculos estequiométricos que se hacen con equivalentes químicos por lo que se tiene que saber con exactitud cómo obtener estos.

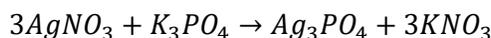
Es fundamental el tener las ecuaciones químicas de las reacciones perfectamente balanceadas ya sea al tanteo o por los métodos ion-electrón o redox.

En esta parte trabajaremos los ejercicios con reacciones ya balanceadas.

Normalmente tenemos que conocer los moles de una especie, ya sea del producto o reactivo, y se nos preguntará la cantidad de sustancia de la otra especie que reaccionará o se formará respectivamente.

Ejemplo:

¿Cuántos litros de disolución de nitrato de plata 0.2 mol/L deben usarse para que reaccionen completamente con 12.2 gramos de fosfato de potasio, de acuerdo con la siguiente reacción?



Hay que enfatizar que para cualquier cálculo estequiométrico se deben de obtener los moles, en este caso para la especie de la cual tenemos datos, el K_3PO_4 . Empleando la masa molar del fosfato de potasio:

$$\text{mol K}_3\text{PO}_4 = 12.2 \text{ g K}_3\text{PO}_4 * \frac{1 \text{ mol K}_3\text{PO}_4}{212 \text{ g K}_3\text{PO}_4} = 0.0575 \text{ mol K}_3\text{PO}_4$$

Con los moles de fosfato de potasio calculamos los moles del nitrato de plata, con ayuda de la **relación estequiométrica** ($3 \text{ mol de AgNO}_3 / 1 \text{ mol K}_3\text{PO}_4$):

$$\text{mol AgNO}_3 = 0.0575 \text{ mol K}_3\text{PO}_4 * \frac{3 \text{ mol AgNO}_3}{1 \text{ mol K}_3\text{PO}_4} = 0.1725 \text{ mol AgNO}_3$$

La **relación estequiométrica** se obtiene de la ecuación química balanceada. En donde el coeficiente estequiométrico del nitrato de plata es 3 y el del fosfato de potasio es 1.

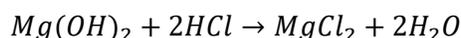
Con el dato de los moles de nitrato de plata ya podemos calcular el volumen que se necesita de la disolución de acuerdo con el siguiente cálculo.

$$\text{volumen disolución de AgNO}_3 = 0.1725 \text{ mol AgNO}_3 * \frac{1 \text{ L disolución}}{0.2 \text{ mol AgNO}_3} = 0.8625 \text{ L AgNO}_3$$

El resultado del problema es 0.8625 L de disolución de nitrato de plata.

Realicemos otro ejercicio:

Para el siguiente problema se nos pide calcular el rendimiento de una reacción:



De acuerdo con la ecuación planteada, se hace reaccionar 60 g de hidróxido de magnesio de 85 % de pureza con 120 mL de disolución de ácido clorhídrico 6 mol/L. Si solo se obtienen 25 g de cloruro de magnesio puro ¿Cuál es el rendimiento de la reacción?

Al ser un problema de estequiometría, lo primero que se tiene que hacer es calcular los moles de ambos reactivos que nos proporciona el problema. Se requiere la masa molar del hidróxido de magnesio que es 58.3 g/mol.

$$mol Mg(OH)_2 = 60 g Mg(OH)_2_{impuros} * \frac{85 g Mg(OH)_2}{100 g Mg(OH)_2_{impuros}} * \frac{1 mol Mg(OH)_2}{58.3 g Mg(OH)_2} = 0.8748 mol Mg(OH)_2$$

Observar que los 60 g de hidróxido de magnesio se colocan impuros en la expresión para que, con la pureza, encontremos los gramos de hidróxido de magnesio puros y posteriormente los moles de estos. Ahora calculemos los moles de HCl.

$$mol HCl = 120 mL disolución * \frac{1 L disolución}{1,000 mL disolución} * \frac{6 mol HCl}{1 L disolución} = 0.72 mol HCl$$

Ahora vamos a ver cuál de estas dos especies es el **reactivo limitante** y para esto nos ayudamos de los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada.

$$Reactivo Limitante Mg(OH)_2 = \frac{0.8748 mol Mg(OH)_2}{1 mol Mg(OH)_2} = 0.8748$$

$$Reactivo Limitante HCl = \frac{0.72 mol HCl}{2 mol HCl} = 0.36$$

Con base en las operaciones anteriores, el reactivo limitante es el ácido clorhídrico; ya que es el de menor valor y con los moles de éste se realizarán los cálculos estequiométricos para encontrar los moles de cloruro de magnesio.

$$mol MgCl_2 = 0.72 mol HCl * \frac{1 mol MgCl_2}{2 mol HCl} = 0.36 mol MgCl_2$$

Calculamos la masa teórica que se forma de cloruro de magnesio con ayuda de su masa molar.

$$masa teórica MgCl_2 = 0.36 mol MgCl_2 * \frac{95.2 g MgCl_2}{1 mol MgCl_2} = 34.272 g teóricos MgCl_2$$

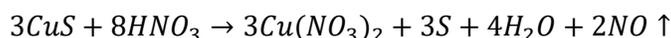
El rendimiento de una reacción se puede calcular con la siguiente expresión:

$$\text{Rendimiento} = \frac{g \text{ reales}}{g \text{ teóricos}} * 100$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{25 \text{ g reales } MgCl_2}{34.272 \text{ g teóricos } MgCl_2} * 100 = 72.95 \%$$

El resultado del problema es un rendimiento de 72.95 %.

En otro problema, vamos a calcular el volumen de un producto en estado de agregación gas que se está formando según la siguiente reacción.



¿Qué volumen de monóxido de nitrógeno en litros se obtienen cuando se hacen reaccionar 16 g de sulfuro de cobre II con 50 mL de ácido nítrico 6 mol/L? Considera que la temperatura es de 25 °C y una presión de 1 atm.

Primero calculamos los moles de los reactivos. En el caso del sulfuro de cobre II requerimos de su masa molar.

$$\text{mol CuS} = 16 \text{ g CuS} * \frac{1 \text{ mol CuS}}{95.6 \text{ g CuS}} = 0.1674 \text{ mol CuS}$$

$$\text{mol HNO}_3 = 50 \text{ mL disolución} * \frac{1 \text{ L disolución}}{1,000 \text{ mL disolución}} * \frac{6 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ L disolución}} = 0.3 \text{ mol HNO}_3$$

Determinemos quien es el **reactivo limitante** y para esto nos ayudamos de los coeficientes estequiométricos.

$$\text{Reactivo Limitante CuS} = \frac{0.1674 \text{ mol CuS}}{3 \text{ mol CuS}} = 0.0558$$

$$\text{Reactivo Limitante HNO}_3 = \frac{0.3 \text{ mol HNO}_3}{8 \text{ mol HNO}_3} = 0.0375$$

Con base en las operaciones anteriores, el reactivo limitante es el ácido nítrico y con los moles de este se realizarán los cálculos estequiométricos para encontrar los moles de monóxido de nitrógeno.

$$\text{mol NO} = 0.3 \text{ mol HNO}_3 * \frac{2 \text{ mol NO}}{8 \text{ mol HNO}_3} = 0.075 \text{ mol NO}$$

Haremos la consideración de que este gas se comporta de manera ideal (*gas ideal*), por lo que utilizaremos la ecuación general correspondiente.

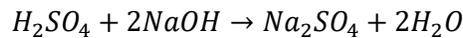
$$PV = nRT$$

Despejando el volumen nos queda de la siguiente manera:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.075 \text{ mol NO}) \left(0.082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right) (25 + 273.15)K}{1 \text{ atm}} = 1.8336 \text{ L}$$

La respuesta al problema es 1.8336 L de monóxido de nitrógeno.

A continuación, resolveremos un ejercicio mediante equivalentes químicos para la siguiente reacción química:



¿Qué volumen de disolución de ácido sulfúrico 0.1 N se requiere para neutralizar completamente 50 mL de hidróxido sodio 0.2 N?

Entre el ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio, reaccionan 1 equivalente químico de cada especie, por lo que la ventaja de resolver este problema por equivalentes químicos es que no necesitamos los coeficientes estequiométricos para nuestras operaciones. Se obtienen los equivalentes químicos de NaOH:

$$EQ \text{ NaOH} = 50 \text{ mL disolución} * \frac{1 \text{ L disolución}}{1,000 \text{ mL disolución}} * \frac{0.2 \text{ EQ NaOH}}{1 \text{ L disolución}} = 0.01 \text{ EQ NaOH}$$

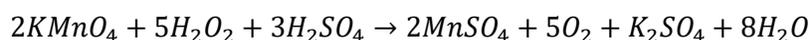
Cuando se resuelve un ejercicio con equivalente químico EQ, la relación *siempre* es que 1 EQ de una especie es a 1 EQ de la otra especie:

$$EQ \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0.01 \text{ EQ NaOH} * \frac{1 \text{ EQ H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ EQ NaOH}} = 0.01 \text{ EQ H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{Volumen disolución H}_2\text{SO}_4 = 0.01 \text{ EQ H}_2\text{SO}_4 * \frac{1 \text{ L disolución}}{0.1 \text{ EQ H}_2\text{SO}_4} = 0.1 \text{ L disolución}$$

El resultado para este ejercicio es 0.1 L de disolución.

Ahora resolveremos un problema de una reacción redox de dos maneras diferentes, mediante mol y mediante equivalentes químicos.



¿Cuál es el porcentaje masa-volumen de una disolución de peróxido de hidrógeno cuando se toman de esta 2.5 mL y se hacen reaccionar con 6.5 mL de permanganato de potasio 0.1 mol/L?

Primero lo resolveremos este problema empleando mol, para esto encontremos la cantidad de sustancia de permanganato de potasio.

$$\text{mol KMnO}_4 = 6.5 \text{ mL disol} * \frac{1 \text{ L disol}}{1,000 \text{ mL disol}} * \frac{0.1 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ L disol}} = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol KMnO}_4$$

Con la relación estequiométrica, se calculan los moles del peróxido de hidrógeno y *posteriormente* el %m/v:

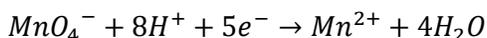
$$\text{mol } H_2O_2 = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4 * \frac{5 \text{ mol } H_2O_2}{2 \text{ mol } KMnO_4} = 1.625 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2O_2$$

$$\%m/v H_2O_2 = 1.625 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2O_2 * \frac{34 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ mol } H_2O_2} * \frac{1}{2.5 \text{ mL disolución}} * 100 = 2.21 \%m/v$$

Se requirió de la masa molar del agua oxigenada la cual es 34 g/mol para calcular el %m/v el cual fue de 2.21.

Veamos cómo se puede resolver el mismo ejercicio equivalentes químicos.

Lo primero es encontrar la concentración normal del permanganato de potasio, para ello nos auxiliaremos de la semirreacción de reducción:



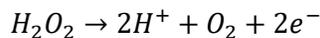
$$N \text{ de } KMnO_4 = \frac{0.1 \text{ mol } KMnO_4}{1 \text{ L disolución}} * \frac{5 \text{ EQ } KMnO_4}{1 \text{ mol } KMnO_4} = 0.5 \text{ N de } KMnO_4$$

En este caso, el número de electrones que se están intercambiando corresponde al número de equivalentes #eq del permanganato de potasio que lo utilizamos para obtener la concentración normal. Ahora calcularemos los equivalentes químicos del permanganato de potasio y del agua oxigenada.

$$EQ \text{ } KMnO_4 = 6.5 \text{ mL disol} * \frac{1 \text{ L disol}}{1,000 \text{ mL disol}} * \frac{0.5 \text{ EQ } KMnO_4}{1 \text{ L disol}} = 3.25 \times 10^{-3} \text{ EQ } KMnO_4$$

$$EQ \text{ } H_2O_2 = 3.25 \times 10^{-3} \text{ EQ } KMnO_4 * \frac{1 \text{ EQ } H_2O_2}{1 \text{ EQ } KMnO_4} = 3.25 \times 10^{-3} \text{ EQ } H_2O_2$$

Entonces vamos a calcular la masa de agua oxigenada que hay en $3.25 \times 10^{-3} \text{ EQ}$ por lo que necesitamos encontrar su número de equivalentes y su masa equivalente. Para esto escribimos la semirreacción de oxidación la cual involucra al peróxido de hidrógeno:



El #eq para el H_2O_2 es 2 EQ/mol:

$$\text{masa equivalente } H_2O_2 = \frac{34 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ mol } H_2O_2} * \frac{1 \text{ mol } H_2O_2}{2 \text{ EQ } H_2O_2} = 17 \text{ g/EQ } H_2O_2$$

Una vez que se obtuvo la masa equivalente, se calcula los gramos de peróxido de hidrógeno y el %m/v para esto se requirió de su masa molar:

$$\text{g } H_2O_2 = 3.25 \times 10^{-3} \text{ EQ } H_2O_2 * \frac{17 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ EQ } H_2O_2} = 0.05525 \text{ g } H_2O_2$$

$$\%m/v H_2O_2 = \frac{0.05525 \text{ g } H_2O_2}{2.5 \text{ mL disolución}} * 100 = 2.21 \%m/v$$

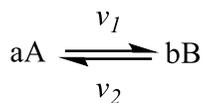
El resultado nuevamente nos da 2.21 %m/v de agua oxigenada.

Referencias

- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Reacciones químicas y estequiometría de la reacción. *Química La Ciencia Central* (pp. 106-108) (14a. ed.). Pearson.
- Petrucci, R. (2017). Las reacciones químicas. *Química general* (pp. 127-134) (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Relaciones de masa en las reacciones químicas. *Química* (pp. 95-104) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.

Equilibrio químico, ley de acción de masas, principio de Le Châtelier y constante de equilibrio.

Para el estudio del tema de equilibrio químico, nos vamos a apoyar en la ecuación química de la reacción más sencilla:



En donde el reactivo A está formando al producto B y cuyos coeficientes estequiométricos son a y b, la doble flecha significa que es una reacción reversible, es decir, al momento en que se forman los productos también se forman los reactivos. El equilibrio químico se da en reacciones reversibles.

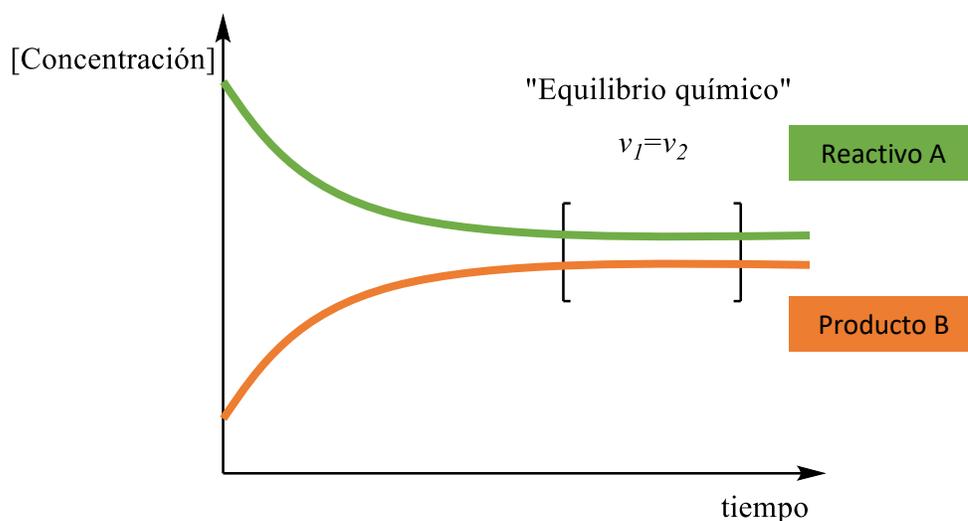


Figura 5. Cambio en la concentración de A y B a través del tiempo

En la figura 5, se muestra la variación de las concentraciones tanto del reactivo A como del producto B a través del tiempo en una reacción reversible. Como puede observarse, en un momento dado las concentraciones ya no cambian, en ese momento estamos en el equilibrio químico. El equilibrio químico se presenta cuando:

- Las concentraciones de reactivos y productos no cambian
- La velocidad de reacción v_1 es igual a la velocidad de reacción v_2
- Hay ruptura y formación de enlaces químicos en todo momento
- Hay un proceso dinámico reversible

La velocidad de reacción v_1 se refiere a la velocidad en que se forman los productos, mientras que la velocidad de reacción v_2 se refiere a la velocidad en que se forman los reactivos. Estas están en función de las concentraciones de A y B respectivamente, y de los coeficientes estequiométricos, tal como se muestra a continuación.

$$v_1 \propto [A]^a$$

$$v_1 = k_1[A]^a \dots (7)$$

$$v_2 \propto [B]^b$$

$$v_2 = k_2[B]^b \dots (8)$$

En el equilibrio químico la velocidad de reacción v_1 es igual a la velocidad de reacción v_2 , entonces igualando las ecuaciones (7) y (8) nos queda de la siguiente manera:

$$k_1[A]^a = k_2[B]^b$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

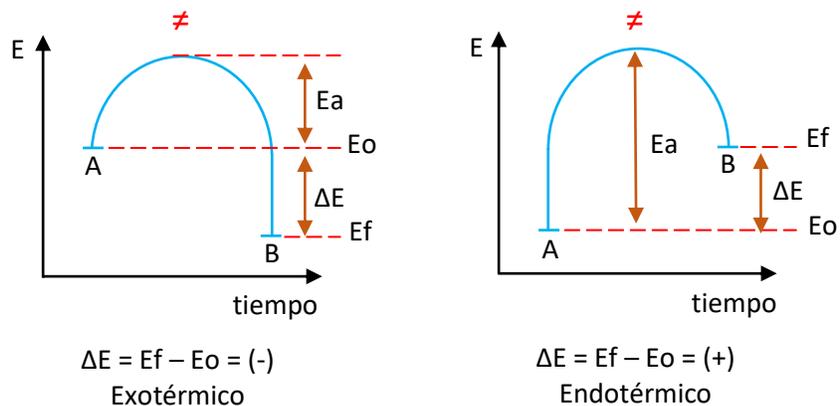
En esta última expresión hemos encontrado lo que se conoce como **la constante de equilibrio K** , y como indica la ley de acción de masas, la constante de equilibrio en una reacción química reversible es igual a la concentración de los productos elevados a su coeficiente estequiométrico entre la concentración de los reactivos elevados a su coeficiente estequiométrico. También como podemos observar, está en función de las constantes de velocidad de reacción k_1 y k_2 .

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

Si a una reacción química reversible en equilibrio, se le modifica alguna de las concentraciones, el valor numérico de K no cambia, pero este efecto del cambio de concentraciones en el equilibrio desplazará a reactivos o productos dependiendo si se aumenta o disminuye la concentración de los reactivos o de los productos.

Si aumentamos la concentración de los reactivos, la velocidad de reacción v_1 aumenta y por lo tanto el equilibrio se desplazará a los productos, de igual forma si se aumenta la concentración de los productos, la velocidad de reacción v_2 aumenta y por lo tanto el equilibrio se desplazará a los reactivos. Por otra parte, si se disminuye la concentración de los reactivos, la velocidad de reacción v_2 será mayor a la velocidad de reacción v_1 y por lo tanto el equilibrio se desplazará a los reactivos, de igual forma, si se disminuye la concentración de los productos, la velocidad de reacción v_2 será menor a la velocidad de reacción v_1 y por lo tanto el equilibrio se desplazará a los productos.

En un momento dado y aunque se varíen las concentraciones de los productos y/o reactivos en la reacción química, enfatizar que el valor numérico en la constante de equilibrio no cambia. Sin embargo, al modificar la temperatura de la reacción, el valor numérico de la constante cambiará a un valor mayor o menor que dependerá si la reacción es exotérmica o endotérmica. En el siguiente esquema, se muestra cuándo una reacción es exotérmica o endotérmica.



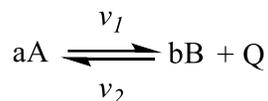
Esquema 4. Perfiles del cambio de energía en función del tiempo para una reacción química reversible.

La constante de velocidad de reacción está relacionada con la energía de activación E_a según la siguiente expresión:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

En esta ecuación A es un valor propio de la función que se relaciona con la probabilidad de colisiones entre las moléculas de la reacción química, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y E_a es la energía de activación. Entonces en esta expresión al estar presente la temperatura esta puede cambiar el valor de la constante de velocidad de reacción y por lo tanto cambiar el valor numérico de la constante de equilibrio. Para saber el efecto de la temperatura en una reacción química reversible tenemos que saber si esta es exotérmica o endotérmica.

En el siguiente ejercicio veamos el efecto de la temperatura en una reacción exotérmica.

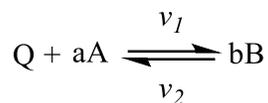


Q representa el calor liberado por la reacción y se coloca en los productos para representar a una reacción exotérmica. Al aumentar la temperatura el valor de v_2 aumenta, por lo tanto, el valor de la constante de velocidad de reacción 2 incrementa su valor (k_2), en consecuencia, el valor numérico de la constante de equilibrio (K) disminuye como se muestra en las siguientes expresiones

$$v_2 = k_2[B]^b \quad v_2 \uparrow \text{ por lo tanto } k_2 \uparrow$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} \text{ como aumenta } k_2, K \text{ disminuye}$$

Hagamos el mismo ejercicio, pero ahora con una reacción endotérmica.



Q representa el calor absorbido por la reacción, por este motivo se coloca de lado de los reactivos en la ecuación química (reacción endotérmica), al aumentar la temperatura el valor de v_1 aumenta, por lo que la constante de velocidad de reacción 1 incrementa su valor (k_1), en consecuencia, el valor numérico de la constante de equilibrio (K) aumenta como se muestra en las siguientes expresiones

$$v_1 = k_1[A]^a \quad v_1 \uparrow \text{ por lo tanto } k_1 \uparrow$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} \text{ como aumenta } k_1, K \text{ aumenta}$$

El efecto de la presión en reacciones químicas reversibles solo afectará a las especies en fase gaseosa y se debe de considerar los coeficientes estequiométricos de estas. En la siguiente ecuación química tenemos 2 mol de A y 4 mol de B, imaginemos un sistema cerrado, tal como se muestra en la figura 6.

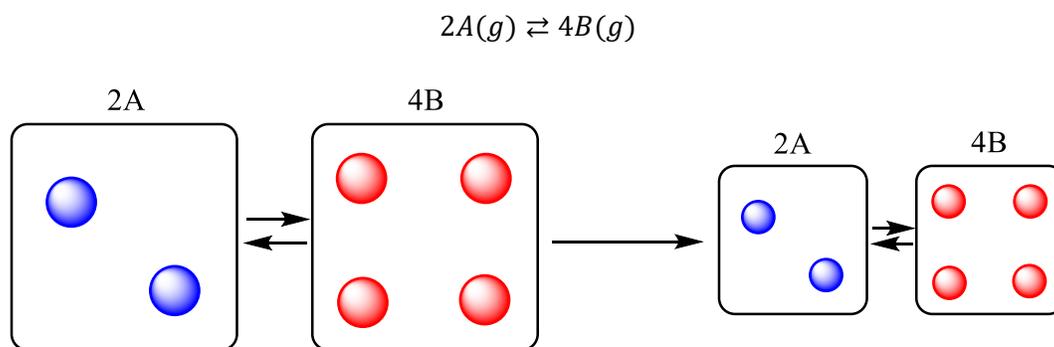
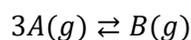


Figura 6. Representación de un sistema cerrado en donde se observa un aumento de presión (disminución del volumen). Los círculos azules representan la cantidad de sustancia de A y los rojos de B.

Al aumentar la presión disminuye el volumen del sistema, la probabilidad de colisiones será mayor del lado de los productos por el hecho de haber más especies, por lo que el equilibrio favorecerá hacia la formación de los reactivos.

Veamos otro ejercicio, en donde tenemos tres moles de reactivos A para formar un mol de producto B.



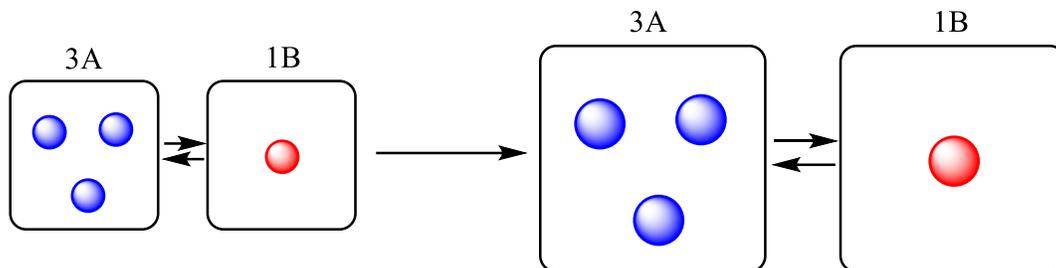


Figura 7. Representación de un sistema cerrado en donde se observa una disminución de la presión (aumenta volumen). Los círculos azules representan la cantidad de sustancia de A y los rojos de B.

Si se disminuye la presión es como si aumentara el volumen del sistema, por lo que el equilibrio favorecerá hacia los reactivos. Como se puede observar en las figuras 6 y 7, es muy importante considerar cuántas especies hay en estado gas tanto en reactivos y productos, y saber predecir hacia dónde se desplaza el equilibrio.

Para ecuaciones químicas reversibles que contengan al menos una especie en estado de agregación gas, hay una constante de equilibrio para sistemas gaseosos K_p .



$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a} \dots (9)$$

Esta constante de equilibrio de sistemas gaseosos (K_p) está en función de las presiones parciales de las especies gaseosas y de sus coeficientes estequiométricos, obedeciendo la ley de acción de masas. Ahora vamos a establecer la relación que existe entre K_p y K , asumiremos comportamiento ideal de las especies gaseosas. Considerando a la especie A tenemos la ecuación de gas ideal:

$$P_A V = n_A RT$$

Despejamos la presión parcial P_A y sustituimos el término n_A/V por $[A]$:

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT$$

$$P_A = [A]RT \dots (10)$$

Se realiza el mismo procedimiento matemático para obtener presión parcial de B:

$$P_B = [B]RT \dots (11)$$

Sustituyendo las ecuaciones 10 y 11 en 9, es decir, las presiones parciales de A y B en K_p nos queda lo siguiente

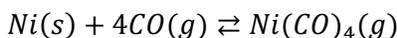
$$Kp = \frac{([B]RT)^b}{([A]RT)^a} = \frac{[B]^b (RT)^b}{[A]^a (RT)^a} = K(RT)^{b-a} \dots (12)$$

Con esta última expresión podemos transformar Kp en K o viceversa. A continuación, haremos ejercicios para escribir de manera correcta expresiones de ambas constantes de equilibrio para diferentes reacciones químicas y la relación que hay entre ellas



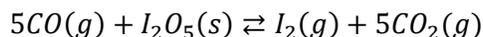
$$K = \frac{[CO_2]}{[CaCO_3]}; Kp = \frac{P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}}; Kp = K(RT)^{1-1} = K$$

En el anterior ejercicio se debe notar que no se coloca la concentración del CaO ya que es un sólido porque su valor es de uno. Toda sustancia en estado de agregación sólido su valor de concentración es de uno y no se coloca en la expresión de la constante de equilibrio. Para determinar la relación entre K y Kp , solo se utilizan los coeficientes estequiométricos de las especies en estado gas. Para terminar de comprender, tenemos el equilibrio para formar tetracarbonilníquel a partir de níquel y monóxido de carbono.



$$K = \frac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}; Kp = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}^4}; Kp = K(RT)^{1-4} = K(RT)^{-3}$$

Notar en el siguiente ejercicio que el valor de 6 es la suma de 1 más 5, que son los coeficientes estequiométricos de los productos I_2 y CO_2 respectivamente

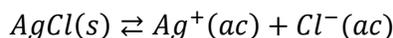


$$K = \frac{[I_2][CO_2]^5}{[CO]^5}; Kp = \frac{P_{I_2} P_{CO_2}^5}{P_{CO}^5}; Kp = K(RT)^{6-5} = K(RT)$$



$$K = \frac{[CO]}{[Ca(HCO_3)_2]}; Kp = P_{CO}; Kp = K(RT)^{1-0} = K(RT)$$

El agua $H_2O(l)$ se considera un líquido puro y su valor de concentración es de uno. La concentración de todos los líquidos puros vale 1



$$K = [Ag^+][Cl^-]$$

Kp no hay ya que no hay especies gaseosas

En conclusión, no se colocan concentraciones de especies en estado sólido ni líquidos puros, porque vale 1 y por lo tanto no se tienen que colocar en la expresión de la constante de equilibrio. Como ya se había comentado, en la K_p solo se colocan especies gaseosas, b es la suma de los coeficientes estequiométricos de especies gaseosas en los productos y a es la suma de los coeficientes estequiométricos de especies gaseosas en los reactivos.

Ahora calcularemos las concentraciones de las especies al equilibrio conociendo la concentración inicial y la constante K o K_p

Ejercicio:

Se tiene 1 mol de COCl_2 en un contenedor cerrado de 25 L. El valor de K_p a 400 °C es de 0.0442 atm. Calcular la concentración de todas las especies al equilibrio.



Una manera de resolver el problema es obteniendo el valor de K a partir de K_p , por lo que despejamos K de la expresión 12:

$$K = \frac{K_p}{(RT)^{b-a}} = \frac{0.0442 \text{ atm}}{\left(\left(0.082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(400 + 273.15)\text{K}\right)^{2-1}} = 0.0008$$

Se desarrolla una tabla de variación de especies en donde colocamos la concentración de las especies en unidades mol/L. Sabemos que la concentración inicial del COCl_2 es 0.04 mol/L (a partir de los datos iniciales).

	COCl_2	\rightleftharpoons	CO	+	Cl_2
Inicio	0.04				
Reacciona	x				
Equilibrio	0.04-x		x		x

Escribimos la expresión de la constante de equilibrio y sustituimos la concentración de la especie por el término que tenemos al equilibrio según nuestra tabla de variación de especie y el valor de K :

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{(x)(x)}{(0.04 - x)} = 0.0008$$

Se desarrolla el algebra para tener una ecuación que se iguala con cero en donde podemos encontrar las raíces de x .

$$x^2 + 0.0008x - 3.2 \times 10^{-5} = 0$$

$$x_1 = 0.0053 ; x_2 = -0.0061$$

Tomamos el valor positivo por lo que las concentraciones al equilibrio son:

- $[\text{COCl}_2] = 0.04 - x = 0.04 - 0.0053 = 0.0347 \text{ mol/L}$
- $[\text{CO}] = x = 0.0053 \text{ mol/L}$
- $[\text{Cl}_2] = x = 0.0053 \text{ mol/L}$

Ahora vamos a calcular el *grado de disociación*, por lo que necesitamos la concentración al equilibrio de alguno de los productos y la concentración inicial del reactivo.

$$\text{Grado de disociación} = \frac{0.0053 \text{ mol/L}}{0.04 \text{ mol/L}} = 0.1325$$

Si el grado de disociación lo multiplicamos por 100 obtenemos el *porcentaje de disociación* que es 13.25 %.

En este ejercicio se calculó el grado de disociación, pero dependiendo la reacción química, se puede calcular el grado de hidrólisis o grado de conversión, a final de cuentas la manera en la que se calculan estos tres grados es la misma.

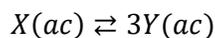


El grado de disociación, el grado de hidrólisis y el grado de conversión tienen un valor que va de 0 al 1, lo cual significa que, si tiene un valor de 1, todos los reactivos pasaron a ser productos y si el valor es 0 querrá decir que no hubo conversión a productos.

Vamos a ver un nuevo ejercicio para obtener el valor numérico de la constante de equilibrio.

Ejercicio:

Se tiene una sustancia X en medio acuoso con una concentración inicial de 2 mol/L y al llegar al equilibrio solo se tiene la mitad de lo que había inicialmente. El equilibrio está dado por la siguiente ecuación química:



Se elabora una tabla de variación de especies para calcular las concentraciones al equilibrio de reactivo y del producto.

	X	↔	3Y
Inicio	2 mol/L		
Reacciona	1 mol/L		
Equilibrio	1 mol/L		3 mol/L

Dado que el problema nos menciona que al equilibrio solo se tiene la mitad de lo que había inicialmente, dividimos la concentración inicial entre dos para saber la cantidad que se tiene y al mismo tiempo que reacciona de la especie X. Ahora bien, para saber la concentración que se ha formado de producto haremos uso de la relación estequiométrica tomando en cuenta la cantidad

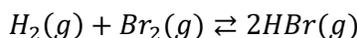
de reactivo que está reaccionando y los coeficientes estequiométricos tanto del producto deseado como del reactivo.

$$\text{mol/L al equilibrio de } Y = \frac{1 \text{ mol } X}{1 \text{ L disolución}} * \frac{3 \text{ mol } Y}{1 \text{ mol } X} = 3 \text{ mol/L de } Y$$

Teniendo los valores de concentración al equilibrio podemos hacer el cálculo de la constante de equilibrio de la siguiente manera:

$$K = \frac{[Y]^3}{[X]} = \frac{[3]^3}{[1]} = 27$$

Por último, haremos un ejercicio con gases en el que tenemos inicialmente 1 mol de hidrógeno gaseoso y 1 mol de bromo gaseoso. Al alcanzar el equilibrio se obtiene como producto 1.957 atm de presión parcial de bromuro de hidrógeno. Todo se lleva a cabo en un sistema cerrado de volumen de 1 L y temperatura de 300 °C. Con todos estos datos, calcular la constante de equilibrio. La reacción química es la siguiente:



De nueva cuenta haremos una tabla de variación de especies para resolver este ejercicio. Esta tabla de variación de especie la realizaremos ahora con cantidad de sustancia y no con concentración

	H ₂	+	Br ₂	↔	2HBr
Inicio	1 mol		1 mol		
Reacciona					
Equilibrio					1.957 atm

Con ayuda de la ecuación de gas ideal, calcularemos los moles de bromuro de hidrógeno para posteriormente calcular la cantidad de sustancia que ha reaccionado de los reactivos.

$$n = \frac{RT}{PV} = \frac{(1.957 \text{ atm})(1 \text{ L})}{((0.082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}})(300 + 273.15)K)} = 0.0416 \text{ mol}$$

Para saber los moles que han reaccionado tenemos que hacer uso de la relación estequiométrica:

$$\text{mol } Br_2 = 0.0416 \text{ mol } HBr * \frac{1 \text{ mol } Br_2}{2 \text{ mol } HBr} = 0.0208 \text{ mol } Br_2$$

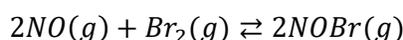
Los moles que reaccionan de Br₂ son los mismos de H₂ ya que sus coeficientes estequiométricos son 1 y 1 respectivamente. Para conocer los moles al equilibrio solo será necesario restar los moles que tenemos inicialmente con los que han reaccionado, con esto la tabla de variación de especies nos queda de la siguiente forma:

	H_2	+	Br_2	\rightleftharpoons	$2HBr$
Inicio	1 mol		1 mol		
Reacciona	0.0208 mol		0.0208 mol		
Equilibrio	0.9792 mol		0.9792 mol		0.0416 mol

El cálculo de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{\left(\frac{0.0416 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)^2}{\left(\frac{0.9792 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)\left(\frac{0.9792 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)} = 0.00181$$

Por último, vamos a practicar cómo escribir las expresiones matemáticas, en diferentes condiciones, para la constante de equilibrio de la siguiente reacción:



En donde inicialmente tenemos las concentraciones de 1 mol/L para nuestros reactivos. Para ello vamos a realizar una tabla de variación de especies:

	$2NO$	+	Br_2	\rightleftharpoons	$2NOBr$
Inicio	1 mol/L		1 mol/L		
Reacciona	2x		x		
Se forma					2x
Equilibrio	1-2x		1-x		2x

Los valores de la cantidad que reaccionan son debido a los coeficientes estequiométricos, 2x para NO y x para Br_2 respectivamente. Las expresiones al equilibrio resultan de restar la concentración del inicio menos la concentración de lo que está reaccionando. Por lo tanto, la expresión matemática de la constante de equilibrio queda de la siguiente forma:

$$K = \frac{[NOBr]^2}{[NO]^2[Br_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-2x)^2(1-x)}$$

Para esta misma reacción, encontremos la expresión matemática de la constante de equilibrio, pero ahora considerando que hay inicialmente 1 mol/L tanto de los reactivos como de NOBr por lo que nuestra tabla de variación de especies quedará de la siguiente manera:

	$2NO$	+	Br_2	\rightleftharpoons	$2NOBr$
Inicio	1 mol/L		1 mol/L		1 mol/L
Reacciona	2x		x		
Se forma					2x
Equilibrio	1-2x		1-x		1+2x

Se puede observar en la tabla de variación de especies que para los reactivos no hubo modificaciones (reacciona 2x para NO y x para Br_2 respectivamente), para el producto NOBr lo que se coloca en el renglón "se forma" es 2x que es debido al coeficiente estequiométrico de este. Así mismo, para el equilibrio, el producto se está formando, por lo que se tendrá que sumar la concentración inicial más lo que se está formando, a diferencia de los reactivos que se están

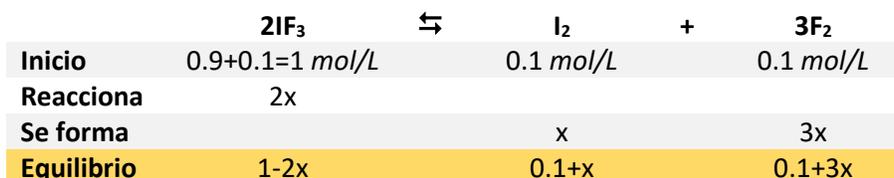
consumiendo y es por ello por lo que se resta lo inicial menos lo que reacciona, de esta manera la expresión de la constante de equilibrio queda:

$$K = \frac{[NOBr]^2}{[NO]^2[Br_2]} = \frac{(1 + 2x)^2}{(1 - 2x)^2(1 - x)}$$

Para hacer este tema más interesante, vamos a hacer uso del principio de Le Châtelier teniendo la siguiente reacción con las concentraciones al equilibrio



Todas las sustancias están en estado gaseoso. Este es un sistema cerrado que está en un volumen de 2 L y se le agrega 0.2 mol de IF₃ por lo que la concentración agregada será de 0.1 mol/L, por lo que se altera el equilibrio. Al haber alterado el equilibrio agregando una concentración a nuestro reactivo, se necesita plantear una tabla de variación de especie colocando los datos de concentración derivados de esta alteración. En específico para IF₃, la concentración al inicio es la suma de 0.9 + 0.1:



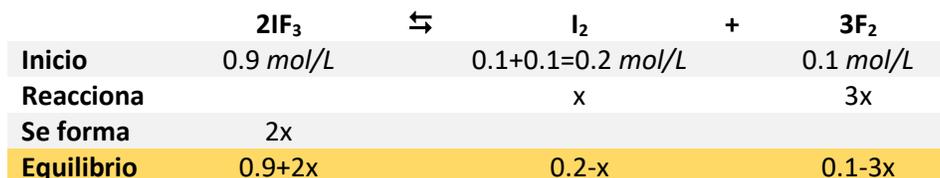
Hay que recordar que, al haber agregado una concentración en el reactivo, el sistema se favorece a la formación de los productos por lo que nuestro reactivo se consume y se forman los productos. De esta manera la expresión matemática de la constante de equilibrio queda:

$$K = \frac{[I_2][F_2]^3}{[IF_3]^2} = \frac{(0.1 + x)(0.1 + 3x)^3}{(1 - 2x)^2}$$

Ahora bien, ¿Cómo quedará la expresión de la constante de equilibrio si en vez de agregar 0.2 mol de IF₃ le agregamos 0.2 mol de I₂? Antes de agregar la cantidad de sustancia de I₂ las concentraciones al equilibrio son:



Colocamos nuestra tabla de variación de especie haciendo el ajuste de las concentraciones al equilibrio observando que la concentración inicial de I₂ es la suma de 0.1 + 0.1:



El sistema se desplaza hacia los reactivos debido a la adición en la concentración de uno de los productos por ello ahora en los productos hay una disminución en la concentración, se consumen, y en el reactivo aumenta, se produce:

$$K = \frac{[I_2][F_2]^3}{[IF_3]^2} = \frac{(0.2 - x)(0.1 - 3x)^3}{(0.9 + 2x)^2}$$

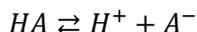
Referencias

- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Equilibrio Químico. *Química La Ciencia Central* (pp. 623-651) (14a. ed.). Pearson.
- Petrucci, R. (2017). Principios del equilibrio químico. *Química general* (pp. 689-722) (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Equilibrio químico. *Química* (pp. 622-650) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.

Equilibrio ácido-base

Para el estudio del equilibrio ácido base, comenzaremos por definir qué es un ácido y usaremos la definición de Arrhenius.

Un ácido es aquella especie que en medio acuoso se puede disociar en iones H^+ y en A^- . Se puede representar la reacción química de disociación con la siguiente ecuación química:



Esta reacción es la disociación de un ácido en medio acuoso, en donde HA es el ácido y A^- es su base conjugada y su constante de equilibrio Ka se llama constante de acidez.

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Se considera un ácido fuerte aquel que se pueda disociar más, es decir, valores grandes de Ka , ya que las cantidades de las concentraciones de los productos son mayores a la de los reactivos.

El operador “ p ” aplica para el logaritmo negativo del argumento, por lo que el pKa queda de la siguiente manera:

$$pKa = -\log Ka$$

Por lo tanto, un ácido fuerte tendrá valores altos de Ka y valores bajos de pKa .

Ahora bien, usando la definición de Brønsted-Lowry, una base es aquella especie que acepta un ion H^+ el cual va a ser aportado por las moléculas de agua. El equilibrio se representa de la siguiente manera:



Esta ecuación química representa la reacción de hidrólisis de una base en donde A^- es la base y HA es su ácido conjugado y podemos plantear su constante de basicidad llamada Kb .

$$Kb = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Una base fuerte es aquella que se va a hidrolizar más, es decir, tendrá valores grandes de Kb , ya que las cantidades de las concentraciones de los productos son mayores a la de los reactivos.

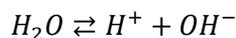
El operador “ p ” aplica el logaritmo negativo al argumento, por lo que el pKb se define de la siguiente manera:

$$pKb = -\log Kb$$

Entonces una base fuerte tendrá valores altos de Kb y valores bajos de pKb .

Para los ácidos, en el equilibrio de disociación, la concentración de los iones H^+ nos dirá si el ácido es fuerte o débil y para las bases, en el equilibrio de hidrólisis, será la concentración de los iones OH^- la que dirá si la base es fuerte o débil. Un ácido será fuerte si la concentración de H^+ es grande o el pH es bajo, (sabiendo que $pH = -\log[H^+]$, ecuación de Sorensen), y una base se considerará fuerte si la concentración de OH^- es grande o pOH es bajo, (sabiendo que la fórmula para calcular pOH es $pOH = -\log[OH^-]$).

El agua interviene en el equilibrio ácido-base debido a sus propiedades de esta. La reacción de autodisociación del agua se representa con la siguiente ecuación:



Esta reacción tiene una constante de equilibrio K_w (constante de auto disociación del agua. El subíndice w es por la palabra *water* en inglés) y tiene un valor de 10^{-14} a temperatura y presión de $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm .

Para explicar cómo se relacionan los equilibrios de un ácido y de una base, usaremos las expresiones que conocemos para K_a y K_b donde:

$$K_a * K_b = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} * \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H^+][OH^-] = K_w$$

$$K_w = K_a * K_b = 10^{-14} \dots (13)$$

Aplicando el operador “ p ” a K_w

$$pK_w = -\log K_w = 14$$

Con esta fórmula, haciendo álgebra y aplicando leyes de logaritmos encontramos la relación entre pH , pOH y pK_w

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

$$\log K_w = \log \{[H^+][OH^-]\}$$

$$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log[H^+] - \log[OH^-]$$

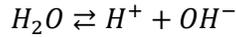
$$pK_w = pH + pOH = 14$$

De la misma manera, a partir de la expresión 13, se realiza un tratamiento matemático para obtener la relación entre pK_w , pK_a y pK_b

$$K_w = K_a * K_b = 10^{-14}$$

$$pK_w = pK_a + pK_b = 14$$

La escala de pH es una recta numérica que se puede entender mediante el equilibrio de auto disociación del agua. Se acota entre los valores de 0 y 14.

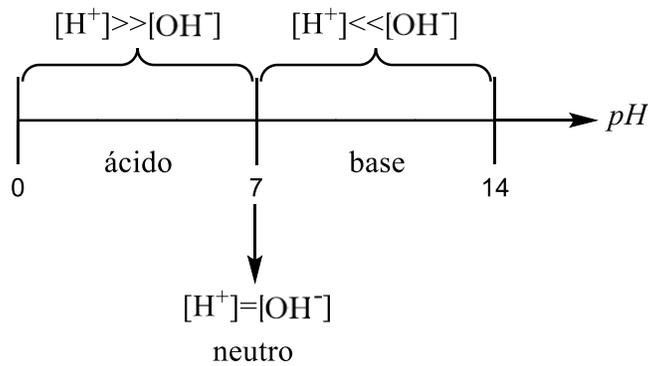


$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

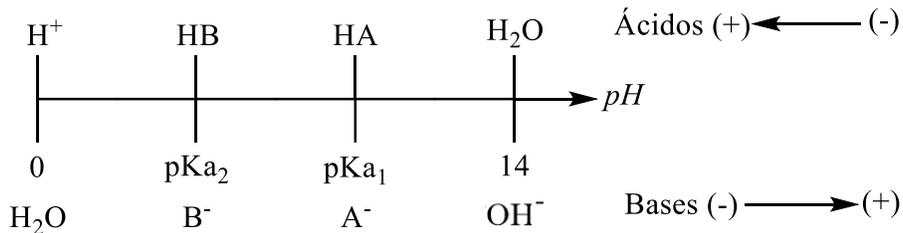
Considerando a las concentraciones de los iones H^+ y OH^- son iguales de tal manera que el producto resulte en el valor de K_w :

$$K_w = (10^{-7})(10^{-7}) = 10^{-14}$$

Tenemos que en el valor de pH igual a 7 la concentración de iones hidrógeno e hidroxilo es la misma por lo que tendremos un pH neutro. Para valores de pH entre 0 y menores que 7, la concentración de H^+ es mayor a la de OH^- , por lo que tendremos un medio ácido. De igual manera, en valores de pH mayores que 7 y hasta 14 la concentración de OH^- es mayor a la de H^+ , por lo que tendremos un medio básico.



En la misma escala de pH , en el valor de 0 se coloca arriba a la especie H^+ y en la parte inferior al agua, en el valor de 14 en la parte inferior a los OH^- y en la parte superior al agua, en otras palabras, se colocan a los ácidos en la parte superior de la escala y en la parte inferior a las bases. Recordando el equilibrio de disociación del ácido HA , pondremos al ácido y su base conjugada en la escala de pH exactamente en su valor de pK_a , y así sucesivamente con otros ácidos y bases tal como se muestra en la siguiente escala.



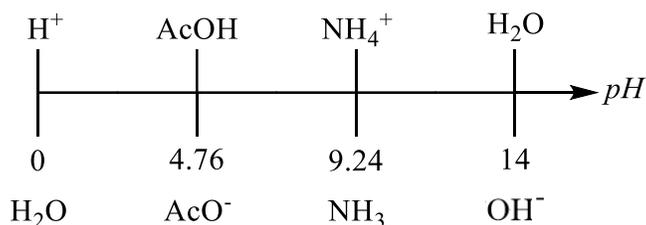
Con base en la escala de pH , podemos ver que la fuerza de los ácidos aumenta de derecha a izquierda. Entre el ácido HB y el ácido HA , aquel que tiene mayor fuerza es el ácido HB ya que está más a la izquierda en la escala. El ácido más débil de todos los ácidos es el agua.

Con respecto a la fuerza de las bases, a diferencia de los ácidos, crece de izquierda a derecha. Entre la base B⁻ y A⁻, la más fuerte es la A⁻ ya que está más a la derecha, es decir, más cercana al valor de 14 y la base más débil es el agua que está en la posición 0.

Observemos que el agua, en un equilibrio, se encuentra como una base y en otro equilibrio como un ácido. A estas especies se les llaman “anfóteros”.

Cuando se resuelve un problema de un equilibrio ácido-base, se recomienda escribir la escala de *pH* colocando a los ácidos y a las bases que se usaran, dentro de la escala, escribiendo además sus valores de *pKa*, si nos dan valores de *Kb* o incluso *pKb*, debemos de calcular el de *pKa* a partir de los valores anteriores.

Esta es una escala de *pH* en donde tenemos pares ácido base, en el valor de 4.76 corresponde al ácido acético y su base conjugada el ion acetato y en el valor de 9.24 es del ion amonio y de su base conjugada el amoniaco.



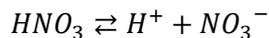
La fórmula para calcular el valor de *pH* de un ácido es la siguiente:

$$pH = -\log [H^+] \dots (14)$$

Y para una base la fórmula es:

$$pH = 14 + \log[OH^-] \dots (15)$$

Antes de empezar el cálculo de *pH*, vamos a definir qué es un ácido fuerte. Todos los ácidos fuertes se colocan en una escala de *pH* en el valor de 0 y se representan con la especie H⁺. Se dice que un ácido es fuerte porque todo se disocia en H⁺ y en su anión correspondiente, por ejemplo, el ácido nítrico en disolución acuosa, su reacción de disociación es el siguiente:



Otros ejemplos de ácidos fuertes son:

- Ácido perclórico
 $HClO_4 \rightleftharpoons H^+ + ClO_4^-$
- Ácido clórico
 $HClO_3 \rightleftharpoons H^+ + ClO_3^-$
- Ácido bromhídrico
 $HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^-$
- Ácido sulfúrico (primera disociación)
 $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$
- Ácido clorhídrico
 $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$

Para un ácido fuerte como el ácido clorhídrico, la concentración inicial del ácido será igual a la concentración final de H^+ . Si el ácido tiene una concentración de 0.1 mol/L y utilizando la expresión 14, el cálculo de pH es:

$$pH = -\log[0.1] = 1$$

Un ácido débil es un ácido que en disolución acuosa no se disocia por completo. A diferencia de los ácidos fuertes, la concentración de los iones hidrogeno será menor que la concentración del ácido, por lo que para calcular el pH tenemos que desarrollar el equilibrio de disociación del ácido débil.

Para este ejemplo calcularemos el pH de una disolución de ácido acético a una concentración de 0.1 mol/L , su valor de pKa es de 4.76 y con estos datos desarrollaremos el equilibrio.

	AcOH	\rightleftharpoons	AcO ⁻	+	H ⁺
Inicio	0.1 mol/L				
Reacciona	x				
Equilibrio	0.1-x		x		x

Recordemos que, para el cálculo de pH , debemos encontrar el valor de la concentración de H^+ al equilibrio y para ello necesitamos la expresión de la constante de acidez.

$$Ka = \frac{[AcO^-][H^+]}{[AcOH]} = \frac{(x)(x)}{0.1 - x} = \frac{x^2}{10^{-1} - x} = 10^{-4.76}$$

Desarrollando el álgebra, multiplicamos de ambos lados de la igualdad por el denominador para tener una ecuación de segundo grado e igualamos a cero.

$$x^2 = 10^{-5.76} - 10^{-4.76}x$$

$$x^2 + 10^{-4.76}x - 10^{-5.76} = 0$$

Se obtiene una ecuación de 2º grado y las dos raíces de esta ecuación son:

$$x \begin{cases} x_1 = 1.3096 \times 10^{-3} \\ x_2 = -1.33 \times 10^{-3} \end{cases}$$

Tomamos el valor positivo y directamente x es el valor de la concentración en mol/L de H^+ y el cálculo del pH queda así:

$$pH = -\log[1.3096 \times 10^{-3}] = 2.88$$

Como pudimos observar, hay diferencias en el valor de pH entre un ácido fuerte y un ácido débil, a pesar de tener la misma concentración, el ácido fuerte tiene un pH más bajo en comparación del ácido débil, esto debido a la disociación total del ácido fuerte y a la disociación parcial del ácido débil.

Ahora hablaremos sobre dos conceptos importantes, la acidez total y la acidez libre.

La acidez total se refiere a la concentración del ácido y la acidez libre se refiere a la concentración de los iones H^+ . Para un ácido fuerte, al ser igual la concentración del ácido que de los iones H^+ , la acidez total es igual a la acidez libre. Para un ácido débil, la acidez total es mayor a la acidez libre, esto debido a que la concentración del ácido es mayor a la de los iones H^+ . A la misma concentración, la acidez total para un ácido fuerte es la misma que para un ácido débil.

Continuando el ejemplo del ácido acético, podemos calcular el grado de disociación como ya lo habíamos visto anteriormente, con la concentración de los iones hidrógeno al equilibrio entre la concentración inicial del ácido.

$$\text{Grado de disociación} = \frac{[H^+]_{\text{equilibrio}}}{C_{A \text{ inicial}}} = \frac{1.3096 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{0.1 \text{ mol/L}} = 0.0131$$

Y el porcentaje de disociación se obtiene multiplicando por 100 el grado de disociación

$$\% \text{ disociación} = \text{Grado de disociación} * 100 = 1.3096 \%$$

Calculemos ahora el pH de un ácido muy diluido, por ejemplo, ácido clorhídrico con una concentración de 10^{-9} mol/L , empleando la ecuación 14 tenemos:

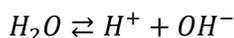
$$pH = -\log[10^{-9}] = 9$$

¿Un ácido puede tener un pH básico? ¿mayor que 7? La respuesta es no, recordemos que los ácidos solo pueden tener un pH entre 0 y 7 y una base entre 7 y 14 por lo que el ácido clorhídrico no puede tener un pH de 9.

Cuando se tienen concentraciones menores a 10^{-6} mol/L tenemos una concentración muy diluida por lo que no solo los iones hidrogeno del ácido impactan al valor de pH , sino también los provenientes de la disociación del agua, entonces para calcular el pH tendremos que desarrollar el principio de electroneutralidad, así como el balance de materia.

Primero para el balance de materia tenemos la disociación del ácido clorhídrico en donde la concentración es de 10^{-9} mol/L por lo que la concentración de iones cloruro es igual 10^{-9} mol/L .

Al tener una concentración diluida, se debe considerar la concentración de los iones H^+ y OH^- provenientes de la auto disociación del agua.



Recordando su constante de equilibrio

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Despejamos la concentración de los hidroxilos.

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \dots (16)$$

El principio de electroneutralidad indica que la suma de concentraciones de las especies con cargas positivas es igual a la suma de concentraciones de las especies con cargas negativas. Los iones que están presentes en el ejemplo son H^+ , OH^- y Cl^- . Aplicando el principio de electroneutralidad, en el medio de reacción tenemos lo siguiente:

$$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-] \dots (17)$$

Sustituyendo 16 en 17:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + 10^{-9}$$

Se multiplica en ambos lados de la igualdad por la concentración de iones hidrógeno y se iguala a cero para obtener una ecuación de segundo grado, la cual se obtienen sus raíces:

$$[H^+]^2 = 10^{-14} + 10^{-9}[H^+]$$

$$[H^+]^2 - 10^{-9}[H^+] - 10^{-14} = 0$$

$$[H^+] \begin{cases} x_1 = 1.005 \times 10^{-7} \\ x_2 = -9.95 \times 10^{-8} \end{cases}$$

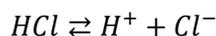
Tomamos el valor de x positivo y con la expresión 14 procedemos a calcular el pH :

$$pH = -\log[1.005 \times 10^{-7}] = 6.9978$$

Como podemos observar el pH está por cercano a 7, un valor muy lógico para una disolución ácida diluida.

Consideremos ahora una mezcla de dos ácidos fuertes y que nos piden calcular el pH para 50 mL de ácido clorhídrico 0.1 mol/L y 100 mL de ácido nítrico 0.05 mol/L .

Cuando tengamos mezcla de ácidos, debemos fijarnos quiénes son los ácidos, en este caso, ambos son ácidos fuertes por lo que el ácido clorhídrico y el ácido nítrico se disocian completamente, así que debemos encontrar la concentración total de H^+ para calcular el pH . Hay que recordar que, para los ácidos fuertes, la concentración del ácido es la misma que para los iones H^+ .



Para calcular la concentración total de H^+ debemos asumir volúmenes aditivos por lo que el cálculo queda de la siguiente manera:

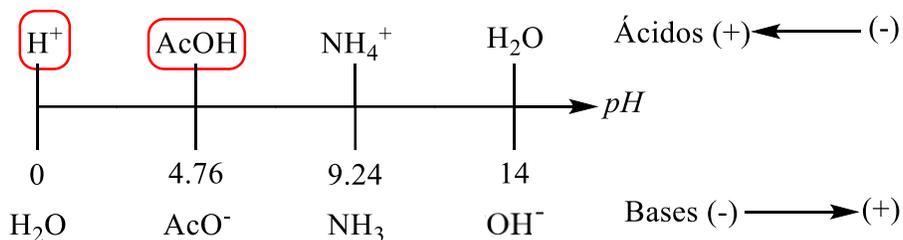
$$[H^+] = \frac{(0.05 L)(0.1 mol/L) + (0.1 L)(0.05 mol/L)}{0.05 L + 0.1 L} = 0.0667 mol/L$$

En la expresión anterior, en el numerador se están calculando los moles totales de H^+ que están en los 50 mL de ácido clorhídrico y en los 100 mL de disolución de ácido nítrico. Se divide entre la suma de los volúmenes de ambas disoluciones para obtener la concentración total de H^+ y así proceder a calcular el pH de la disolución.

$$pH = -\log[0.0667] = 1.18$$

Si ahora tenemos una mezcla de ácido clorhídrico 0.1 mol/L y ácido acético 0.1 mol/L, que son un ácido fuerte y un ácido débil respectivamente, la disociación del ácido acético es parcial por lo que la concentración que aporta de iones hidrogeno es despreciable en comparación con la que proporciona el ácido clorhídrico y en este caso el pH lo impone el ácido fuerte, es decir el ácido clorhídrico cuyo pH es de 1 ($pH = -\log[0.1 mol/L]$). Anteriormente se calculó el pH de una disolución de ácido acético 0.1 mol/L, siendo de 2.88, valor que nos indica que tiene menos iones hidrógeno que los que tiene el ácido clorhídrico en disolución acuosa.

De manera general en la mezcla de ácidos, el ácido que se disocie más será quien imponga el pH de la disolución. La manera de determinar que ácido impone el pH es con la escala de pH , el ácido que se disociará más es el que este más a la izquierda y en la parte de arriba:



Consideremos un caso extremo, en donde tenemos una disolución de ácido clorhídrico diluido 50 veces con respecto a una disolución de ácido acético de concentración 0.1 mol/L, es decir, que la concentración sea de 0.002 mol/L, tomando la concentración del ácido clorhídrico para calcular el pH :

$$pH = -\log[0.002] = 2.7$$

El valor de pH del ácido clorhídrico sigue siendo más ácido a pesar de estar diluido 50 veces más en comparación del ácido acético (2.7 contra 2.88). En conclusión, en mezcla de ácido fuerte y débil, el pH se calcula con la concentración del ácido más fuerte ya que este impondrá el pH .

Con esto concluimos el cálculo de pH para los ácidos, por lo que a continuación veremos el cálculo de pH para las bases y los diferentes casos. Recordemos que, en la escala de pH , las bases se encuentran en la parte inferior y su fuerza incrementa de izquierda a derecha por lo que la base más fuerte es el hidróxido y se encuentra en el valor de 14. Todos los hidróxidos solubles son bases fuertes, esto quiere decir que en disolución acuosa se disocian completamente, ejemplo de algunos hidróxidos comúnmente empleados:

- Hidróxido de litio
 $LiOH \rightleftharpoons Li^+ + OH^-$
- Hidróxido de sodio
 $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$
- Hidróxido de potasio
 $KOH \rightleftharpoons K^+ + OH^-$
- Hidróxido de bario
 $Ba(OH)_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2OH^-$

Para el cálculo de pH de una base fuerte, la concentración del hidróxido es igual a la del ion hidroxilo, en el caso del hidróxido de sodio a una concentración de 0.1 mol/L , el valor de pH se obtiene de la ecuación (15):

$$pH = 14 + \log[0.1] = 13$$

En el caso de tener una disolución de hidróxido de Bario 0.1 mol/L , no olvidemos que se ve involucrada la estequiometría de la reacción de disociación, donde la concentración de iones hidroxilos será el doble que la concentración del hidróxido de bario por lo que la concentración será de 0.2 mol/L para los iones hidroxilo y el pH será de:

$$pH = 14 + \log[0.2] = 13.3$$

Así como lo vimos para los ácidos, en las bases tenemos los conceptos de basicidad total y basicidad libre. La basicidad total tiene que ver con la concentración de la base y la basicidad libre con la concentración de los iones hidroxilo. Por ejemplo, para los hidróxidos del grupo 1, la basicidad libre es igual a la basicidad total. Para una base débil, la basicidad total es mayor que la basicidad libre ya que estas no se hidrolizan totalmente. Ahora bien, si tengo una base débil y una base fuerte a la misma concentración, la basicidad total es igual para ambas, pero la basicidad libre es mayor para la base fuerte.

El cálculo de pH para una base débil se realiza encontrando la concentración de los iones OH^- , para ello, necesitamos el valor de la constante K_b a partir de la constante K_a o pK_a .

Veamos esto con una disolución de amoníaco NH_3 (base débil) de concentración de 0.1 mol/L y cuyo valor de pK_a es de 9.24, por lo que primero calculamos su valor de pK_b despejando de la relación (18), para después calcular K_b , según se muestra a continuación:

$$pK_a + pK_b = 14 \dots (18)$$

$$pK_b = 14 - 9.24 = 4.76$$

$$K_b = 10^{-pK_b} = 10^{-4.76}$$

La otra forma de calcular K_b es pasando de pK_a a K_a y posteriormente con la expresión (13) despejamos K_b .

$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-9.24}$$

$$K_a * K_b = 10^{-14} \dots (13)$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-9.24}} = 10^{-4.76}$$

Las bases débiles se hidrolizan parcialmente y para encontrar la concentración de los iones OH^- se requiere desarrollar el equilibrio. El desarrollo del equilibrio de hidrólisis del amoníaco y la tabla de variación de especies es:

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
Inicio	0.1 mol/L						
Reacciona	x						
Equilibrio	$0.1-x$				x		x

La expresión de la constante K_b para calcular la concentración de OH^- se escribe como se indica:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(x)(x)}{0.1 - x} = \frac{x^2}{10^{-1} - x} = 10^{-4.76}$$

Multiplicamos por ambos lados de la igualdad el denominador e igualando a cero encontramos una ecuación de segundo grado:

$$x^2 = 10^{-5.76} - 10^{-4.76}x$$

$$x^2 + 10^{-4.76}x - 10^{-5.76} = 0$$

Resolviendo la ecuación encontramos las dos raíces:

$$x \begin{cases} x_1 = 1.3096x10^{-3} \\ x_2 = -1.33x10^{-3} \end{cases}$$

Se toma el valor positivo ya que es el valor que tiene sentido pues no puede haber concentraciones negativas y directamente el valor de la incógnita x es el valor de la concentración de los iones OH^- y el cálculo del pH queda de la siguiente manera utilizando la expresión (15):

$$\text{pH} = 14 + \log[1.3096 \times 10^{-3}] = 11.2$$

Comparando los valores de pH de las disoluciones de concentración 0.1 mol/L de NaOH y NH_3 , podemos observar que una base fuerte tiene un pH más básico que el de una base débil.

El grado de hidrólisis para la disolución de NH_3 0.1 mol/L es:

$$\text{Grado de hidrólisis} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{equilibrio}}}{C_{B \text{ inicial}}} = \frac{1.3096 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{0.1 \text{ mol/L}} = 0.0131$$

El porcentaje de hidrólisis se calcula con el grado de hidrólisis multiplicado por 100:

$$\% \text{ hidrólisis} = \text{Grado de hidrólisis} * 100 = 1.3096 \%$$

Así como ya vimos para un ácido muy diluido, calcularemos el pH de la disolución, pero ahora de una base muy diluida, tomemos como ejemplo una disolución de hidróxido de sodio de concentración de 10^{-9} mol/L . Con la expresión (14) y la concentración de la disolución de la base tenemos:

$$\text{pH} = 14 + \log[10^{-9}] = 5$$

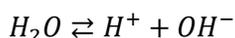
Este valor es un pH de 5, pero ¿Una base puede tener un pH ácido? La respuesta es no, recordemos que las bases deben tener valores de pH entre 7 y 14 por lo que el hidróxido de sodio no puede tener un pH de 5.

Cuando se tienen concentraciones menores a 10^{-6} mol/L consideramos que tenemos una concentración diluida por lo que para calcular el pH tendremos que desarrollar el principio de electroneutralidad y el balance de materia.

Para el balance de materia tenemos la disociación del hidróxido de sodio donde la concentración de la disolución del hidróxido es de 10^{-9} mol/L , y debido a que la estequiometría es 1 a 1, la concentración del ion sodio en disolución es la misma, 10^{-9} mol/L . Al tener una disolución diluida, la concentración de los iones OH^- proviene tanto de la disolución del hidróxido de sodio como de la auto disociación del agua.



Después del balance de materia, haremos el principio de electroneutralidad, el cual dice que la suma de concentraciones de las cargas positivas es igual a la suma de concentraciones de las cargas negativas. En este caso, al ser una concentración tan baja, el agua contribuye con la concentración de iones H^+ y OH^- .



A partir de su constante de equilibrio

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Despejamos la concentración de los iones H^+ .

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \dots (19)$$

Aplicando el principio de electroneutralidad, en el medio de reacción ocurre la siguiente igualdad entre las concentraciones de los iones del hidróxido de sodio y el agua:

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] \dots (20)$$

Sustituyendo (19) en (20):

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} + 10^{-9}$$

Multiplicamos en ambos lados de la igualdad por la concentración de iones OH^- e igualamos a cero para obtener una ecuación de segundo grado que se puede resolver para encontrar las raíces que den solución a la ecuación matemática:

$$[OH^-]^2 = 10^{-14} + 10^{-9}[OH^-]$$

$$[OH^-]^2 - 10^{-9}[OH^-] - 10^{-14} = 0$$

$$[OH^-] \begin{cases} x_1 = 1.005 \times 10^{-7} \\ x_2 = -9.95 \times 10^{-8} \end{cases}$$

Ocupamos el valor de concentración positivo que es la concentración de iones OH^- en disolución y procedemos a calcular el pH :

$$pH = 14 + \log[1.005 \times 10^{-7}] = 7.0022$$

Como podemos observar el pH tiene un valor mayor que 7, por lo que es un pH básico.

Notemos que, en este ejercicio, de una base muy diluida, el pH es prácticamente de 7 como en un ácido muy diluido.

Para el cálculo de pH para mezclas de bases fuertes, primero calcularemos la concentración total de los iones OH^- en disolución para después utilizar la ecuación (15), veámoslo con el ejercicio que se muestra a continuación:

Para una mezcla de 100 mL de hidróxido de sodio de concentración de 0.1 mol/L con 50 mL de disolución de hidróxido de bario a una concentración de 0.05 mol/L, el cálculo de la concentración de los iones hidróxido totales se calcula de la siguiente manera:

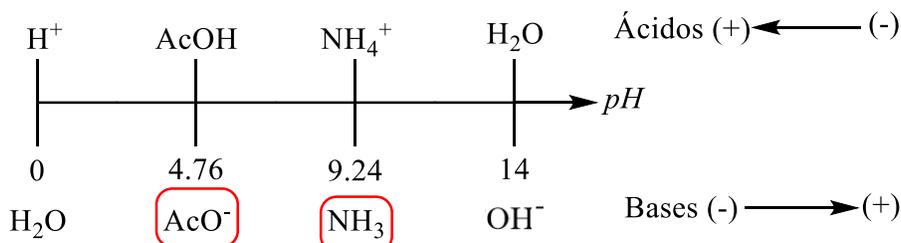
$$[OH^-] = \frac{(0.1 L)(0.1 mol/L) + (0.05 L)(0.1 mol/L)}{0.05 L + 0.1 L} = 0.1 mol/L$$

Notar que, en el numerador, en el segundo termino la concentración de hidroxilos que aporta el hidróxido de bario es el doble, esto debido a la estequiometría de la reacción de disociación.



Cuando tenemos una mezcla de una base fuerte con otra débil, como lo sería una mezcla de disoluciones de hidróxido de sodio con amoniaco, la base fuerte tiene una contribución mayor de hidróxidos que la que aporta la base débil y por lo tanto se calcula su *pH* directamente.

En caso de tener una mezcla de amoniaco con acetato (dos bases débiles), hay que ubicar a ambas bases en una escala de *pH*, y con base en su posición sabemos cuál de ellas es la que se hidroliza más. En este caso vemos que el amoniaco se hidroliza más que el acetato por estar más a la derecha en la escala de *pH*. Lo que sigue para calcular su *pH* es realizar el equilibrio de la hidrólisis del amoniaco y posteriormente calcular su *pH*.



Al mezclar ácidos con bases, se puede tener reacciones químicas espontáneas y no espontáneas.

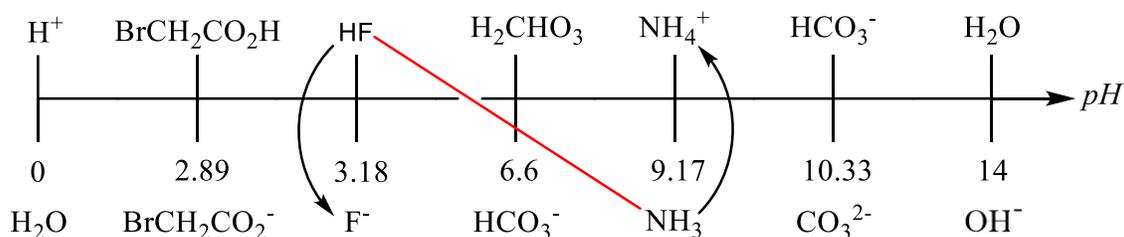


Figura 8. Escala de *pH* para algunos ácidos y sus bases conjugadas. Se puede observar los valores de *pKa* para cada par

Una reacción espontánea se da entre un ácido y una base de diferente par y en la escala de *pH* se observa una pendiente negativa que une a ambas especies (ver la escala anterior). Este sería el caso que se da entre la reacción del ácido fluorhídrico y el amoniaco y que dará como productos al ion fluoruro y al ion amonio.



La expresión de la constante de equilibrio de la reacción anterior quedará de la siguiente manera:

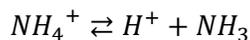
$$K = \frac{[F^-][NH_4^+]}{[HF][NH_3]}$$

¿Cuál será el valor numérico de la constante de equilibrio de esta reacción?

Para ello vamos a escribir la disociación de los ácidos, fluorhídrico y el ion amonio junto con su expresión de Ka :



$$Ka^{HF} = \frac{[F^-][H^+]}{[HF]} \dots (21)$$



$$Ka^{NH_4^+} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \dots (22)$$

Dividiendo la expresión (21) entre la (22), y desarrollando un poco de álgebra, hallamos la expresión de la constante de equilibrio de la reacción entre el HF y el NH_3 a partir de las expresiones de las constantes de acidez de los ácidos.

$$\frac{Ka^{HF}}{Ka^{NH_4^+}} = \frac{\frac{[F^-][H^+]}{[HF]}}{\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}} = \frac{[F^-][NH_4^+]}{[HF][NH_3]}$$

Al realizar el álgebra, la división de dos fracciones da como resultado otra fracción, de esta manera, la concentración de H^+ se elimina matemáticamente y nos quedan las concentraciones de los ácidos y bases únicamente. Si nos fijamos bien, esta última expresión es la misma que tuvimos para la constante de equilibrio de la reacción global. Esto quiere decir que el cálculo de la constante de equilibrio queda en función de los valores de las constantes de acidez:

$$K = \frac{[F^-][NH_4^+]}{[HF][NH_3]} = \frac{Ka^{HF}}{Ka^{NH_4^+}} = \frac{Ka^{HF}}{Ka^{NH_4^+}} = \frac{10^{-3.18}}{10^{-9.17}} = 10^{5.99}$$

El valor numérico anterior nos dice que la reacción es espontánea.

Hemos demostrado matemáticamente el cálculo de la K . Otra forma práctica de obtener el valor numérico de la K , es empleando los pKa 's como exponentes. Aplicando álgebra, el denominador pasa al numerador con el exponente negativo:

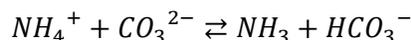
$$K = \frac{10^{-3.18}}{10^{-9.17}} = 10^{-3.18 - (-9.17)} = 10^{9.17 - 3.18} = 10^{5.99}$$

De esta forma, para calcular la constante de equilibrio queda de la siguiente manera:

$$K = 10^{pKa_1 - pKa_2} \dots (23)$$

Donde el valor de pKa_1 es el del par ácido base con mayor valor numérico.

Veamos cuál será el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre el ion amonio y el carbonato. Podemos observar los valores correspondientes de sus pKa 's en la escala de pH de la figura 8:



$$K = 10^{10.33 - 9.17} = 10^{1.16}$$

El valor de pKa para el carbonato es de 10.33 y para el ion amonio es de 9.17, estos valores también los podemos encontrar en tablas. El valor numérico de la K corresponde a una reacción espontánea, además para corroborarlo, se observa una pendiente negativa en la escala de pH (figura 8), entre las especies carbonato y amonio que son los reactivos.

Para una reacción no espontánea como la que se muestra a continuación en la figura 9, en donde la pendiente es positiva al unir con una línea al ácido carbónico y al bromo acetato (una base), el equilibrio se desplaza hacia los reactivos y podemos escribir su reacción y calcular la constante de equilibrio:

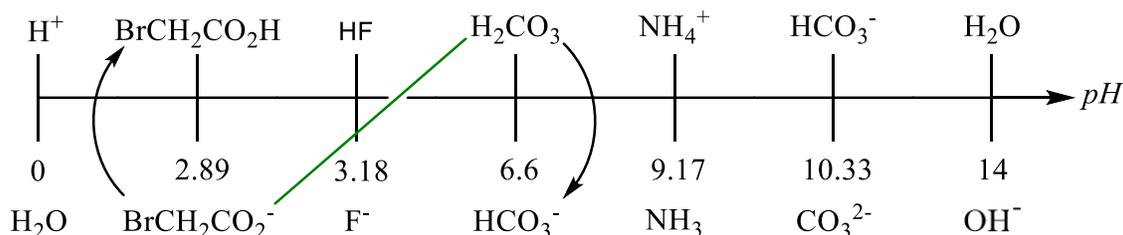
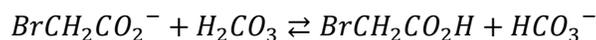


Figura 9. Escala de pH de algunos pares ácido-base.



$$K = 10^{pKa_2 - pKa_1} = 10^{2.89 - 6.6} = 10^{-3.71}$$

Al identificar en la escala de pH (pendiente positiva), que se trata de una reacción no espontánea, en los exponentes, colocaremos primero el valor de pKa más pequeño (pKa_2), contrario a lo que se hizo para la reacción espontánea, ecuación (23). Este valor de constante es menor a 1 por lo que el equilibrio está desplazado a los reactivos e indica que la reacción es no espontánea.

Ya que sabemos calcular constantes de equilibrio para reacciones que se dan en mezclas de un ácido con una base, lo siguiente que haremos será calcular el pH , por lo que debemos saber qué especies nos quedan al equilibrio para saber cómo calcular el pH .

Cálculo de pH de mezcla de ácidos y bases.

Caso 1: Ácido y su base conjugada

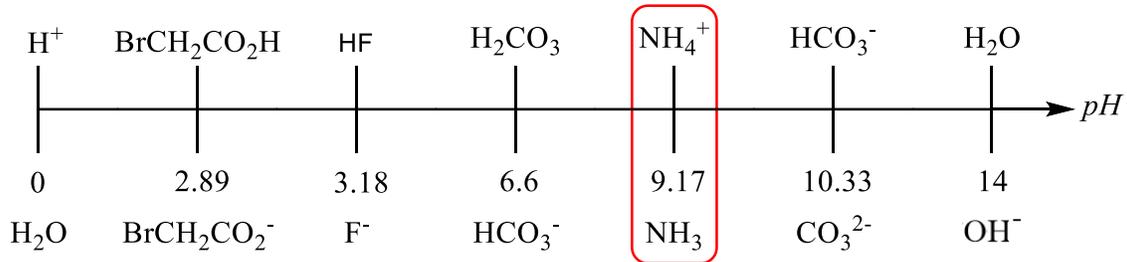


Figura 10. Escala de pH con algunos pares ácido y base.

Cuando en una disolución está presente el ácido y su base conjugada tenemos un “amortiguador, buffer o regulador”, cuya propiedad es mantener el valor de pH constante.

Para calcular el pH debemos desarrollar el equilibrio del ácido que se disocia con su base conjugada y el ion H^+ , y escribir su expresión de la constante de acidez



$$K_a = \frac{[\text{Base}][H^+]}{[\text{Ácido}]}$$

En ambos lados de la igualdad aplicamos logaritmo base 10:

$$\log K_a = \log \frac{[\text{Base}][H^+]}{[\text{Ácido}]}$$

El logaritmo de un producto es igual a la suma de los logaritmos:

$$\log K_a = \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Ácido}]} + \log[H^+]$$

Multiplicamos por uno negativo toda la ecuación:

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Ácido}]} - \log[H^+]$$

Sabemos que el $-\log K_a$ es igual a pK_a y el $-\log [H^+]$ es el pH , por lo que sustituyendo en la ecuación anterior tenemos:

$$pK_a = -\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Ácido}]} + pH$$

Despejando el pH :

$$pH = pKa + \log \frac{[Base]}{[Ácido]}$$

Obtenemos la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

A partir de la concentración de la base, del ácido y conociendo el valor de pKa podemos calcular el pH para una disolución amortiguadora.

Cuando se tiene la misma concentración de la base que del ácido, el valor del término donde está el logaritmo vale 0, por lo que el pH será igual al pKa , es por ello por lo que en la escala de pH se colocan los valores de pKa de los pares ácido base.

El siguiente ejercicio nos enseñara a obtener las concentraciones del ácido y la base conjugada para una disolución amortiguadora a un pH y concentración.

Se desea preparar una disolución buffer de 500 mL cuya concentración sea de 2 mol/L a un pH de 9.

Debemos seleccionar la pareja ácido base cuyo valor de pKa sea el más cercano al pH de la disolución que deseamos preparar, por ello escogeremos al ion amonio y amoniaco pues su valor de pKa es de 9.17, cercano a 9 (ver figura 10).

Aplicamos la ecuación de Henderson-Hasselbalch para conocer las concentraciones del ácido y de la base necesarias para preparar nuestra disolución buffer, por lo que colocamos los valores de pH y pKa , que los conocemos, y despejamos la concentración del amoniaco desarrollando algebra:

$$pH = pKa + \log \frac{[Base]}{[Ácido]}$$

$$9 = 9.17 + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$-0.17 = \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$10^{-0.17} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$10^{-0.17}[NH_4^+] = [NH_3] \dots (24)$$

Esta relación que se tiene al final entre el ion amonio y el amoniaco está en equilibrio, es decir, se tiene que cumplir esta relación de concentraciones para tener la disolución buffer al pH indicado.

Ya que tenemos una ecuación (24) con dos incógnitas, es necesario tener otra ecuación para poder encontrar la concentración del ácido y la base por lo que utilizamos la expresión que

establece que la suma de las concentraciones del ácido y de la base es igual a la concentración del buffer.

$$[\text{Ácido}] + [\text{Base}] = [\text{Buffer}] \dots (25)$$

Como ya conocemos la concentración del Buffer ahora tenemos 2 ecuaciones con 2 incógnitas por lo que debemos sustituir la primera (24) en esta nueva ecuación (25):

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 2 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_4^+] + 10^{-0.17}[\text{NH}_4^+] = 2 \text{ mol/L}$$

A continuación, procederemos a factorizar y a despejar la concentración del ion amonio.

$$[\text{NH}_4^+](1 + 10^{-0.17}) = 2 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{2 \text{ mol/L}}{(1 + 10^{-0.17})} = 1.1933 \text{ mol/L}$$

La concentración del amoniaco será la resta de la concentración del buffer menos la concentración del ion amonio.

$$1.1933 \text{ mol/L} + [\text{NH}_3] = 2 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = 2 \text{ mol/L} - 1.1933 \text{ mol/L} = 0.8067 \text{ mol/L}$$

Encontramos las concentraciones del par ácido base que se necesitan tener al equilibrio para tener una disolución buffer a concentración de 2 mol/L y un pH de 9. Tenemos que calcular qué masa de cloruro de amonio y qué volumen de amoniaco concentrado de densidad de 0.88 g/mL al 32 % se tienen que agregar para preparar la disolución amortiguadora. A partir de la concentración del ion amonio y del volumen de la disolución se puede calcular los moles del ion amonio y posteriormente obtendremos la masa utilizando la masa molar:

$$n_{\text{NH}_4^+} = 0.5 \text{ L} * \frac{1.1933 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.5967 \text{ mol de NH}_4^+$$

$$\text{masa}_{\text{NH}_4^+} = 0.5967 \text{ mol} * \frac{53.5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 31.9235 \text{ g de NH}_4\text{Cl}$$

Con el volumen de la disolución y la concentración del amoniaco, calcularemos los moles, y con la masa molar, calculamos los gramos:

$$n_{\text{NH}_3} = 0.5 \text{ L} * \frac{0.8067 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.4034 \text{ mol de NH}_3$$

$$\text{masa}_{\text{NH}_3} = 0.4034 \text{ mol} * \frac{17 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 6.8578 \text{ g de NH}_3$$

Para calcular el volumen de disolución de amoniaco, usaremos su pureza y la densidad.

$$Vol_{NH_3} = 6.8578 \text{ g de } NH_3 * \frac{100 \text{ g dis}}{32 \text{ g } NH_3} * \frac{1 \text{ mL dis}}{0.88 \text{ g dis}} = 24.35 \text{ mL de } NH_3$$

Para preparar 500 mL de disolución amortiguadora a pH igual a 9 y concentración de 2 mol/L, se tiene que agregar 31.9235 g de cloruro de amonio y 24.35 mL de disolución concentrada de amoniaco.

Ahora el ejercicio nos pide que preparemos una disolución buffer de 500 mL cuya concentración sea de 2 mol/L a un pH de 9. Qué volumen de ácido clorhídrico concentrado de densidad de 1.19 g/mL y pureza del 37 % se tienen que agregar y qué volumen de amoniaco concentrado de densidad 0.88 g/mL al 32 % de pureza se debe adicionar para preparar la disolución.

Si nos fijamos en la escala de pH de la figura 11, habrá una reacción espontánea entre el ácido clorhídrico (representado en la escala como H⁺) y el amoniaco para dar como producto el ion amonio. La reacción química genera *in situ* el buffer, es decir, puedo hacer una reacción de tal manera que al equilibrio me quede una disolución buffer.

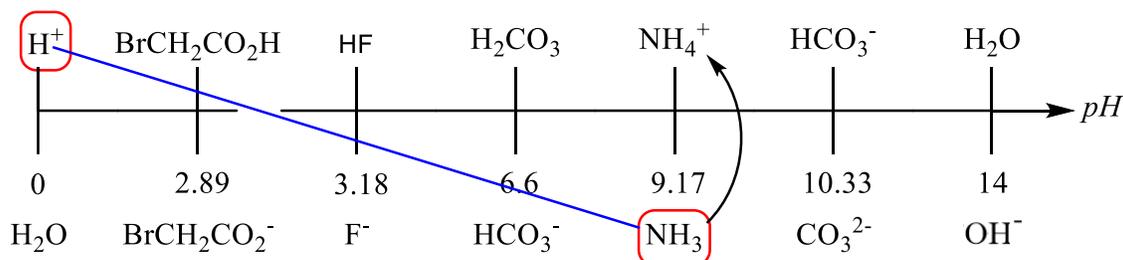


Figura 11. Escala de pH para diferentes pares ácido-base

En la siguiente tabla de variación de especies muestra las concentraciones al equilibrio (al final) de todas las especies.

	H ⁺	+	NH ₃	⇌	NH ₄ ⁺
Inicio					
Reacciona					
Equilibrio	ε		0.8067 mol/L		1.1933 mol/L

Las concentraciones del amoniaco y del ion amonio se calcularon como se enseñó en el problema anterior, aprovechando que la disolución reguladora tiene que estar a pH igual a 9 y concentración de 2 mol/L. Para que se formen 1.1933 mol/L de ion amonio, deberán reaccionar la misma cantidad de ácido clorhídrico y de amoniaco, 1.1933 mol/L:

	H ⁺	+	NH ₃	⇌	NH ₄ ⁺
Inicio					
Reacciona	1.1933 mol/L		1.1933 mol/L		
Equilibrio	ε		0.8067 mol/L		1.1933 mol/L

Como lo que deseamos en nuestra disolución es tener al amoniaco y al ion amonio para que haya una disolución buffer (ácido y base conjugados), el reactivo limitante debe ser el ácido

clorhídrico para que la concentración inicial de esté reaccione en su totalidad y la concentración inicial del amoniaco sea la concentración al equilibrio más la concentración que reacciona, es decir, 2 mol/L:

	H ⁺	+	NH ₃	⇌	NH ₄ ⁺
Inicio	1.1933 mol/L		2 mol/L		
Reacciona	1.1933 mol/L		1.1933 mol/L		
Equilibrio	ε		0.8067 mol/L		1.1933 mol/L

Entonces, para tener la disolución amortiguadora debemos poner en la disolución, 1.1933 mol/L de ácido clorhídrico y 2 mol/L de amoniaco.

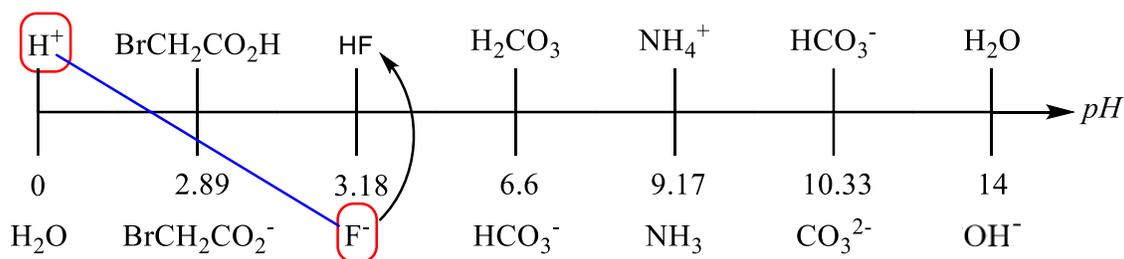
Para calcular el volumen de ácido clorhídrico concentrado que necesitamos usaremos el volumen de la disolución del buffer, la concentración del ácido, la masa molar, la pureza y su densidad, tal como se muestra a continuación:

$$Vol_{HCl} = 0.5 L * \frac{1.1933 \text{ mol HCl}}{1 L} * \frac{36.46 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} * \frac{100 \text{ g dis}}{37 \text{ g HCl}} * \frac{1 \text{ mL dis}}{1.19 \text{ g dis}} = 49.41 \text{ mL HCl}$$

El procedimiento para al amoniaco será el mismo:

$$Vol_{NH_3} = 0.5 L * \frac{2 \text{ mol NH}_3}{1 L} * \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} * \frac{100 \text{ g dis}}{32 \text{ g NH}_3} * \frac{1 \text{ mL dis}}{0.88 \text{ g dis}} = 60.37 \text{ mL NH}_3$$

Caso 2: Ácido fuerte y base débil.

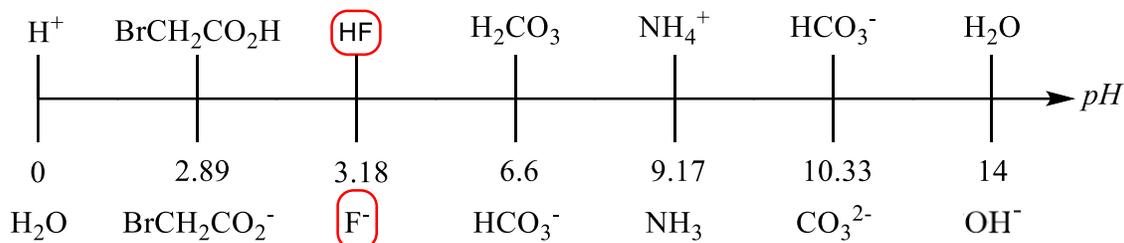


Tenemos una reacción espontánea entre H⁺ y F⁻, por lo que construiremos una tabla de variación de especies para saber qué especies nos quedan al equilibrio y así poder calcular el pH. La tabla de variación de especie está en función de las cantidades iniciales, por lo que se tienen subcasos que se muestran a continuación:

Caso 2.1: Reactivo limitante H⁺ (ácido fuerte).

	H ⁺	+	F ⁻	⇌	HF
Inicio	1		2		
Reacciona	1		1		
Equilibrio	ε		1		1

Se colocan inicialmente 1 mol/L de H⁺ y 2 mol/L de F⁻, al equilibrio tenemos 1 mol/L de fluoruro y 1 mol/L de ácido fluorhídrico. La concentración de H⁺ es ε ya que reacciona casi por completo (casi 0).



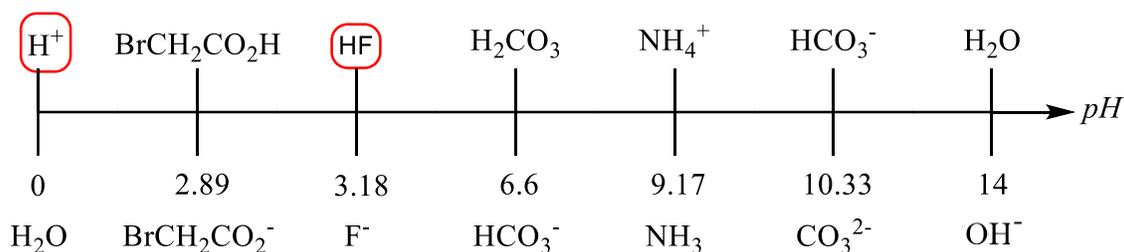
La escala de pH nos muestra que las especies que quedaron al equilibrio son el ácido y la base conjugada, por lo que el pH lo calculamos con la ecuación para un buffer, empleando las concentraciones del HF y F⁻ al equilibrio:

$$pH = pKa + \log \frac{[Base]}{[Ácido]}$$

Caso 2.2: Reactivo limitante F⁻ (base débil).

	H ⁺	+	F ⁻	↔	HF
Inicio	2		1		
Reacciona	1		1		
Equilibrio	1		ε		1

Se colocan inicialmente 1 mol/L de F⁻ y 2 mol/L de H⁺, al equilibrio tenemos 1 mol/L de H⁺ y 1 mol/L de ácido fluorhídrico. La concentración de F⁻ es ε ya que reacciona casi por completo (casi 0). Al equilibrio se tiene mezcla de ácidos, H⁺ y HF.



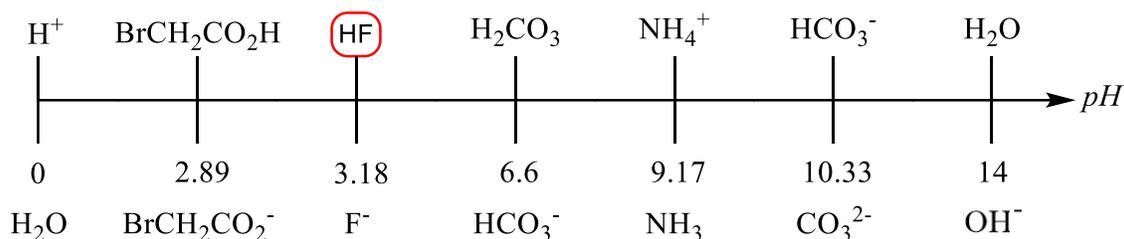
Cuando tenemos mezcla de ácidos impone el ácido que se disocia más, en este caso corresponde al H⁺, por lo que el pH se calcula con la concentración al equilibrio de los iones hidrogeno y la ecuación de ácido fuerte:

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

Caso 2.3: *Ambos reactivos son limitantes.*

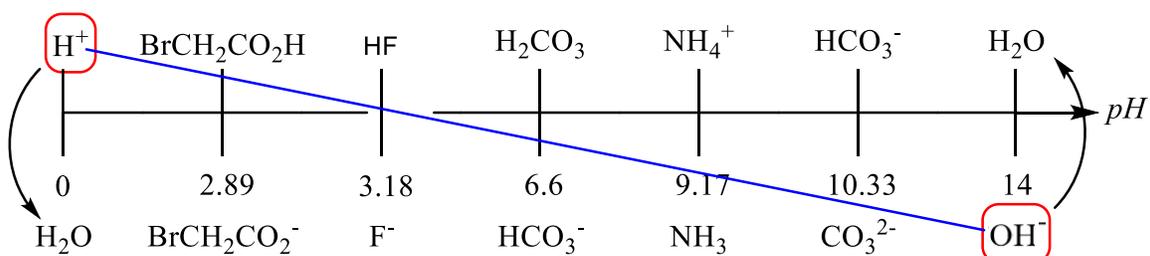
	H ⁺	+	F ⁻	⇌	HF
Inicio	1		1		
Reacciona	1		1		
Equilibrio	ε		ε		1

Se colocan inicialmente 1 mol/L de F⁻ y 1 mol/L de H⁺, al equilibrio solo tenemos 1 mol/L de ácido fluorhídrico. Las concentraciones de F⁻ y de H⁺ son muy pequeñas (ε) ya que reaccionan casi por completo. Entonces al equilibrio se tiene únicamente al ácido fluorhídrico el cual es un ácido que se disocia parcialmente.



Para encontrar el valor de pH, se tendrá que desarrollar el equilibrio de disociación del ácido fluorhídrico, utilizando la concentración al equilibrio de este de la tabla de variación de especies anterior, de esta manera se desarrolla y se resuelve la ecuación de segundo grado que se generará con la *K_a*, para encontrar la concentración de H⁺ (encontrar x) como lo hemos hecho anteriormente.

Caso 3: *Ácido y base fuertes.*

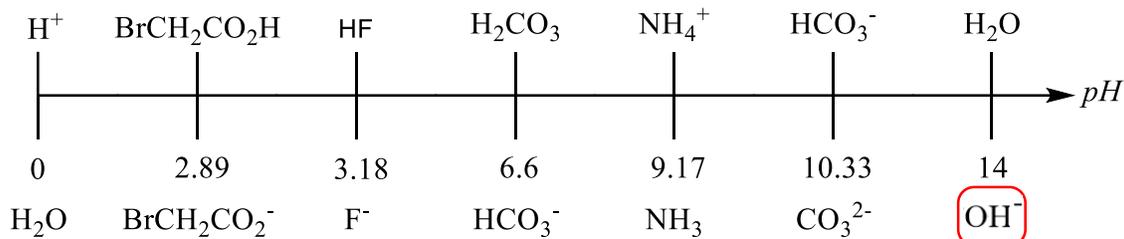


En este nuevo caso, tenemos una reacción espontánea entre un ácido y una base fuertes. Se tiene que desarrollar una tabla de variación de especies que estará en función de las concentraciones iniciales, por lo que tenemos varios subcasos:

Caso 3.1: *Reactivo limitante H⁺ (ácido fuerte).*

	H ⁺	+	OH ⁻	⇌	H ₂ O
Inicio	1		2		
Reacciona	1		1		
Equilibrio	ε		1		1

Se tiene al inicio 1 mol/L de H^+ y 2 mol/L de OH^- . Al equilibrio se tiene 1 mol/L del ion hidroxilo por lo que usamos directo la fórmula para una base y la concentración de hidroxilos al equilibrio.

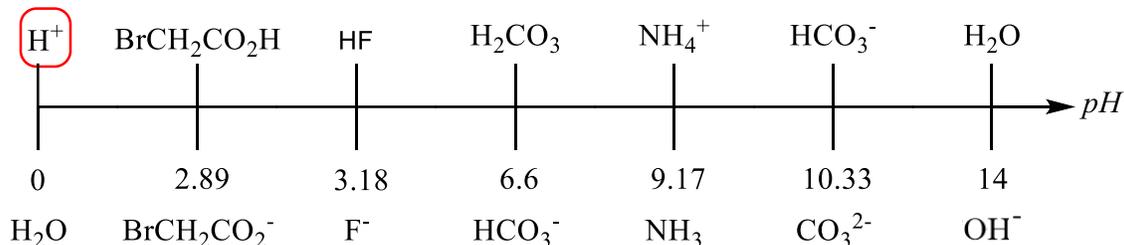


$$pH = 14 + \log[OH^-]$$

Caso 3.2: Reactivo limitante OH^- .

	H^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	H_2O
Inicio	2		1		
Reacciona	1		1		
Equilibrio	1		ϵ		1

Se tiene al inicio 2 mol/L de H^+ y 1 mol/L de OH^- . Al equilibrio se tiene 1 mol/L del ion hidrogeno por lo que usamos directo la fórmula para un ácido y la concentración del H^+ al equilibrio.



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

Caso 3.3: Ambos reactivos limitantes (ácido y base fuertes).

	H^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	H_2O
Inicio	1		1		
Reacciona	1		1		
Equilibrio	ϵ		ϵ		1

Se tiene al inicio 1 mol/L de H^+ y 1 mol/L de OH^- . Al equilibrio nos queda el agua, y sabemos que su pH es de 7, sin embargo, se puede justificar dicho valor de pH . Una manera de hacerlo es sumando las expresiones de pH , para un ácido y para una base:

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

$$pH = 14 + \log[OH^-]$$

$$2pH = 14 - \log[H^+] + \log[OH^-]$$

La concentración de los iones H^+ y OH^- valen ε , por lo que sustituimos en la ecuación anterior para cancelar términos, finalmente se despeja el pH y se llega al valor de 7:

$$2pH = 14 - \log[\varepsilon] + \log[\varepsilon]$$

$$2pH = 14$$

$$pH = \frac{14}{2} = 7$$

La otra forma de demostrar que el pH es de 7 es tomando la expresión de la constante de auto disociación del agua, K_w . Se sustituyen por ε las concentraciones de los iones, se desarrolla algebra y se despeja ε :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[\varepsilon][\varepsilon] = 10^{-14}$$

$$\varepsilon^2 = 10^{-14}$$

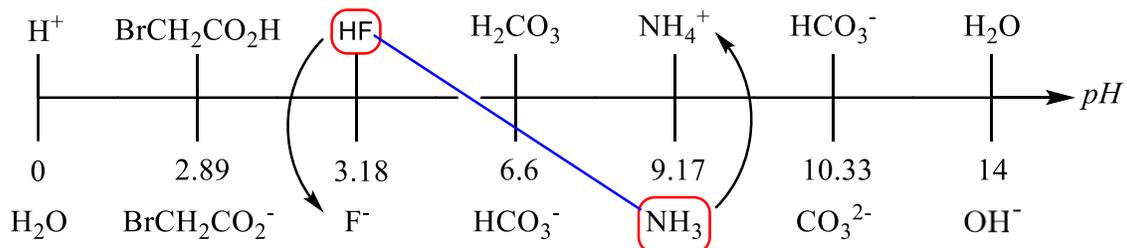
$$\varepsilon = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Ya sea que apliquemos la fórmula de pH para un ácido o una base, el resultado es de 7:

$$pH = -\log[10^{-7}] = 7$$

$$pH = 14 + \log[10^{-7}] = 7$$

Caso 4: Ácido y base débiles.

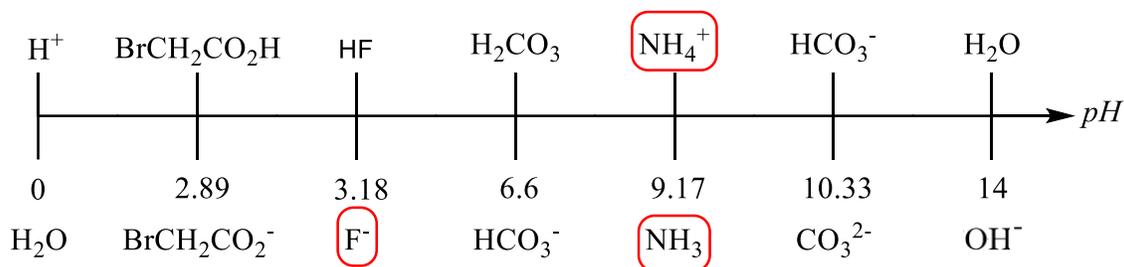


Tenemos ahora una reacción espontánea entre un ácido y una base débiles por lo que al igual que en los casos anteriores haremos una tabla de variación de especies para saber qué hay en disolución al equilibrio y poder calcular el pH . Recordando que está en función de las concentraciones iniciales

Caso 4.1: Reactivo limitante HF (ácido débil).

	HF	+	NH ₃	⇌	F ⁻	+	NH ₄ ⁺
Inicio	1		2				
Reacciona	1		1				
Equilibrio	ε		1		1		1

Se tiene al inicio 1 mol/L de HF y 2 mol/L de NH₃. Al equilibrio nos queda 1 mol/L de amoniaco, ion amonio y del fluoruro. El HF casi ha reaccionado por completo.



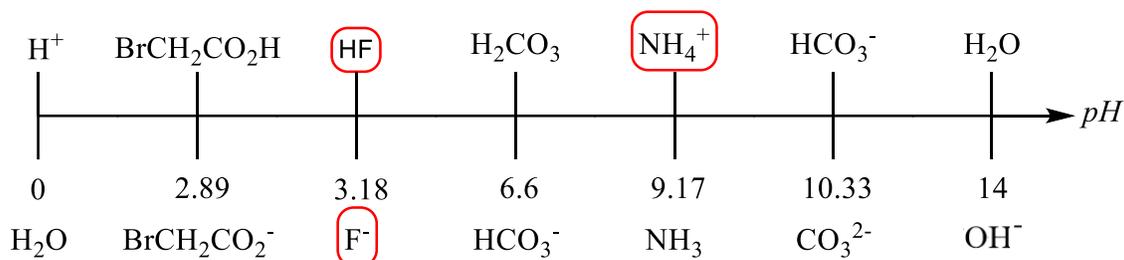
Como podemos darnos cuenta por escala de pH , en la disolución acuosa tenemos al par ácido base conjugado formado por el ion amonio y amoniaco, por lo que el cálculo de pH se hará con la ecuación de Henderson-Hasselbalch y las concentraciones al equilibrio de NH_4^+ y NH_3 :

$$pH = pKa + \log \frac{[Base]}{[Ácido]}$$

Caso 4.2: Reactivo limitante NH₃ (base débil).

	HF	+	NH ₃	⇌	F ⁻	+	NH ₄ ⁺
Inicio	2		1				
Reacciona	1		1				
Equilibrio	1		ε		1		1

En el inicio se tiene 1 mol/L de NH₃ y 2 mol/L de HF. Al equilibrio nos queda 1 mol/L del ácido fluorhídrico, fluoruro y el ion amonio, por lo que el pH lo calculamos para el buffer del HF/F⁻, utilizando la ecuación del buffer y las concentraciones al equilibrio del ácido y la base conjugada presentes:

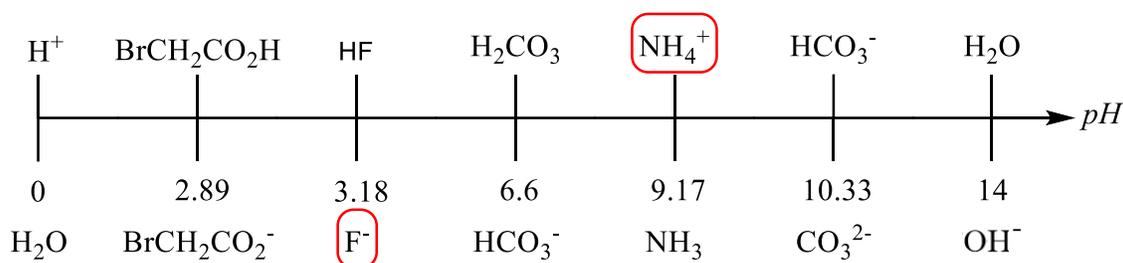


$$pH = pKa + \log \frac{[Base]}{[Ácido]}$$

Caso 4.3: Ambos reactivos limitantes (ácido y base débiles).

	HF	+	NH ₃	↔	F ⁻	+	NH ₄ ⁺
Inicio	1		1				
Reacciona	1		1				
Equilibrio	ε		ε		1		1

Inicialmente tenemos 1 mol/L de cada reactivo. Al equilibrio queda 1 mol/L del ion amonio y del fluoruro, esto es, un ácido y una base de pares diferentes, que no reaccionan entre sí espontáneamente.



Cuando tenemos este caso lo que se hace para calcular el pH, es sumar las ecuaciones de Henderson-Hasselbalch para cada par. Asignamos al par del ion amonio/amoniaco como el par número 1 y al par del ácido fluorhídrico/fluoruro como el par 2:

$$pH = pKa_1 + \log \frac{[Base_1]}{[Ácido_1]}$$

$$pH = pKa_2 + \log \frac{[Base_2]}{[Ácido_2]}$$

Procedemos a sumar algebraicamente ambas ecuaciones:

$$2pH = pKa_1 + pKa_2 + \log \frac{[Base_1]}{[Ácido_1]} + \log \frac{[Base_2]}{[Ácido_2]}$$

Aplicando reglas de los logaritmos se tiene:

$$2pH = pKa_1 + pKa_2 + \log \frac{[Base_1]}{[Ácido_1]} \frac{[Base_2]}{[Ácido_2]}$$

Sustituyendo los valores de las concentraciones al equilibrio mostrado en la tabla de variación de especie:

$$2pH = pKa_1 + pKa_2 + \log \frac{[\varepsilon] [1]}{[1] [\varepsilon]}$$

El término del logaritmo es 0 por lo que la ecuación queda de la siguiente forma:

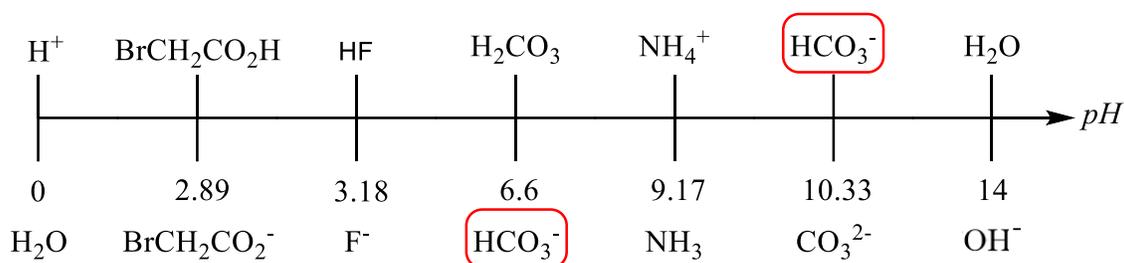
$$2pH = pKa_1 + pKa_2$$

Despejando el pH queda entonces:

$$pH = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} \dots (26)$$

Esta es la expresión para calcular el pH cuando tenemos un ácido y una base que no reaccionan espontáneamente.

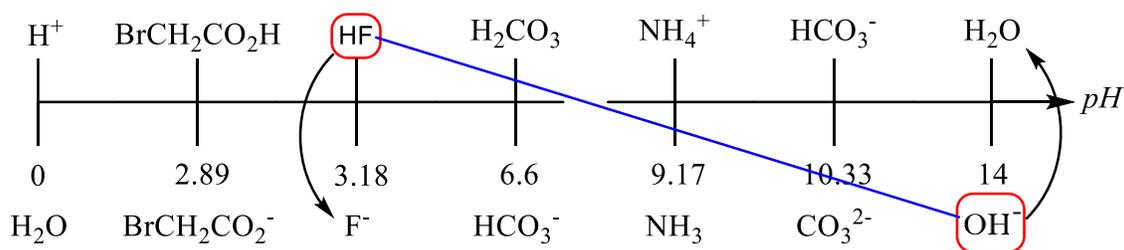
De igual manera, la ecuación (26) nos sirve para calcular el pH de especies que son anfóteras, el cual son ácido en un par y base en otro par, y que no reaccionan espontáneamente consigo mismo. Un caso clásico es el bicarbonato de sodio NaHCO_3 :



Es un ácido en un par y una base en otro par, por lo que el cálculo del pH es el promedio de los pKa .

$$pH = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2}$$

Caso 5: Ácido débil y base fuerte.

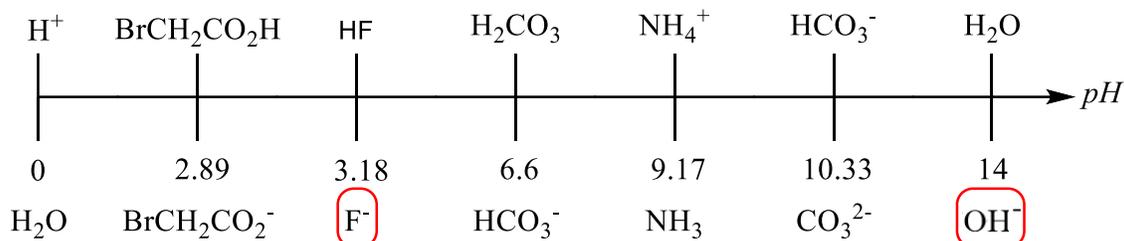


Tenemos una reacción espontánea entre un ácido débil y una base fuerte por lo que al igual que en todos los demás casos tendremos 3 subcasos que dependerá de la concentración inicial de los reactivos.

Caso 5.1: Reactivo limitante HF.

	HF	+	OH ⁻	⇌	F ⁻	+	H ₂ O
Inicio	1		2				
Reacciona	1		1				
Equilibrio	ε		1		1		

Se tiene inicialmente 1 mol/L de HF y 2 mol/L de OH⁻. Al equilibrio se tiene 1 mol/L de OH⁻ y F⁻, una base fuerte y otra débil.



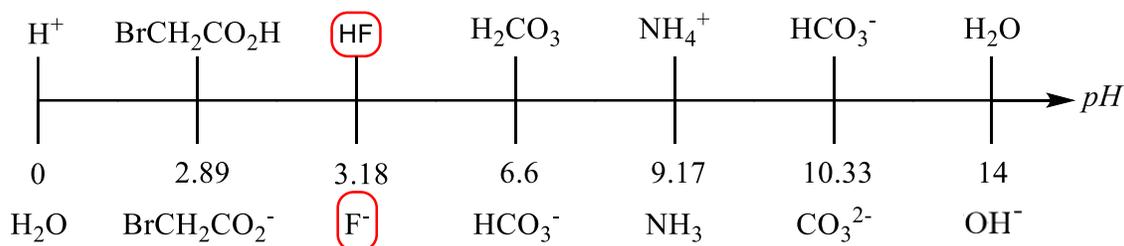
El pH lo impone la base fuerte porque es la que aporta la mayor cantidad de iones hidroxilo en disolución acuosa. Con la ecuación del pH de una base y la concentración de iones hidróxido al equilibrio se obtiene dicho valor.

$$pH = 14 + \log[OH^-]$$

Caso 5.2: Reactivo limitante OH⁻.

	HF	+	OH ⁻	⇌	F ⁻	+	H ₂ O
Inicio	2		1				
Reacciona	1		1				
Equilibrio	1		ε		1		

Al inicio hay 2 mol/L de HF y 1 mol/L de OH⁻. En el equilibrio queda la mezcla de ácido fluorhídrico y su base conjugada, es decir, un buffer por lo que utilizamos la ecuación de Henderson-Hasselbalch junto con las concentraciones al equilibrio del ácido y su base conjugada.



$$pH = pKa + \log \frac{[Base]}{[Ácido]}$$

Caso 5.3: *Ambos reactivos limitantes.*

	HF	+	OH ⁻	⇌	F ⁻	+	H ₂ O
Inicio	1		1				
Reacciona	1		1				
Equilibrio	ε		ε		1		

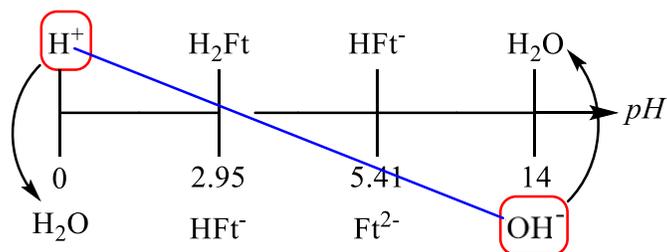
Se parte de concentraciones idénticas, 1 mol/L de los reactivos. En el equilibrio se tiene 1 mol/L de iones F⁻, por lo que se tendrá que desarrollar el equilibrio de hidrólisis del fluoruro y junto con la constante de basicidad *K_b*, se pueda encontrar la concentración de OH⁻ (encontrar x), resolviendo la ecuación de 2º grado y así calcular el pH como se hizo anteriormente.

Con este último caso se terminan todas las combinaciones posibles de mezclas de ácidos y bases por lo que a continuación veremos el tema de titulación.

Titulación ácido-base

Una aplicación directa de los equilibrios ácido base, y en general de todos los equilibrios, es que tenemos las titulaciones que nos ayudan a hacer análisis cuantitativos de muestras problema. Estas titulaciones ácido base también reciben el nombre de “valoración” o “normalización” las cuales se basan en reacciones espontáneas ácido-base. La utilidad de estas titulaciones es que se puede realizar un gráfico en el cual el pH está en función del volumen agregado de titulante.

Vamos a explicar con un dibujo la titulación y sus elementos correspondientes.



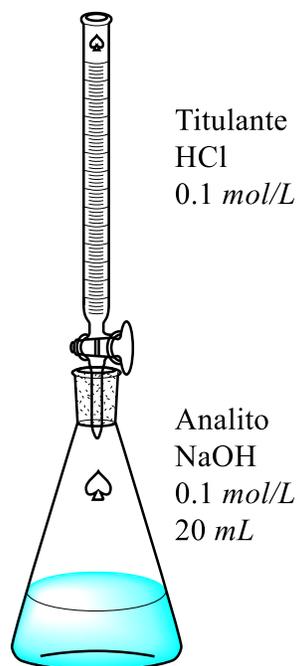
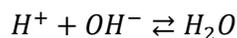


Figura 12. Titulación ácido-base. En la bureta se encuentra el titulante (disolución de HCl 0.1 mol/L, y en el matraz Erlenmeyer el analito (disolución de NaOH 0.1 mol/L)

La especie que se encuentra en la bureta es el titulante y en el matraz se encuentra el analito (figura 12). A partir de esto, debemos poder realizar un esbozo de una curva de titulación con las especies de la figura 12 y los datos que hay en este. Como bien sabemos, la reacción entre el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio es una reacción espontánea.



Donde el valor de la constante de equilibrio es:

$$K = 10^{14-0} = 10^{14}$$

Llamamos punto de equivalencia al punto donde ambos reactivos han reaccionado estequiométricamente, es decir, ambas especies son reactivos limitantes. Al conocer el volumen de hidróxido de sodio y su concentración podemos calcular los moles del analito para saber el volumen al punto de equivalencia del titulante requerido, basándonos en los datos de la figura 12. Con los moles del analito n_{OH^-} podemos calcular el volumen que se gastará del titulante para el punto de equivalencia:

$$n_{OH^-} = 0.02 \text{ L} * \frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.002 \text{ mol } OH^-$$

$$V_{H^+} = 0.002 \text{ mol } OH^- * \frac{1 \text{ mol } H^+}{1 \text{ mol } OH^-} * \frac{1 \text{ L } H^+}{0.1 \text{ mol } H^+} = 0.02 \text{ L } H^+ = 20 \text{ mL } H^+$$

Por lo tanto, el punto de equivalencia se va a dar cuando se agregue 20 mL de titulante (disolución de HCl 0.1 mol/L).

A continuación, vamos a hacer el esbozo de la curva de titulación, pH vs volumen de titulante. En el laboratorio se pone un potenciómetro que mide el pH en la disolución conforme se va realizando la titulación.

Durante la titulación hay que identificar 4 momentos: antes de iniciar la titulación, antes del punto de equivalencia, en el punto de equivalencia y después del punto de equivalencia.

Antes de iniciar la titulación se está midiendo únicamente el pH del analito que es el hidróxido de sodio y como sabemos, es un pH básico y podemos calcular cuál es el pH de la disolución antes de iniciar la titulación de la siguiente manera:

$$pH = 14 + \log[0.1] = 13$$

El esbozo de la curva de titulación cuando se inicia en pH 's básicos es el siguiente:

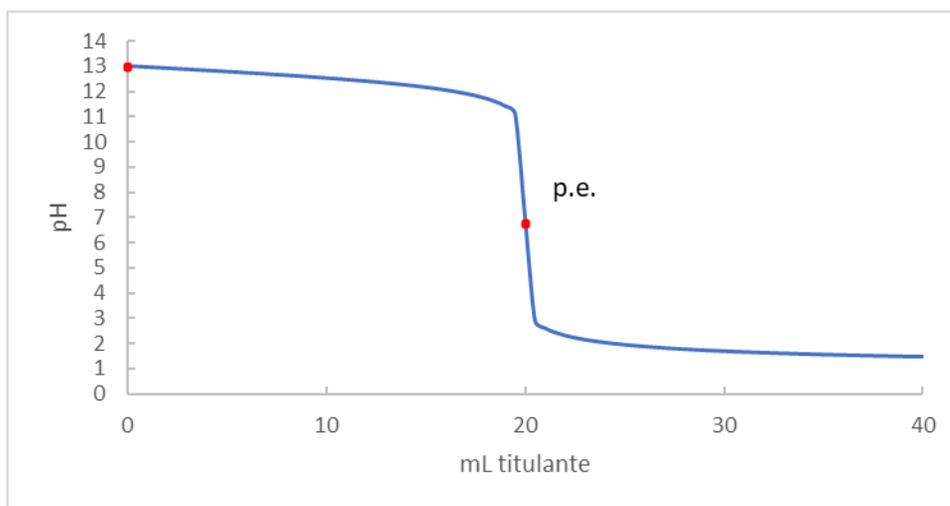


Figura 13. Curva de titulación de NaOH 0.1 mol/L en función de mL de titulante (HCl 0.1 mol/L)

Ya que tenemos el esbozo de la curva de titulación, lo siguiente a responder es quién impone el pH en las diferentes zonas de la curva (o momentos) las cuales son antes de iniciar la titulación, antes del punto de equivalencia, en el punto de equivalencia y después del punto de equivalencia.

Como ya lo vimos, antes de iniciar la titulación únicamente está presente el hidróxido de sodio en la disolución por lo que es quien impone el pH .

En la zona que se llama antes del punto de equivalencia, son todos esos puntos de la curva que se encuentran antes de llegar al punto de equivalencia (p.e.) (ver figura 13). Para poder definir quién impone el pH en esta zona, se debe saber quién es el reactivo limitante, el cual es el titulante (HCl). En esta parte, ya inició la titulación pues se ha abierto la bureta para titular al hidróxido de sodio, las primeras gotas que caen son de ácido clorhídrico e inmediatamente reaccionan con hidróxido de sodio, pero se consume rápido todo el ácido y hay un exceso de hidróxido de sodio, por lo que el reactivo limitante es el ácido clorhídrico, es decir lo que se encuentra en la bureta antes del punto de equivalencia será el reactivo limitante.

En todos estos puntos el ácido clorhídrico es el reactivo limitante por lo que la especie que impone el pH es el hidróxido de sodio y podemos calcular el pH de cada punto.

$$pH = 14 + \log[OH^-]$$

Cada punto de esta curva tiene una concentración diferente de hidroxilos por lo que se tendrán que calcular para saber el pH .

En el punto de equivalencia ambos reactivos reaccionan estequiométricamente, es decir, ambas especies son reactivos limitantes veámoslo con una tabla de variación de especie:

	H^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	H_2O
Inicio	2 mmol		2 mmol		
Reacciona	2 mmol		2 mmol		
Equilibrio	ε		ε		2 mmol

En el punto de equivalencia la especie que se encuentra en disolución es el agua y sabemos que el pH del agua es 7.

Después del punto de equivalencia tenemos un exceso de titulante (de HCl), pues ya hemos pasado el punto de equivalencia y ha reaccionado todo el analito (el NaOH).

En los puntos de la curva después del punto de equivalencia solo quedan iones H^+ por lo que el ácido clorhídrico al ser un ácido fuerte, se calcula el pH como ya sabemos:

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

En la figura 14 se muestra las especies que imponen el pH y con que expresión podemos calcularlo.

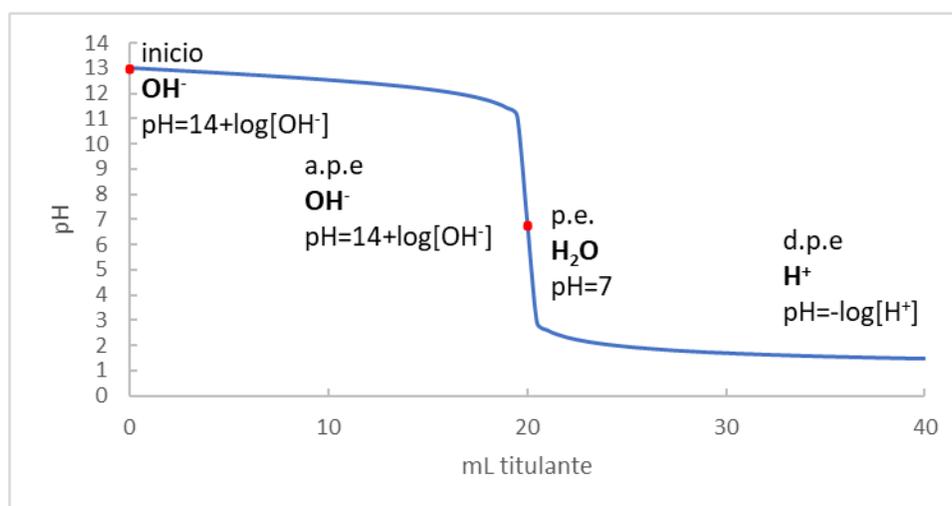


Figura 14. Especies que imponen en las diferentes zonas de la curva de titulación entre el HCl y el NaOH.

Con esto que acabamos de ver, ya sabemos escribir la reacción de titulación, calcular su constante de equilibrio, el volumen de titulante donde se da el punto de equivalencia, hacer un esbozo de una curva de titulación entre un ácido y una base fuertes, las especies que imponen el pH antes de iniciar la titulación, antes del punto de equivalencia, en el punto de equivalencia y después del punto de equivalencia, así como el cálculo de pH en cualquier punto de la titulación.

Con estos conocimientos ahora haremos un ejercicio, pero utilizando como titulante al hidróxido de sodio y como analito una disolución de biftalato de potasio (HFt^-) de concentración de 0.1 mol/L de ambas especies.

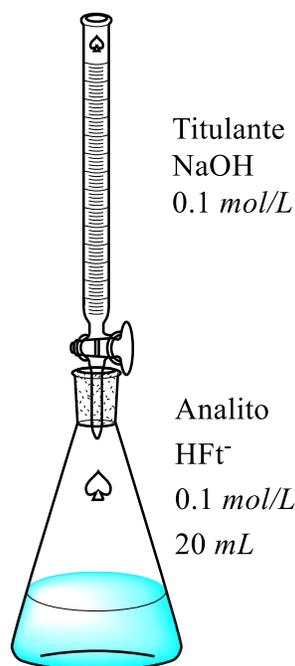


Figura 15. Titulación entre NaOH 0.1 mol/L (titulante) y biftalato de potasio HFt^- 0.1 mol/L (analito)

Esta es la estructura del biftalato de potasio cuya carga negativa resulta del enlace iónico entre el oxígeno y el potasio el cual se representa como HFt^-

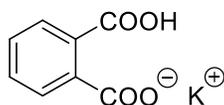


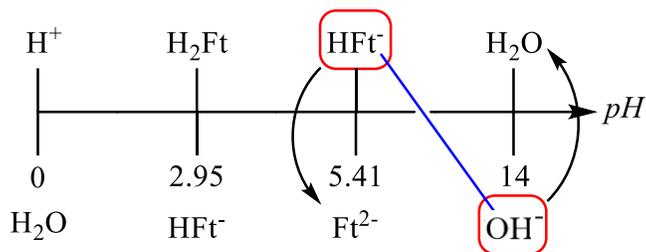
Figura 16. Estructura molecular del biftalato de potasio

El biftalato se encuentra como ácido en un par y como base en otro par al visualizarlo en una escala de pH , y a estas especies se les llama anfóteros, como lo es el agua.

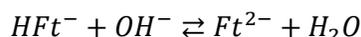
El biftalato de potasio es un patrón primario (material de referencia) cuyas características son:

- Elevada pureza
- Estable a temperaturas de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ y menores
- No ser higroscópico
- Reacción de cinética rápida y estequiométrica con el titulante

El biftalato puede reaccionar de manera espontánea con el hidróxido como se observa en la escala de pH pues tiene una pendiente negativa.



La reacción de titulación es la siguiente:



El valor de la constante de equilibrio para la reacción de titulación es:

$$K = 10^{14-5.41} = 10^{8.59}$$

Este valor indica que la reacción es espontánea y está favorecida a los productos.

El cálculo para conocer el volumen al cual se da el punto de equivalencia se determina de la misma manera que se hizo anteriormente con la titulación pasada, ya que se tienen los mismos datos de concentración y volumen, así como la estequiometría que es 1 a 1.

$$n_{HFt^-} = 0.02 \text{ L} * \frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.002 \text{ mol } HFt^-$$

$$V_{OH^-} = 0.002 \text{ mol } HFt^- * \frac{1 \text{ mol } OH^-}{1 \text{ mol } HFt^-} * \frac{1 \text{ L } OH^-}{0.1 \text{ mol } OH^-} = 0.02 \text{ L } OH^- = 20 \text{ mL } OH^-$$

En esta titulación se le va a ir agregando hidróxido de sodio, por lo que el pH va a ir aumentando. Entonces el esbozo de la curva de titulación será el siguiente:

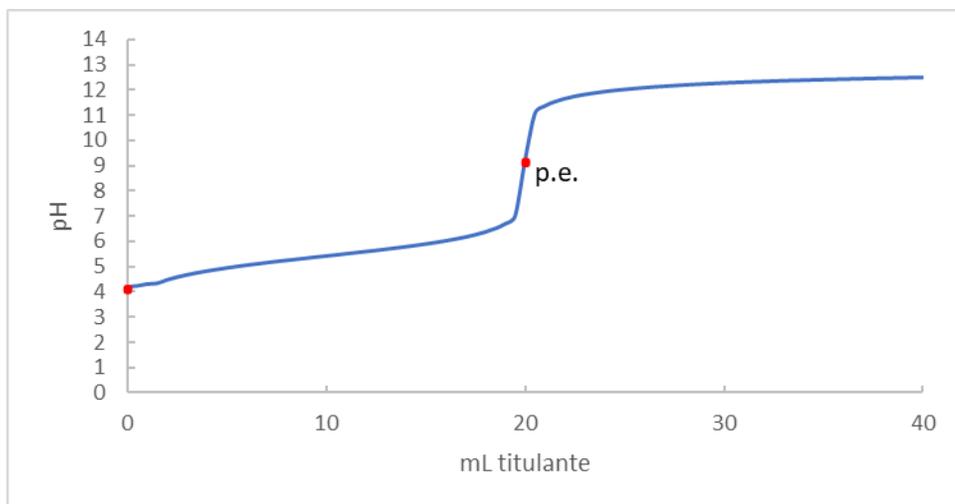
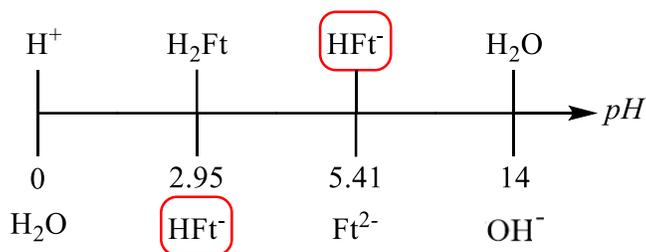


Figura 17. Curva de titulación entre biftalato de potasio = 0.1 mol/L (analito) e hidróxido de sodio 0.1 mol/L titulante

Vamos a encontrar qué especies imponen en cada punto o zona de la titulación, así como su cálculo de pH .

Antes de iniciar la titulación únicamente tenemos al biftalato de potasio. Veamos esta especie en la escala de pH :



El biftalato es un anfótero, el pH se calcula con el promedio de sus pKa 's:

$$pH = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2.95 + 5.41}{2} = 4.18$$

Antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es el hidróxido de sodio (titulante).

En la disolución queda al equilibrio el par ácido base (buffer), por lo que el cálculo del pH en la zona antes del punto de equivalencia se calcula con la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = 5.41 + \log \frac{[Ft^{2-}]}{[HFt^-]}$$

En toda la zona que es antes del punto de equivalencia, las concentraciones del ftalato y biftalato van variando, pero el cálculo del pH sigue calculándose con la misma fórmula. Toda esta zona se le llama de amortiguación.

En el punto de equivalencia, donde ambos reactivos han reaccionado estequiométricamente tenemos al ftalato junto con el agua al equilibrio, según la tabla de variación de especies:

	Hft ⁻	+	OH ⁻	↔	Ft ²⁻	+	H ₂ O
Inicio	2 mmol		2 mmol				
Reacciona	2 mmol		2 mmol				
Equilibrio	ε		ε		2 mmol		2 mmol

El ftalato es una base débil, por lo que para calcular el *pH* se debe realizar el equilibrio de hidrólisis del ftalato y encontrar la concentración de iones OH⁻:

	Ft ²⁻	+	H ₂ O	↔	Hft ⁻	+	OH ⁻
Inicio	0.05 mol/L						
Reacciona	x						
Equilibrio	0.05-x				x		x

Se tiene inicialmente una concentración de Ft²⁻ igual a (2 mmol / 40 mL) = 0.05 mol/L. Se considera volúmenes aditivos, 20 mL que se tenían en la disolución de biftalato y 20 mL que se agregó de la disolución de hidróxido de sodio, de ahí los 40 mL. Se sustituye en la constante de basicidad lo que se tiene al equilibrio, se desarrolla el álgebra y se resuelve la ecuación de 2º grado para encontrar el valor de x y así calcular el *pH* de la disolución con la siguiente ecuación:

$$pH = 14 + \log[OH^-]$$

Después del punto de equivalencia las especies al equilibrio son una base fuerte, OH⁻ y la base débil Ft²⁻, por lo que impone la concentración de hidróxidos al equilibrio y cualquier *pH* que esta después del punto de equivalencia se calcula con la ecuación:

$$pH = 14 + \log[OH^-]$$

En la figura 18 se muestra las especies que imponen el *pH* y su forma de calcularlo en las diferentes etapas de la titulación entre hidróxido de sodio y biftalato de potasio.

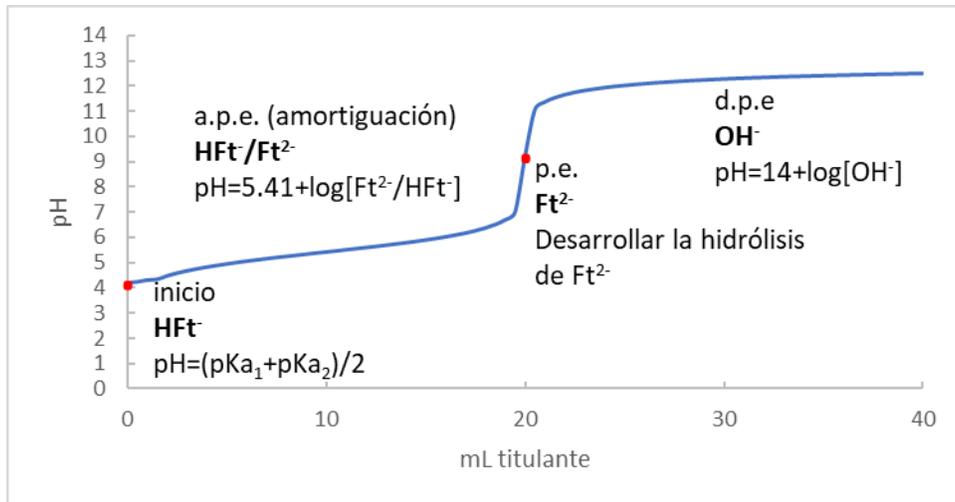
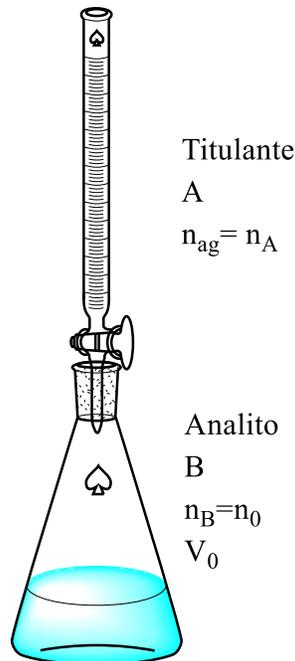


Figura 18. Especies que imponen en las diferentes zonas de la curva de titulación entre el biftalato de potasio y el NaOH.

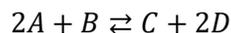
Tabla de variación de especie en función del avance de reacción x y C_0

A continuación, vamos a construir una tabla de variación de especies en función de x (avance de reacción) y C_0 con una reacción con estequiometría diferente a 1 y con un esquema como se muestra a continuación.



En la bureta tenemos al titulante con la especie hipotética “A” donde tenemos moles agregados, es decir, mol de A, en el matraz está el analito con la especie “B” a un volumen y moles iniciales.

La reacción química para esta titulación es la siguiente:



Para definir x le llamaremos avance de reacción y se define como los moles agregados entre los moles iniciales. En el punto de equivalencia que es donde los reactivos han reaccionado estequiométricamente, x lo definiremos con los valores estequiométricos de cada sustancia, por lo que los moles agregados serán 2 y los moles iniciales 1.

$$p.e. \ x = \frac{n_{ag}}{n_0} = \frac{2}{1} = 2$$

A continuación, realizaremos la tabla de variación de especies y explicaremos cada una de las partes de la tabla.

	2A	+	B	→	C	+	2D
Inicio			Co				
Agrego	xCo						
a.p.e.							
0 < x < 2							
p.e.							
x = 2							
d.p.e.							
x > 2							

Al inicio tenemos Co el cual es la concentración inicial del analito y se define como los moles iniciales entre el volumen inicial.

$$Co = \frac{n_0}{V_0}$$

Lo que agrego es xCo el cual se define como x que es los moles agregados entre los moles iniciales multiplicado por la concentración inicial.

$$xCo = \frac{n_{ag}}{n_0} * \frac{n_0}{V_0} = \frac{n_{ag}}{V_0 + V_{ag}} = \frac{n_{ag}}{V_0}$$

Se puede observar que el volumen agregado (V_{ag}) se desprecia al ser un volumen.

Para este ejercicio, los valores de x antes del punto de equivalencia son aquellos mayores a 0 y menores a 2, en el punto de equivalencia x tiene un valor de 2 y después del punto de equivalencia tendremos valores mayores a 2. A continuación, escribiremos las tablas de variación de especies para antes del punto de equivalencia, para el punto de equivalencia y para después del punto de equivalencia.

Para antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es el titulante, es decir, la especie A

	2A	+	B	⇌	C	+	2D
Inicio	xCo		Co				
Reacciona	xCo		(½)xCo				
Equilibrio	ε		Co-(½)xCo Co(1-(½)x)		(½)xCo		xCo

En el punto de equivalencia sustituimos el valor de x pues tiene un valor de 2 y ambas especies reaccionan estequiométricamente, es decir, ambos son reactivos limitantes.

	2A	+	B	⇌	C	+	2D
Inicio	2Co		Co				
Reacciona	2Co		Co				
Equilibrio	ε		ε		Co		2Co

Después del punto de equivalencia el reactivo limitante ahora es el analito B ya que ha reaccionado completamente.

	2A	+	B	⇌	C	+	2D
Inicio	xCo		Co				
Reacciona	2Co		Co				
Equilibrio	xCo-2Co Co(x-2)		ε		Co		2Co

Con estos datos podemos escribir nuestra tabla de variación de especies en función de x y Co de manera completa.

	2A	+	B	→	C	+	2D
Inicio			Co				
Agrego	xCo						
a.p.e. 0 < x < 2	ε		Co(1-(½)x)		(½)xCo		xCo
p.e. x=2	ε		ε		Co		2Co
d.p.e. x > 2	Co(x-2)		ε		Co		2Co

Referencias

- Gaffney, J. S., & Marley, N. A. (2018). *Acids and Bases*. General Chemistry for Engineers. (pp. 147–172.). Elsevier.
- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Reacciones en disolución acuosa. *Química La Ciencia Central* (pp. 130-134) (14a. ed.). Pearson.
- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Equilibrios ácido-base. *Química La Ciencia Central* (pp. 664-702) (14a. ed.). Pearson.
- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Aspectos adicionales de los equilibrios acuosos. *Química La Ciencia Central* (pp. 721-736) (14a. ed.). Pearson.

- Petrucci, R. (2017). Introducción a las reacciones en disolución acuosa. *Química general* (pp. 161-166) (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
- Petrucci, R. (2017). Ácidos y Bases. *Química general* (pp. 734-769) (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
- Petrucci, R. (2017). Introducción a las reacciones en disolución acuosa. *Química general* (pp. 794-817) (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Reacciones en disolución acuosa. *Química* (pp. 126-131) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Ácidos y bases. *Química* (pp. 666-698) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad. *Química* (pp. 721-739) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.

Solubilidad

Las reglas de solubilidad nos van a permitir establecer en una ecuación química si una sustancia va a precipitar o no, también para que cuando preparemos una disolución se pueda evaluar si es conveniente prepararla o no, ya que el compuesto puede ser insoluble en agua.

A continuación, veremos las reglas de solubilidad más comunes:

COMPUESTOS SOLUBLES

- Iones del grupo 1 (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+).
- Ion amonio (NH_4^+).
- Nitratos (NO_3^-), bicarbonatos (HCO_3^-), cloratos (ClO_3^-), acetatos (AcO^-).
- Haluros (Cl^- , Br^- , I^-). Excepción: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .
- Sulfatos (SO_4^{2-}). Excepción: Ag^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} .

COMPUESTOS INSOLUBLES

- Carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), cromatos (CrO_4^{2-}), sulfuros (S^{2-}). Excepción: iones del grupo 1 y el ion amonio.
- Hidróxidos (OH^-). Excepción: iones del grupo 1, ion amonio y el ion Ba^{2+} .

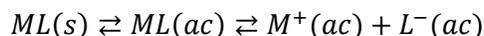
Ejemplos:

Cloruro de plata – insoluble
Hidróxido de bario – soluble
Cloruro de hierro – soluble
Yoduro de plomo - insoluble
Cromato de sodio – soluble
Sulfato de plata - insoluble

Estas reglas de solubilidad aplican para medio acuoso, es decir, utilizando al agua como disolvente. También hay que recordar que el equilibrio de solubilidad es para sales iónicas poco solubles, es decir, no se estudia el equilibrio de solubilidad para compuestos como el cloruro de sodio, ya que es muy soluble, hay que tener esto bien presente.

Tenemos 3 tipos de disoluciones, insaturadas en las cuales el disolvente puede incorporar a la disolución más cantidad de soluto, saturadas se tiene incorporada la máxima cantidad de soluto, es decir, una mínima cantidad de soluto ya no se podría disolver y sobresaturadas es cuando estamos con mayor cantidad de soluto en la disolución de la cual se puede disolver. Nuestro equilibrio de solubilidad estará situado en las disoluciones saturadas y sobresaturadas, no hay equilibrio de solubilidad en disoluciones insaturadas.

La representación general del equilibrio de solubilidad es de la siguiente manera:

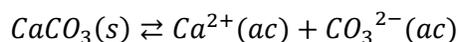


En la ecuación química tenemos el término $ML(ac)$, el cual representa la solubilidad intrínseca, la cual suele omitirse. La constante de equilibrio tiene un nombre y es la constante de solubilidad

K_s o también se le suele llamar K_{ps} , producto de solubilidad porque es una multiplicación de concentraciones.

Vamos a incorporar un nuevo concepto que es la solubilidad molar “ s ” la cual tiene unidades de mol/L y esta solubilidad molar se le asocia a la sal la cual por estequiometría tendrá valores en función de “ s ” para los iones. La concentración de calcio y de carbonato estarán representados por la solubilidad molar. Para ver este tema pondremos 3 ejemplos de sales:

La primer sal carbonato de calcio tiene un valor de $K_s=10^{-8.3}$



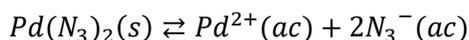
$$K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$K_s = (s)(s) = s^2$$

$$s = (K_s)^{1/2} = (10^{-8.3})^{1/2}$$

$$s = 10^{-4.15} \text{ mol/L}$$

Para el caso de la azida de paladio el valor de $K_s=10^{-8.57}$



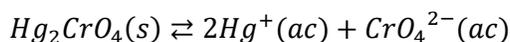
$$K_s = [Pd^{2+}][N_3^-]^2$$

$$K_s = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-8.57}}{4}\right)^{1/3}$$

$$s = 10^{-3.06} \text{ mol/L}$$

Y en el cromato de mercurio el valor de $K_s=10^{-8.7}$



$$K_s = [Hg^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

$$K_s = (2s)^2(s) = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-8.7}}{4}\right)^{1/3}$$

$$s = 10^{-3.1} \text{ mol/L}$$

Los valores de solubilidad molar serán los parámetros oficiales con los cuales se puede saber qué sal es la más soluble, no es del todo recomendable utilizar únicamente del valor de K_s ya que, de ser así, comparando las constantes de solubilidad de las sales anteriores tendríamos que la sal

más soluble sería la del carbonato de calcio y la menos soluble el cromato de mercurio (II), pero si nos fijamos en la solubilidad molar entonces la sal más soluble es la azida de paladio y la menos soluble el carbonato de calcio.

Se puede calcular cuántos gramos se disuelven de las sales, por ejemplo, del carbonato de calcio, tenemos que multiplicar el valor de la solubilidad molar por su masa molar para conocer la masa en gramos que se pueden disolver en 1 litro de agua.

$$\text{masa solubiliza} = \frac{10^{-4.15} \text{ mol}}{L} * \frac{100 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.0071 \text{ g/L}$$

Otra pregunta que se podría plantear es ¿cuántos gramos de carbonato de calcio se pueden disolver en 100 mL de disolución? ¿Cuántas ppm hay de carbonato de calcio en una disolución?

Para la azida de paladio la solubilidad molar es $10^{-3.06} \text{ mol/L}$, ¿Qué concentración de paladio y de azida hay en la disolución? Sabemos que la concentración de paladio es igual a la solubilidad molar de la misma y para el ion azida es 2 veces la solubilidad molar por lo que los valores serán:

$$[\text{Pd}^{2+}] = s = 10^{-3.06} \text{ mol/L}$$

$$[\text{N}_3^-] = 2s = 2(10^{-3.06}) = 1.7419 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

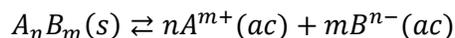
Hay que tener cuidado con NO elevar la concentración de azida al cuadrado ya que esto es solo para la constante de equilibrio cuando aplicamos la ley de acción de masas.

También se pueden preguntar las ppm de los iones en la disolución o los gramos disueltos de los iones en 200 mL por ejemplo, o incluso los mg de paladio en 50 mL y todo esto está relacionado con las expresiones de concentración que ya vimos anteriormente.

Hasta el momento hemos hablado de la solubilidad molar la cual está relacionada con sales poco solubles, por eso estamos en el equilibrio de solubilidad, el cual es diferente a la propiedad física que conocemos llamada solubilidad "S" que se expresa como gramos de *i* entre 100 g de H₂O o 100 mL de H₂O ya que la densidad del agua es de 1 g/mL. Estas dos expresiones son muy diferentes, la solubilidad "S" es para sales muy solubles mientras que la solubilidad molar "s" es para sales poco solubles.

Como dato, la solubilidad del nitrato de potasio a 20 °C es de 31.6 g/100 mL. No vamos a tener solubilidades molares de nitrato de potasio o solubilidades de azida de paladio, por ejemplo.

Vamos a introducir otro concepto que es Producto Iónico y para esto vamos a retomar la fórmula general para la disociación de las sales



Y su constante de solubilidad sería igual a

$$K_s = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

Y el Producto Iónico “PI” matemáticamente se relaciona como si fuera la K_s , pero no lo es. El producto iónico es un valor empírico mientras que la constante de solubilidad es un valor termodinámico y estos dos valores nos van a decir en qué situación de una disolución estamos, si es insaturada, saturada o sobresaturada.

$$PI = \text{Producto iónico} = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

Para una disolución Insaturada tendremos que el producto iónico es menor al valor de la K_s .

$$PI < K_s$$

Si el valor del producto iónico es igual al valor de la K_s entonces tendremos una disolución saturada.

$$PI = K_s$$

Si el valor del producto iónico es mayor al valor de la K_s entonces tendremos una disolución sobresaturada.

$$PI > K_s$$

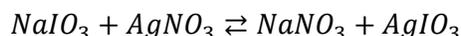
Vamos a ver ahora unos ejemplos para reforzar lo aprendido sobre producto iónico.

EJERCICIO

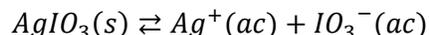
Se mezclan 100 mL de una disolución de yodato de sodio a una concentración de $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ con 100 mL de una disolución de nitrato de plata con concentración de 0.001 mol/L. ¿Es una disolución insaturada, saturada o sobresaturada?

Datos: $K_s = 10^{-7.3} \text{ AgIO}_3$

Para resolver este ejercicio vamos a plantear la siguiente reacción entre nuestras disoluciones iniciales. Es una reacción de doble sustitución en donde tendríamos de producto nitrato de sodio y yodato de plata.



El Yodato de plata es una especie poco soluble por lo que el equilibrio quedaría de la siguiente manera:



Ahora vamos a encontrar la concentración del ion plata y el ion yodato después de mezclarlos. Las concentraciones del yodato de sodio y nitrato de plata serán los mismos que los de los iones al disociarse por estequiometría, por lo que la concentración del ion plata será de 0.001 mol/L y del ion yodato será 5×10^{-4} . Se asumen volúmenes aditivos por lo que el cálculo quedaría de la siguiente manera:

$$[Ag^+] = 0.1 L * \frac{0.001 mol}{1 L} * \frac{1}{(0.1 L + 0.1 L)} = 5 \times 10^{-4} mol/L$$

$$[IO_3^-] = 0.1 L * \frac{5 \times 10^{-4} mol}{1 L} * \frac{1}{(0.1 L + 0.1 L)} = 2.5 \times 10^{-4} mol/L$$

Vamos a calcular el producto iónico ya con las concentraciones de los iones al final de la mezcla, por lo que quedaría de la siguiente forma:

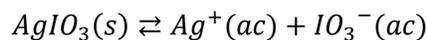
$$PI = [Ag^+][IO_3^-] = 10^{-6.9}$$

Comparamos el valor del PI con el valor de la Ks y nos damos cuenta de que es mayor el producto iónico por lo que la disolución es sobresaturada y habrá formación de sólido.

$$PI > Ks$$

$$10^{-6.9} > 10^{-7.3}$$

La siguiente pregunta que se hace es ¿Cuánto yodato de plata precipitó? Para contestar a esta pregunta vamos a emplear el equilibrio de solubilidad y calcular la solubilidad molar.



$$Ks = [Ag^+][IO_3^-] = (s)(s) = s^2$$

$$s = (Ks)^{1/2} = (10^{-7.3})^{1/2} = 10^{-3.65} mol/L$$

Recordemos que, en nuestro problema inicial, el volumen total son 200 mL por lo que se puede disolver en este volumen será:

$$masa AgIO_3 \text{ en } 200 \text{ mL} = 0.2 L * \frac{10^{-3.65} mol}{1 L} * \frac{282.8 g}{1 mol} = 0.0127 g AgIO_3$$

Esta masa es la que se puede disolver en 200 mL, es decir la cantidad que está disuelta en 200 mL, ahora bien, para saber cuánto precipitó haremos una tabla de variación de especies en donde anotaremos las concentraciones que calculamos para el producto iónico.

	Ag^+	+	IO_3^-	\rightleftharpoons	$AgIO_3$
Inicio	$5 \times 10^{-4} mol/L$		$2.5 \times 10^{-4} mol/L$		
Reacciona	$2.5 \times 10^{-4} mol/L$		$2.5 \times 10^{-4} mol/L$		
Equilibrio	$2.5 \times 10^{-4} mol/L$		ϵ		$2.5 \times 10^{-4} mol/L$

La masa que se forma teóricamente de yodato de plata es:

$$masa teórica AgIO_3 = 0.2 L * \frac{2.5 \times 10^{-4} mol}{1 L} * \frac{282.8 g}{1 mol} = 0.01429 g AgIO_3$$

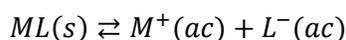
Y la masa que precipita será la resta de la masa formada menos la masa que se ha disuelto que se ha calculado anteriormente.

$$\text{masa que precipita} = 0.01429 \text{ g} - 0.0127 \text{ g} = 0.00159 \text{ g AgIO}_3$$

Factores que afectan a la solubilidad.

- Temperatura: si aumentamos la temperatura la solubilidad aumentará y si se disminuye la temperatura se disminuirá la solubilidad

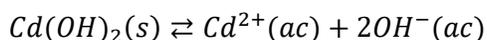
Si $T \uparrow$ por lo tanto $s \uparrow$ y si $T \downarrow$ entonces $s \downarrow$



En la ecuación anterior, la mayoría de los casos el proceso es endotérmico, es decir, se requiere energía para poder disociar la sal en sus iones. De esta manera, al requerir energía, si aumentamos la temperatura vamos a aumentar la solubilidad ya que el equilibrio se desplaza a los productos que es donde están los iones en disolución acuosa.

De manera general, se observa que al aumentar la temperatura se aumenta la solubilidad, pero hay excepciones, que son procesos exotérmicos, son sales que, en lugar de necesitar energía para disociarse, las sales al disociarse liberan energía. Algunos de los ejemplos de reacciones exotérmicas son algunos fosfatos (PO_4^{3-}), algunos sulfatos (SO_4^{2-}) y algunos sulfitos (SO_3^{2-}). Sin embargo, estos casos son pocos.

- Efecto del *pH*: si aumentamos el *pH* la concentración de iones hidroxilo aumentará y el equilibrio se favorecerá a los reactivos y se formará precipitado, por lo tanto, la solubilidad disminuirá. Por otra parte, si disminuimos el *pH* la concentración de iones hidrógenos aumenta, por lo tanto, la concentración de hidróxidos disminuye ya que reaccionan con los iones hidrógenos para formar agua, por lo tanto, este equilibrio se favorece a productos y el precipitado se va a disociar en iones y por lo tanto la solubilidad aumenta.



Si $\text{pH} \downarrow$ entonces $S \uparrow$ y si $\text{pH} \uparrow$ entonces $S \downarrow$

Para un hidróxido muy poco soluble podemos calcular su valor de *pH*. El hidróxido de cadmio tiene un valor de *Ks* de $10^{-13.7}$, es una sal muy insoluble y lo que se hace para calcular el *pH* de una disolución saturada o sobresaturada es escribir el equilibrio de solubilidad y el producto de solubilidad.

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

Y ahora escribimos la *Ks* en función de la solubilidad molar aplicando la ley de acción de masas y quedaría de la siguiente manera para posteriormente despejar "s"

$$Ks = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{Ks}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-13.7}}{4}\right)^{1/3} = 1.7086 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

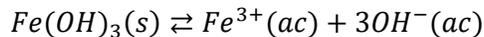
Sabiendo la solubilidad molar, podemos calcular la concentración de iones hidroxilos en disolución acuosa para el hidróxido de cadmio, ya que sabemos que la concentración de hidroxilos es 2 veces la solubilidad molar que acabamos de calcular.

$$[OH^-] = 2s = (2)(1.7086 \times 10^{-5}) = 3.7142 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Una vez conociendo la concentración de iones hidroxilos, procedemos a calcular el *pH* para una base.

$$pH = 14 + \log[OH^-] = 14 + \log(3.7142 \times 10^{-5}) = 9.53$$

Ahora calcularemos el *pH* de una disolución de hidróxido de hierro III que tiene una *Ks* con valor de $10^{-37.7}$.



Escribimos *Ks*.

$$Ks = [Fe^{3+}][OH^-]^3$$

Ks en función de la solubilidad molar

$$Ks = (s)(3s)^3 = (s)(27s^3) = 27s^4$$

Despejando la solubilidad molar

$$s = \left(\frac{Ks}{27}\right)^{1/4} = \left(\frac{10^{-37.2}}{27}\right)^{1/4} = 2.1987 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

La concentración de hidroxilos será 3 veces la solubilidad molar

$$[OH^-] = 3s = 3.596 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Y el *pH* de la disolución saturada es:

$$pH = 14 + \log[OH^-] = 14 + \log(3.596 \times 10^{-10}) = 4.82$$

Haciendo una comparación entre ambas sales, la solubilidad del hidróxido de cadmio es mayor que la solubilidad molar del hidróxido de hierro III, es decir, el hidróxido de cadmio es más soluble y el valor de *pH* de la disolución saturada es mayor que el *pH* de la disolución saturada de hidróxido de hierro (III). Así es como se calcula el *pH* para sales de hidróxidos que son poco solubles.

Vamos a resolver un nuevo ejercicio, pero ahora aplicando producto iónico a lo que ya vimos sobre la solubilidad y el efecto del pH .

Ejercicio:

Se tiene una disolución en un vaso de precipitado de Cd^{2+} con una concentración de 0.01 mol/L . Se agrega hidróxido de sodio tal que el pH en disolución es de 13 ¿Habrà precipitado? El valor de la K_s es de $10^{-13.7}$.

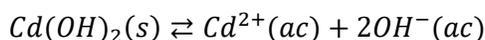
Hay que recordar que la suma del pH y el pOH es igual a 14 por lo que para calcular la concentración de OH^- se haría de la siguiente manera:

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 13 = 1$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-1} = 0.1 \text{ mol/L}$$

Lo que hay que aplicar es producto iónico para poder responder la pregunta, así que escribiremos el equilibrio de solubilidad del hidróxido de cadmio.



Sustituiremos los valores de concentración del Cd^{2+} que se nos proporciona en el inicio del ejercicio y de la concentración de OH^- que calculamos anteriormente.

$$PI = [Cd^{2+}][OH^-]^2 = (0.01)(0.1)^2 = 10^{-4}$$

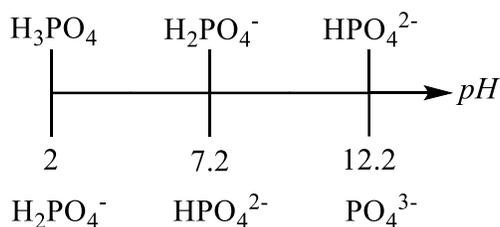
Si comparamos el valor de producto iónico contra el valor de K_s , vemos que es mayor el producto iónico por lo que sí hay precipitado.

$$PI > K_s$$

$$10^{-4} > 10^{-13.7}$$

Ejercicio:

Se tiene una disolución en un vaso de precipitado de Cd^{2+} con una concentración de 0.01 mol/L . Se agrega una disolución que contiene fosfato de concentración 0.631 mol/L y fosfato monoácido cuya concentración es 0.1 mol/L . Sus valores de pK_a son 2, 7.2 y 12.2 ¿Habrà precipitado? El valor de la K_s es de $10^{-13.7}$.



Como podemos observar, se están agregando sustancias que están presentes en un par y cuando hay presencia de un ácido y su base conjugada tenemos un buffer, el cual podemos calcular su pH con la siguiente ecuación:

$$pH = pKa + \log \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Contamos con los valores correspondientes para calcular el pH por lo que al sustituir los valores el valor de pH será igual a

$$pH = pKa + \log \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 12.2 + \log \frac{0.631}{0.1} = 13$$

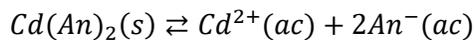
Al tener el valor de pH aplicamos lo mismo del problema inmediato anterior, es decir, calcular pOH para obtener la concentración de los iones OH^- y con esto calcular el producto iónico y compararlo con el valor de K_s .

- Efecto del ion común: si agrego dos iones comunes el equilibrio no se altera por lo tanto la solubilidad no se altera, es decir, no se disminuye ni aumenta. Si se agrega un solo ion común la solubilidad disminuye.

Para explicar el efecto del ion común en la solubilidad resolveremos el siguiente ejercicio.

Ejercicio

Calcular la solubilidad molar para el antranilato de cadmio cuyo valor de K_s es de $10^{-8.4}$ en agua pura.



$$K_s = [Cd^{2+}][An^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

La solubilidad molar en agua pura, es decir, sin agregar ion común

$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-8.4}}{4}\right)^{1/3} = 9.9842 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Ahora vamos a agregar un ion común. Supongamos que nos pide calcular la solubilidad molar de antranilato de cadmio cuando se tiene antranilato de sodio cuya concentración es de 0.005 mol/L . Aquí ya hay la presencia del ion común así que debemos de basarnos en lo que ya planteamos sobre la K_s en función de solubilidad molar por lo que quedaría de la siguiente forma en donde se le va a sumar la concentración del antranilato de sodio a la concentración de antranilato.

$$K_s = [Cd^{2+}][An^-]^2 = (s)(2s + 0.005)^2$$

Como podemos observar, en esta última expresión, se llega una ecuación de tercer grado. Si tu calculadora no puede resolver una ecuación de tercer grado, se procede a iterar de la siguiente forma:

$$s = \frac{Ks}{(2s + 0.005)^2} = \frac{10^{-8.4}}{(2s + 0.005)^2}$$

Vamos a hacer una tabla para proceder a la iteración anotando en la primera columna nuestro primer valor de s el cual vamos a suponer con un valor inicial de 0.005 mol/L para resolver la ecuación, una vez teniendo un nuevo valor de s el cual llamaremos s' , se vuelve a iterar usando este nuevo valor para así ir obteniendo valores de s hasta que convergen para obtener la solución.

s	s'
0.005	1.7694×10^{-5}
1.7694×10^{-5}	1.5701×10^{-4}
1.5701×10^{-4}	1.4098×10^{-4}
1.4098×10^{-4}	1.427×10^{-4}
1.427×10^{-4}	1.4251×10^{-4}
1.4251×10^{-4}	1.4253×10^{-4}

Consideramos que hemos llegado a la convergencia en el valor de 1.4253×10^{-4} . Comparando este valor nuevo con el valor de s en agua pura nos podemos dar cuenta que es menor por lo tanto el efecto del ion común hace que la solubilidad disminuya. Otra cosa que es importante saber es que con este efecto del ion común se puede determinar cuánto valdrá la concentración de cadmio y de antranilato.

$$[Cd^{2+}] = (s) = 1.4253 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[An^-] = (2s + 0.005) = 0.0053 \text{ mol/L}$$

Vamos a calcular la solubilidad molar cuando se agrega cloruro de cadmio a 0.005 mol/L .

$$Ks = [Cd^{2+}][An^-]^2 = (s + 0.005)(2s)^2$$

También se llega a una ecuación de tercer grado y despejando nos queda:

$$(2s)^2 = \frac{Ks}{(s + 0.005)}$$

$$4s^2 = \frac{Ks}{(s + 0.005)}$$

$$s^2 = \frac{Ks}{(4s + 0.02)} = \frac{10^{-8.4}}{(4s + 0.02)}$$

Ahora vamos a colocar nuestra tabla para la iteración en donde tengamos s , s^2 y s' colocando como valor inicial la concentración del ion común 0.005 mol/L .

s	s^2	s'
0.005	9.95×10^{-8}	3.1548×10^{-4}
3.1548×10^{-4}	1.87×10^{-7}	4.3271×10^{-4}
4.3271×10^{-4}	1.83×10^{-7}	4.2802×10^{-4}
4.2802×10^{-4}	1.83×10^{-7}	4.2820×10^{-4}

De nuevo vemos que la solubilidad disminuye al agregar un solo ion común y las nuevas concentraciones quedan de la siguiente forma:

$$[Cd^{2+}] = s + 0.005 = 0.005428 \text{ mol/L}$$

$$[An^-] = 2s = 8.5641 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Referencias

- Gaffney, J. S., & Marley, N. A. (2018). Solution Chemistry. General Chemistry for Engineers. (pp. 389-417). Elsevier.
- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Aspectos adicionales de los equilibrios acuosos. *Química La Ciencia Central* (pp. 739-756) (14a. ed.). Pearson.
- Petrucci, R. (2017). Solubilidad y equilibrios de iones complejos. *Química general* (pp. 830-844) (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Reacciones en disolución acuosa. *Química* (pp. 122) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad. *Química* (pp. 742-755) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.

Redox

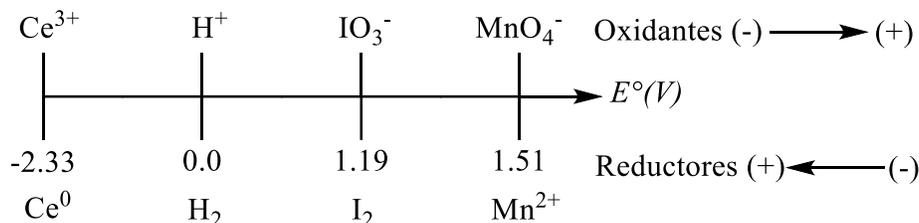
Comenzaremos ahora con el estudio del equilibrio redox, anteriormente se explicó el balanceo redox por el método oxido reducción, por lo que te recomiendo dar un repaso al tema.

A continuación, veremos una tabla con pares de especies oxidantes y reductoras junto con sus valores de potenciales estándar las cuales tienen unidades de *Volts*, por lo que para cada par redox tendremos un valor de potencial. De la misma manera que en ácido base teníamos una escala de *pH*, en redox tendremos una escala de potencial, es importante tenerla para identificar a las especies oxidantes las cuales van en la parte superior y las especies reductoras que estarán en la parte inferior. Debemos tener cuidado al hacer la escala ya que si no colocamos bien los pares donde corresponden vamos a tener problemas posteriormente.

Es importante mencionar que los valores de potencial estándar son datos que ya vienen en la literatura, existen tablas que podemos encontrar en libros.

Par	$E^\circ(V)$
$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^0$	-2.33
H^+/H_2	0.0
IO_3^-/I_2	1.19
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1.51

Con los datos de la tabla de potenciales estándar vamos a construir una escala de potencial.



Ahora que hemos construido la escala de potenciales vamos a explicar algunas cosas.

Como ya habíamos dicho, en la parte superior están los oxidantes y en la parte inferior los reductores. La mejor manera de saber quién es el oxidante y el reductor en un par es ver que el átomo que está cambiando los electrones tiene el estado de oxidación más alto, por ejemplo, en el Cerio se ve claramente que el oxidante es el Cerio 3+ y el reductor es el Cerio 0 ya que tiene la valencia menor, por su parte, el hidrógeno que tiene una valencia de 1+ es el oxidante mientras que el hidrógeno molecular tiene un estado de oxidación de 0 y en el caso del par yodato y yodo, el oxidante es el yodato ya que el yodo tiene un estado de oxidación de 5+ mientras que el yodo molecular es de 0 por lo que este es el reductor.

Esta escala nos va a dar información importante, una de ellas es la fuerza de los oxidantes que crece de izquierda a derecha, es decir, en nuestro ejemplo, el oxidante más fuerte es el permanganato (MnO_4^-). Lo más correcto es decir que el oxidante más fuerte es toda la especie permanganato de potasio (KMnO_4) pero si se dice que es el permanganato es correcto. Ahora bien, decir que el oxidante es el manganeso (Mn) sería incorrecto, mucho cuidado con eso. El

oxidante que seguiría en fuerza es el yodato, luego el hidrógeno positivo y por último el Cerio 3+. Hablando ahora de la fuerza de los reductores, esta incrementa su fuerza de derecha a izquierda y aquel que tiene mayor fuerza es el Cerio metálico (Ce^0), luego el Hidrógeno molecular (H_2) si se indica que el reductor es el hidrógeno (H) es incorrecto, tener cuidado con la nomenclatura de las especies que estamos especificando como con el yodo (I_2) y el manganeso 2+ (Mn^{2+}).

Acomodando las especies de menor a mayor quedaría de la siguiente manera:

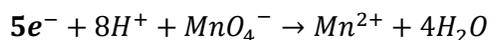
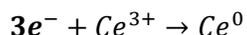
Oxidantes

Más débil $Ce^{3+} < H^+ < IO_3^- < MnO_4^-$ Más fuerte

Reductores

Más débil $Mn^{2+} < I_2 < H_2 < Ce^0$ Más fuerte

Cada pareja intercambia electrones por lo que a continuación escribiremos las semirreacciones de reducción de cada pareja, esto con la finalidad de conocer cuántos electrones se están intercambiando.



Una forma de saber que la reacción es de reducción es observar que los electrones se encuentran en la ecuación química en el lado de los reactivos, es decir, del lado izquierdo de la ecuación.

El balanceo de las semirreacciones es importante para poder escribir la ecuación de Nernst que se presenta a continuación.

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Oxidante]}{[Reductor]}$$

Donde:

E = potencial

E° = potencial estándar

n = número de electrones

[Oxidante] = concentración del oxidante

[Reductor] = concentración del reductor

Para cada una de las semirreacciones anteriores expresaremos sus ecuaciones de Nernst correspondientes.

$$E = E^\circ_{Ce^{3+}/Ce} + \frac{0.06}{3} \log [Ce^{3+}]$$

En la ecuación de Nernst podemos observar que el reductor Ce metálico no está en la ecuación ya que como se menciona es un sólido y la concentración de los sólidos tienen un valor de 1.

$$E = E^{\circ}_{H^+/H_2} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

En la semirreacción de reducción del yodato (H^+) tiene un coeficiente estequiométrico de 2 por lo que elevo su concentración al cuadrado por ley de acción de masas.

$$E = E^{\circ}_{IO_3^-/I_2} + \frac{0.06}{10} \log \frac{[IO_3^-]^2 [H^+]^{12}}{[I_2]}$$

Observar que el yodato tiene un coeficiente estequiométrico de 2 por lo que su concentración se eleva al cuadrado como ya se mencionó en el ejemplo pasado, por otra parte, del lado del oxidante tenemos hidrógenos positivos (H^+) por lo que se tienen que involucrar en la ecuación de Nernst junto con su coeficiente estequiométrico el cual se eleva a la doce por ley de acción de masas.

$$E = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

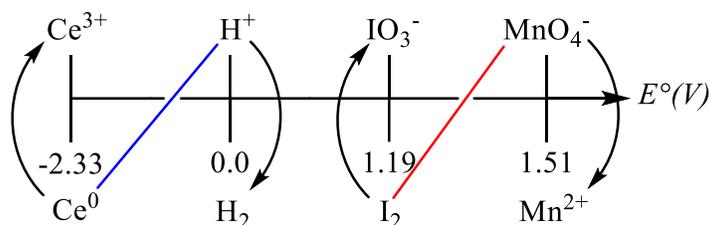
Como ya se mencionó en el ejercicio anterior, tenemos hidrógenos positivos con un coeficiente estequiométrico de 8 por lo cual se coloca la concentración de estos elevado a la 8.

Tenemos pares en los cuales se indica que el par está en medio básico por lo que veremos un ejemplo de cómo quedaría la semirreacción de reducción del hipoclorito (ClO^-) a cloro (Cl_2) y su ecuación de Nernst.



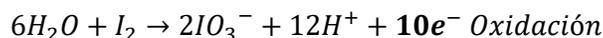
$$E = E^{\circ}_{ClO^-/Cl_2} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[ClO^-]^2}{[Cl_2][OH^-]^4}$$

A continuación, hablaremos de las reacciones espontáneas y no espontáneas que se dan en este equilibrio redox, para ello seguiremos usando la escala que teníamos anteriormente



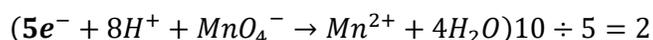
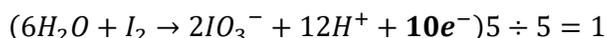
Va a haber una reacción espontánea entre un reductor de un par y el oxidante de otro par, al unirlos con una línea, haya una pendiente positiva. Es el caso del yodo y el permanganato (línea de

color rojo) por lo que habrá que desarrollar la reacción química y balancearla. En la escala se muestra con las líneas auxiliares el producto de esta reacción química espontánea que será el yodato y el manganeso 2+.

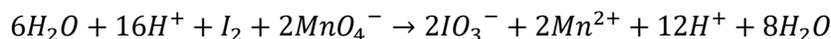


El átomo que está perdiendo electrones es el yodo en la reacción de oxidación y el átomo que está ganando electrones es el manganeso en la reacción de reducción.

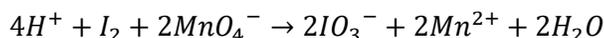
El agente oxidante es el permanganato y el agente reductor es el yodo



Hay que recordar que para balancear las ecuaciones químicas debemos multiplicar ambas reacciones por el número de electrones de la otra ecuación y sacar el máximo común divisor por lo que el resultado de esta reacción quedará de la siguiente manera.

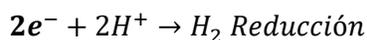
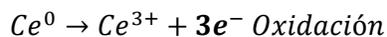


Ahora solo queda simplificar eliminando términos, las aguas y los hidrógenos positivos.

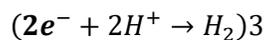
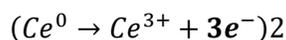


Podemos observar que además de estar balanceados los átomos, las cargas también lo están teniendo 2 cargas positivas en ambos lados de la reacción.

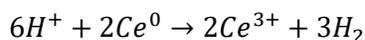
Otro ejemplo de reacción espontánea es aquella que se da entre el Cerio metálico y el hidrógeno positivo ya que la pendiente es positiva. El Hidrógeno positivo se reducirá a hidrógeno molecular y el Cerio metálico a Cerio 3+.



El agente oxidante es el Hidrógeno positivo y el agente reductor es el Cerio metálico. El átomo que pierde electrones es el Cerio y el átomo que gana electrones es el hidrógeno.



En este caso no hay un máximo común divisor por lo que la ecuación queda de la siguiente manera:



A continuación, vamos a calcular el valor numérico de la constante de equilibrio con la siguiente ecuación:

$$\log K = \frac{n_{red}n_{oxd}(E^{\circ}_{red} - E^{\circ}_{oxd})}{0.06}$$

Donde:

K = constante de equilibrio

n_{red} = electrones de la reacción de reducción

n_{oxd} = electrones de la reacción de oxidación

E°_{red} = potencial estándar de la reacción de reducción

E°_{oxd} = potencial estándar de la reacción de oxidación

Vamos a aplicar esta ecuación para la reacción entre el hidrógeno y el Cerio donde los electrones para la reacción de reducción son 2 y los electrones de la reacción de oxidación son 3. El potencial estándar de la reacción de reducción es de 0.0 para el hidrógeno y el potencial estándar de la reacción de oxidación es de -2.33 por lo que el valor de la constante de equilibrio es:

$$\log K = \frac{(2)(3)(0 - (-2.33))}{0.06} = 233$$

$$K = 10^{233}$$

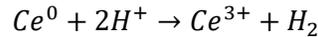
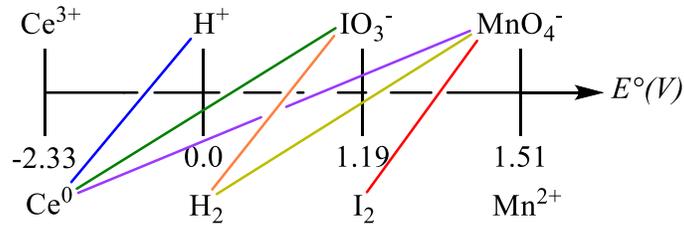
Ahora calcularemos el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre el permanganato y el yodo. Tenemos que tomar en cuenta un dato importante ya que los electrones de la oxidación son 10 y los electrones de la reducción son 5 pero cuando se hizo el balanceo factorizamos por lo que tendremos que dividir la multiplicación de electrones entre 5 ya que el cambio neto de electrones es de 10.

$$\log K = \frac{\frac{(5)(10)}{5}(1.51 - 1.19)}{0.06} = 266.66$$

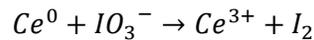
$$K = 10^{266.66}$$

Entre la reacción del yodo con permanganato y la reacción del cerio con hidrógeno, la reacción más espontánea es la reacción del yodo con permanganato ya que el valor de su constante de equilibrio es mayor.

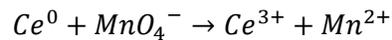
La pregunta por contestar ahora es cuál de todas las reacciones posibles es la más espontánea, por lo que a continuación pondremos todas las reacciones posibles basado en nuestra escala de potenciales y calcularemos su K_{eq} . Hay que recordar que toda reacción espontánea se da entre un reductor y un oxidante tal que al unirlos con una línea de una pendiente positiva.



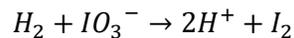
$$\log K = \frac{(2)(3)(0 - (-2.33))}{0.06} = 233$$



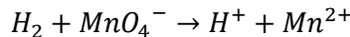
$$\log K = \frac{(10)(3)(1.19 - (-2.33))}{0.06} = 1760$$



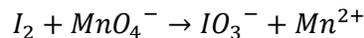
$$\log K = \frac{(5)(3)(1.51 - (-2.33))}{0.06} = 960$$



$$\log K = \frac{(10)(2)}{2} \frac{(1.19 - 0)}{0.06} = 198.33$$



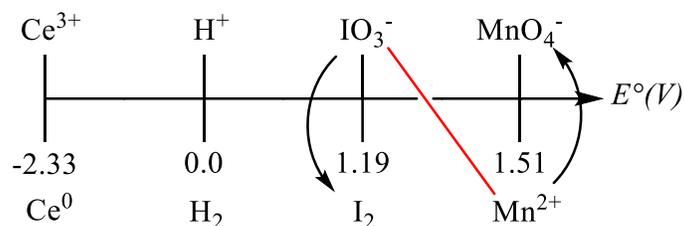
$$\log K = \frac{(5)(2)(1.51 - 0)}{0.06} = 251.67$$



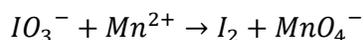
$$\log K = \frac{(5)(10)}{5} \frac{(1.51 - 1.19)}{0.06} = 266.66$$

Las reacciones espontáneas que se pueden dar son 6 en total y aquella que tiene el valor más grande es la que se da entre el Cerio y el yodato. En muchas ocasiones se comenta que la reacción más espontánea se da entre el oxidante más fuerte y el reductor más fuerte pero no siempre es así, depende del intercambio de electrones por lo que tenemos que calcular la constante de equilibrio para saberlo.

Si tenemos una reacción con pendiente negativa tendremos una reacción no espontánea como la que se muestra a continuación:



Podemos escribir la reacción no espontánea entre el manganeso y el yodato.



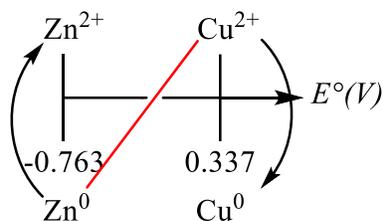
Así mismo podemos calcular su constante de equilibrio.

$$\log K = \frac{(10)(5)}{5} \frac{(1.19 - 1.51)}{0.06} = -266.66$$

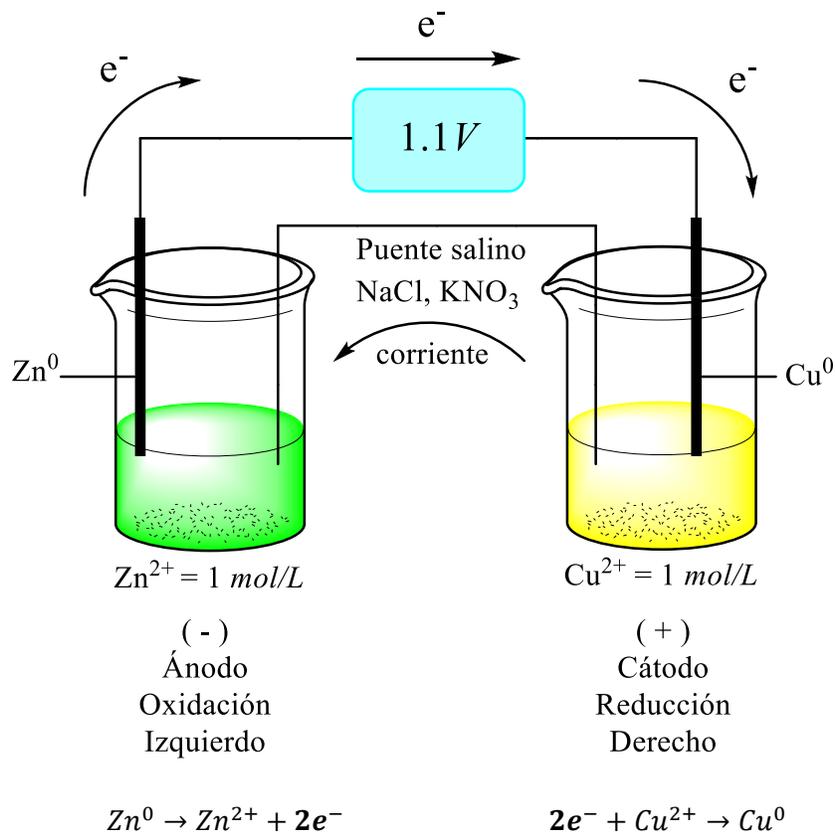
Como acabamos de ver el valor del logaritmo de la constante de equilibrio es el negativo de la reacción espontánea.

Celda galvánica.

Una celda galvánica es una pila que nos da trabajo, como una pila de reloj, una pila de celular, una pila de calculadora, etc. Hay que saber que una celda galvánica se lleva a cabo mediante una reacción espontánea de óxido reducción. Para ello haremos una celda galvánica de zinc y cobre cuyos valores de potenciales estándar son -0.763 V y 0.337 V respectivamente.

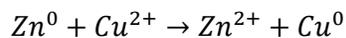


Ahora veremos cómo es que se construye una celda galvánica con una representación gráfica



En un vaso de precipitados tenemos una disolución de zinc $2+$ que podría ser nitrato de zinc o cloruro de zinc los cuales son aniones solubles con concentración de 1 mol/L y una barra de zinc metálico sumergido en esta disolución. Esta parte de la celda es el polo negativo el cual es el ánodo, en él ocurre la oxidación y se encuentra en la parte izquierda. Para tenerlo presente ánodo y oxidación empiezan con vocal al igual que la palabra izquierdo, así es como sabremos de qué lado de la pila se encuentran. En el otro vaso de precipitados tenemos una disolución de cobre $2+$ a una concentración de 1 mol/L junto con una barra de cobre metálico sumergido en esta disolución. Esta segunda parte de la celda es el polo positivo, el cátodo y en él ocurre la reacción de reducción y se encuentra del lado derecho. La nemotecnia es que cátodo y reducción empiezan con consonante al igual que la palabra derecho. Es importante mencionar que la concentración de las disoluciones puede ser cualquier valor, no necesariamente 1 mol/L , pero esto nos va a simplificar algunos cálculos. Ahora bien, estas dos disoluciones están unidas por un puente salino, el cual está hecho con un electrolito fuerte que puede ser cloruro de sodio, nitrato de potasio por ejemplo y además se conectan las disoluciones por medio de cables hacia un voltímetro para darnos un voltaje. Por último, es importante mencionar que el flujo de los electrones va del ánodo al cátodo y el flujo de la corriente eléctrica va del cátodo al ánodo.

Un dato más que podemos conocer es la reacción de la pila



Hay que recordar que para tener este balanceo se multiplican ambas reacciones por 2 ya que en ambas se intercambian 2 electrones y se factoriza por 2 por lo que la reacción iónica balanceada queda como se mostró anteriormente.

El valor de la constante de equilibrio de la pila es:

$$\log K = \frac{\frac{(2)(2)}{2} (0.337 - (-0.763))}{0.06} = 36.67$$

$$K = 10^{36.67}$$

Por último, vamos a calcular la *FEM* (Fuerza electromotriz) con la siguiente ecuación:

$$FEM = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Recordemos que el potencial se calcula con la ecuación de Nernst. El potencial del cátodo es donde ocurre la reducción y le corresponde al par del cobre por lo que quedará de la siguiente forma.

$$E_{\text{cátodo}} = 0.337 + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{1} = 0.337 \text{ V}$$

El valor de potencial estándar es 0.337, el número de electrones intercambiados en su semirreacción es de 2, la concentración del oxidante es de 1 mol/L y la concentración del reductor es 1 ya que es un metal. El logaritmo de 1 es igual a 0 por lo que el valor del potencial del cátodo es igual al potencial estándar del cobre

$$E_{\text{ánodo}} = -0.763 + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{1} = -0.763 \text{ V}$$

El potencial estándar de la reacción de oxidación es -0.763, el número de electrones intercambiados en la semirreacción es de 2, la concentración del oxidante es 1 mol/L y la concentración del reductor es 1 ya que es zinc metálico, es decir, un sólido. De nueva cuenta el valor del logaritmo de 1 es 0 por lo que el valor del potencial del ánodo es igual al potencial estándar del zinc.

Por último, hacemos la resta de ambos valores de potencial

$$FEM = 0.337 - (-0.763) = 1.1 \text{ V}$$

Referencias

- Gaffney, J. S., & Marley, N. A. (2018). *Oxidation-Reduction Reactions and Electrochemistry*. General Chemistry for Engineers. (pp. 319-334). Elsevier.
- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). *Electroquímica. Química La Ciencia Central* (pp. 852-875) (14a. ed.). Pearson.

- Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). Reacciones en disolución acuosa. *Química La Ciencia Central* (pp. 137-143) (14a. ed.). Pearson.
- Petrucci, R. (2017). Electroquímica. *Química general* (pp. 865-883) (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). Electroquímica. *Química* (pp. 816-832) (12a. ed.). McGraw-Hill Interamericana.

Conclusiones

- Se elaboró un documento que explica los conceptos y resuelve ejercicios de las cinco unidades contenidas en el temario de la asignatura 1211 Química General II.
- Se explicaron los conceptos más importantes de la Unidad 1 Estequiometría en Reacciones Completas.
- Se explicaron y resolvieron ejercicios de la Unidad 1 Estequiometría en Reacciones Completas.
- Se explicaron los conceptos más importantes de la Unidad 2 Equilibrio Químico.
- Se explicaron y resolvieron ejercicios de la Unidad 2 Equilibrio Químico.
- Se explicaron los conceptos más importantes de la Unidad 3 Equilibrio Ácido Base en Disolución Acuosa.
- Se explicaron y resolvieron ejercicios de la Unidad 3 Equilibrio Ácido Base en Disolución Acuosa.
- Se explicaron los conceptos más importantes de la Unidad 4 Solubilidad y Precipitación.
- Se explicaron y resolvieron ejercicios de la Unidad 4 Solubilidad y Precipitación.
- Se explicaron los conceptos más importantes de la Unidad 5 Óxido Reducción.
- Se explicaron y resolvieron ejercicios de la Unidad 5 Óxido Reducción.

Bibliografía General

1. Gaffney, J. S., & Marley, N. A. (2018). *General Chemistry for Engineers*. Elsevier.
2. Petrucci, R. (2017) *Química general* (11th ed.). Pearson Hispanoamérica.
3. Chang, R., & Goldsby, K. A. (2017). *Química (12a. ed.)*. McGraw-Hill Interamericana.
4. Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Murphy, C. J.; Bursten, E. B.; Woodward, P. M. (2021). *Química La Ciencia Central (14a. ed.)*. Pearson: México.

Apéndice

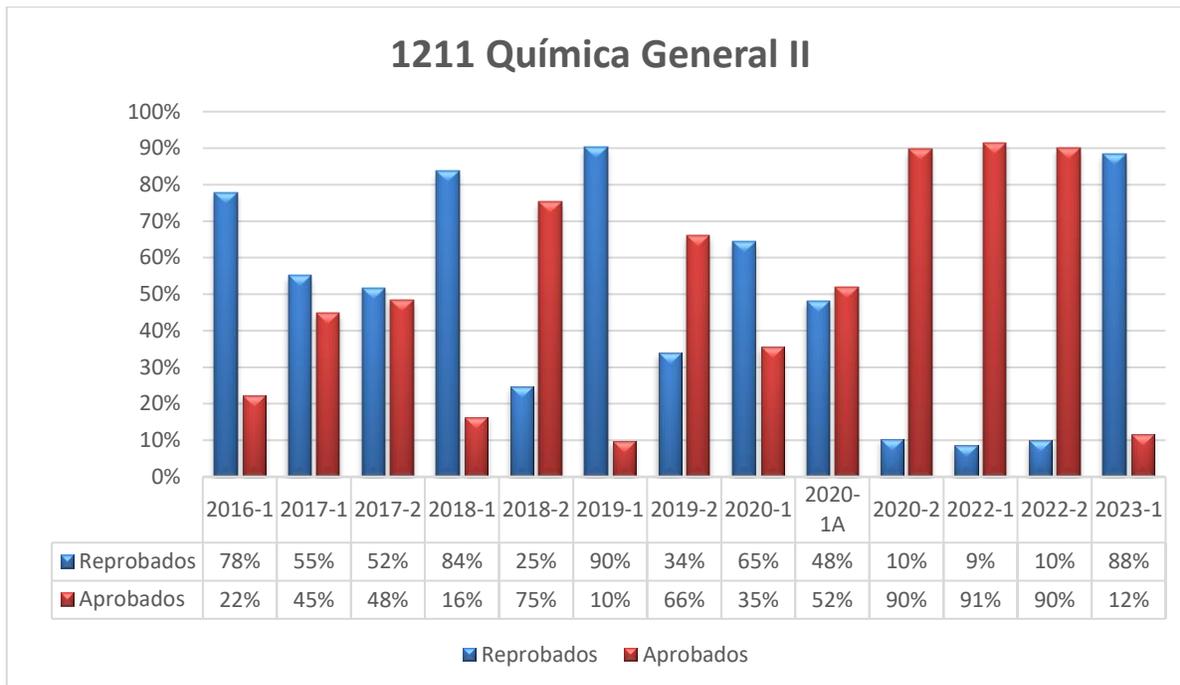


Gráfico 4. Porcentaje de aprobación y reprobación para semestres desde 2016-1 hasta 2023-1. Grupos del Profesor Mario Alfredo García Carrillo.

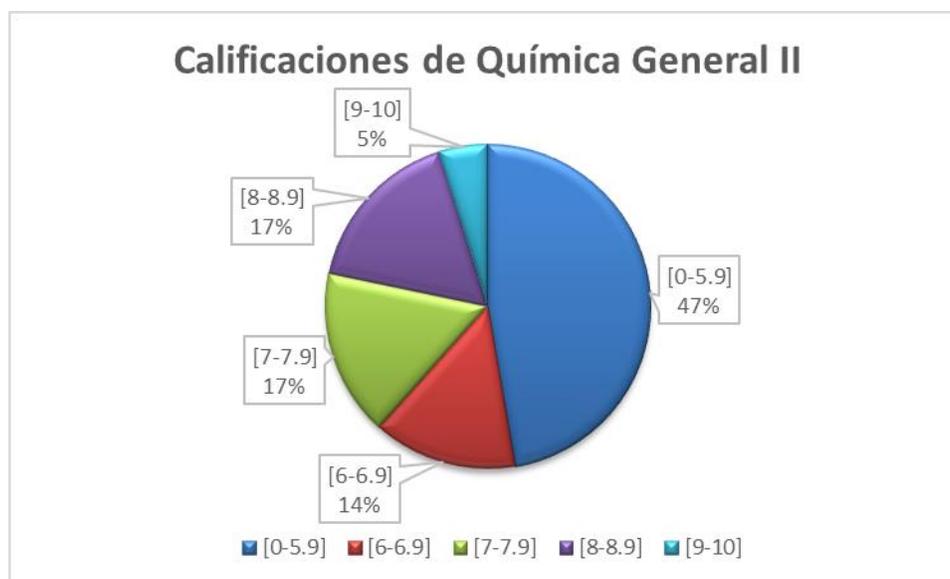


Gráfico 5. Calificaciones para semestres desde 2016-1 hasta 2023-1. Grupos del Profesor Mario Alfredo García Carrillo.